



Variabilité de la distribution verticale de l'ozone et des aérosols troposphériques en région méditerranéenne: processus de transport et impacts radiatifs.

Christoforos Tsamalis

► To cite this version:

Christoforos Tsamalis. Variabilité de la distribution verticale de l'ozone et des aérosols troposphériques en région méditerranéenne: processus de transport et impacts radiatifs.. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . tel-00528796

HAL Id: tel-00528796

<https://theses.hal.science/tel-00528796>

Submitted on 22 Oct 2010

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.

THÈSE de DOCTORAT
de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France

Spécialité : Physico-chimie de l'atmosphère

Présentée par

CHRISTOFOROS TSAMALIS ¹

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Variabilité de la distribution verticale
de l'ozone et des aérosols troposphériques
en région méditerranéenne :
processus de transport et impacts radiatifs**

soutenue le 28 septembre 2009, devant le jury composé de :

M. Michel CABANE	Université Pierre et Marie Curie	Président
M. Didier TANRÉ	Laboratoire d'Optique Atmosphérique	Rapporteur
Mme Céline MARI	Laboratoire d'Aérologie	Rapporteur
M. François RAVETTA	Université Pierre et Marie Curie	Directeur de thèse

¹LATMOS, IPSL, 4, place Jussieu, boîte 102, 75252 Paris Cedex 05, France, tsamalis@latmos.ipsl.fr.

**Tiens ton esprit en enfer,
et ne désespère pas**
Saint Silouane l'Athonite
(1866-1938)

Κράτει τον νουν σου εις τον Άδην
και μη απελπίζου
Άγιος Σιλουανός ο Αθωνίτης
(1866-1938)

Remerciements

Je souhaite profiter de ces quelques lignes pour adresser des remerciements particuliers à tous les gens qui ont contribué, de près ou de loin, au travail réalisé lors de ma thèse. Je voudrais tout d'abord remercier chaleureusement mon directeur de thèse François Ravetta qui m'a accompagné dans ce travail, et pour m'avoir soutenu spécialement pendant la dernière année. Aussi, je voudrais remercier Gérard Ancellet, qui a co-encadré mes travaux de thèse et qui m'a intégré dans son équipe transport, aérosol, chimie de la troposphère du LATMOS (ex-Service d'Aéronomie). Egaleme nt, je voudrais remercier Alexandros Papayannis de l'Ecole Polytechnique d'Athènes, qui a guidé mes premiers pas vers la recherche en sciences de l'atmosphère.

Mes remerciements vont aussi à A. Hauchecorne et puis D. Hauser qui m'ont accueilli dans leur laboratoire, ainsi qu'aux membres de mon jury de thèse : D. Tanré et C. Mari, mes rapporteurs pour leur patience et leur compréhension, et M. Cabane le président. Je voudrais également remercier F. Gheusi et V. Gros, qui faisaient partie de mon comité de thèse.

Un grand merci à toutes les personnes du laboratoire. Je voudrais en particulier citer les membres de mon équipe : C. Granier, K. Law, J. Lefrere et J. Pelon. L'assistance de P. Weill, O. Thauvin, J. Lefrere et A. Bazureau a aussi été d'un grand secours pour mener à bien mes activités de modélisation. Sans oublier tous mes collègues et amis du SA : Andréa, Anne, Antoine, Aude, Audrey, Augustin, Christophe, Christine, Claire, Cyndie, Damien, Diana, Elsa, Elsa, Idir, José, Julien, Juliette, Manos, Marion, Matthieu, Maya, Raphaël, Rémi, Sébastien, Solène (en espérant que je n'ai pas oublié quelqu'un).

Merci à toute l'équipe Pic 2005 du Laboratoire d'Aérodynamique (Toulouse et Lannemezan) et du Laboratoire de Physique Chimie Atmosphérique (Dunkerque) et surtout : Amandine, Augustin, Céline, François et Hervé. Je voudrais remercier également J. Fischer et son groupe (FUB-Berlin) pour l'accueil chaleureux dans son laboratoire.

Ce travail a été financé par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, mais aussi partiellement par l'institution Eugenidion et A.G. Leventis.

Pour finir, je voulais saluer particulièrement le soutien quotidien de mon épouse Christina, de mes parents Giorgos et Soula, de mon frère Thanasis, de mon père spirituel Markellos et des autres membres de ma famille. Merci également à mes amis grecs ici à Paris, spécialement à Mme Kyveli Vernier-Tsigara qui avait la gentillesse de corriger la plupart de mes fautes d'orthographe, à Acharnes (ma ville natale) ou ailleurs.

Table des matières

Résumé	7
Abstract	9
Introduction générale	11
1 Contexte scientifique	15
1.1 L’ozone troposphérique	15
1.1.1 Introduction	15
1.1.2 Bilan de l’ozone troposphérique	18
1.1.3 Chimie de l’ozone troposphérique	20
1.1.4 Transport d’ozone dans la troposphère	22
1.2 Les aérosols	25
1.2.1 Classification des aérosols-Caractéristiques physicochimiques	25
1.2.2 Les propriétés optiques	30
1.2.3 Les effets des aérosols sur le climat	33
1.3 La Méditerranée	36
1.3.1 Processus de transport en région méditerranéenne	38
1.3.2 L’ozone et les aérosols en Méditerranée	41
2 Objectifs et méthodologie	47
2.1 Problématique	47
2.2 Questions scientifiques et méthodologie	49
2.2.1 Variabilité d’ozone en Méditerranée orientale	50
2.2.2 Variabilité d’ozone à un site d’haute altitude	51
2.2.3 Impact radiatif d’aérosols en Méditerranée	53
2.3 Analyse des observations et modélisation	54
2.3.1 Observation des processus de mésoéchelle : le lidar ALTO	54
2.3.2 Modélisation du transport à longue distance : FLEXPART	56
2.3.3 Modélisation de la chimie troposphérique	58
2.3.4 Modélisation radiative des aérosols : <i>MOMO</i>	60
3 Ozone, aérosols et processus de transport en Méditerranée orientale	63
3.1 Présentation générale	63
3.2 Article	66

3.2.1	Abstract	66
3.2.2	Introduction	66
3.2.3	Experimental strategy and modeling tools	68
3.2.4	The STAAARTE '96 Helen Campaign (September 19-26, 1996)	69
3.2.5	Discussion	79
3.2.6	Conclusions	81
4	Brises orographiques et ozone d'un site d'altitude	83
4.1	Introduction	83
4.2	Typologie des brises orographiques	87
4.3	Article 1	92
4.3.1	Abstract	92
4.3.2	Introduction	93
4.3.3	Scientific background and objectives of Pic 2005	93
4.3.4	Experimental strategy	96
4.3.5	Ozone variability observed during Pic 2005	104
4.3.6	Representativity of the Pic du Midi observatory	113
4.3.7	Conclusions and research axes	115
4.4	Article 2	117
4.4.1	Abstract	117
4.4.2	Introduction	117
4.4.3	The June 17 case study	119
4.4.4	Ozone observations	123
4.4.5	Box modelling of the inverse cycle	126
4.4.6	Conclusions and perspectives	132
4.5	Conclusions et perspectives	133
5	Radiative impact of biomass burning plumes in the Mediterranean	135
5.1	Introduction	135
5.2	Aerosol layers from boreal fires during the campaign ITOP 2004	141
5.2.1	Data set	141
5.2.2	Sensitivity studies	145
5.2.3	Radiative impact of the biomass burning aerosol layers	153
5.2.4	Perspectives	155
5.3	Greek fires during the last days of august 2007	157
5.3.1	Introduction	157
5.3.2	Observations and modelling	158
5.3.3	Discussion	162
5.4	Conclusions and perspectives	163
	Conclusion générale	165
A	Quelques notions basiques du lidar	169
	Bibliographie	172

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, je me suis intéressé à la variabilité de l’ozone et des aérosols troposphériques en région méditerranéenne, plus précisément aux processus de transport qui pilotent cette variabilité et aux impacts radiatifs des aérosols des feux de biomasse. L’analyse de la campagne STAAARTE *Hellen* 96, première campagne aéroportée en Grèce, a permis d’établir que la variabilité de l’ozone dans cette région est pilotée en premier lieu par le transport à longue distance (Europe occidentale, Afrique du nord et haute troposphère), puis modulée par les émissions locales. Ensuite, l’analyse de la campagne Pic 2005, effectuée dans les Pyrénées françaises, a permis de discuter la représentativité de l’ozone au niveau de la station d’haute altitude du Pic du Midi, plus précisément d’estimer l’influence exercée par l’apport de masses d’air issues de la couche limite rurale par les brises orographiques estivales qui se développent dans la journée. A l’échelle de quelques heures, on observe souvent en été des écarts de l’ordre de 10 ppb entre l’ozone mesuré au Pic du Midi et la troposphère libre, écarts qui s’expliquent par le transport depuis la couche limite et le mélange de ces masses d’air avec la troposphère libre. La mesure en altitude au niveau du Pic du Midi est alors influencée à hauteur de 20 à 50% par la couche limite. Enfin, on a cherché à estimer l’impact radiatif des couches d’aérosols des feux de biomasse en utilisant d’une part les mesures d’une campagne d’étude du transport intercontinental de la pollution (ITOP 2004), d’autre part les observations successives effectuées par CALIPSO des incendies au sud de la Grèce en août 2007.

Mots-clés : ozone, aérosols, lidar, Méditerranée, feux de biomasse, transport à longue distance, brises orographiques anabatiques, effet radiatif direct.

Abstract

This thesis deals with the vertical variability of tropospheric ozone and aerosols in the Mediterranean region, more precisely on the transport processes that govern this variability and the radiative impacts of biomass burning aerosols. The analysis of STAAARTE *Hellen* 96 campaign, first airborne campaign above Greece, permitted to understand that the ozone variability in the area is governed mainly by long range transport (western Europe, northern Africa, upper troposphere) and secondly by local emissions. Afterwards, the analysis of Pic 2005 campaign, realised on French Pyrenean, permitted to discuss the representativity of ozone at the level of Pic du Midi high altitude station and more precisely to estimate the influence of air masses originating from the rural boundary layer and arriving at Pic du Midi due to summer mountain breezes. On the timescale of some hours, we usually observe a difference of about 10 ppb between the ozone's measurements at Pic du Midi and the free troposphere during summer, which can be explained by transport from the boundary layer and the mixing of these air masses with free troposphere during their vertical displacement. This leads to an influence of the Pic du Midi measurements from the boundary layer by about 20-50%. Lastly, we estimated the radiative impact of biomass burning aerosols layers using either the measurements of a campaign for the study of international pollution transport (ITOP 2004) or the successive observations realised by CALIPSO of the fires at the south Greece on August 2007.

Keywords : ozone, aerosols, lidar, Mediterranean Sea, biomass burning, long range transport, upslope mountain breezes, direct radiative effect.

Introduction générale

Par sa nature l'homme est porté à se poser des questions sur l'environnement qui l'entoure. Cette curiosité l'a conduit à l'exploration des lois qui gouvernent le monde en général et plus spécifiquement l'atmosphère de notre planète. Simultanément, l'humanité a réalisé de vrais progrès en vue d'améliorer les conditions de la vie quotidienne. Malheureusement, avec le progrès technologique est aussi arrivée la pollution de la Terre. Le résultat majeur de la pollution de l'environnement au niveau global est le changement du climat et au niveau local, en ce qui concerne l'atmosphère, la dégradation de la qualité de l'air. Dans le cadre de ce travail on va essayer de mieux comprendre quelques processus atmosphériques, qui souvent interagissent entre eux et modifient les caractéristiques de l'atmosphère comme la concentration des différents constituants, la stratification ou l'équilibre radiative. Le centre de notre étude sera le bassin méditerranéen.

Le bassin méditerranéen est une région particulière de la Terre, avec un climat qui est chaud et sec pendant l'été et modéré et humide pendant l'hiver. Il est constitué par une mer quasi-fermée entourée d'une orographie complexe et le désert Sahara au sud. Les hommes ont distingué cette région et ils se sont installés il y a des millénaires, étant donné que certaines des plus grandes civilisations du monde (e.g. Egyptien, Grec, Romain, Byzantin) s'y sont développées. Le contraste mer-terre, mais également les régions montagneuses autour d'elle favorisent le développement des brises. Cette région de l'atmosphère constitue aussi un carrefour où les émissions polluées rencontrent les émissions naturelles (Lelieveld et al., 2002). A cause de conditions sans nuages et l'ensoleillement intense pendant la période estivale, le bassin méditerranéen est particulièrement sensible à la pollution atmosphérique. Ses niveaux d'ozone pendant l'été sont élevés dans toute la troposphère méditerranéenne, un événement qui contribue au forçage radiatif du climat. En plus, le forçage radiatif des aérosols en Méditerranée est parmi les plus élevés dans le monde pendant la période estivale (Haywood and Boucher, 2000).

L'ozone et les aérosols jouent un rôle important dans le système climatique, mais également dans la qualité de l'air. Pour ces raisons on va principalement étudier ces deux constituants atmosphériques. Malgré les études qui sont effectuées jusqu'à nos jours, leur influence sur le changement climatique n'est pas encore très bien définie et le niveau de la compréhension scientifique reste encore moyen pour l'ozone ou, même pire, insuffisant pour les aérosols (IPCC, 2007).

L'importance climatique de l'ozone est basée sur le fait qu'il constitue le troisième plus important gaz à effet de serre après le dioxyde du carbone et le méthane (attention on parle de forçage additionnel, sinon la vapeur d'eau est le premier gaz à effet de serre), car sa concentration troposphérique qui a été augmentée depuis la fin du dix-

neuvième siècle (Volz and Kley, 1988; Marenco et al., 1994; Chalita et al., 1996). L’ozone est aussi un oxydant très réactif dans la troposphère. Ses sources sont le transport depuis la stratosphère, la production photochimique in situ et l’export depuis la couche limite, étant donné que ses puits sont la destruction chimique in situ et la déposition au sol. Sa distribution n’est pas homogène dans la troposphère et elle présente une variabilité considérable. Malgré l’importance de l’échange entre la stratosphère et la troposphère, l’ozone troposphérique est piloté par la production photochimique dans les régions radiativement et chimiquement actives (Lelieveld and Dentener, 2000), comme la région méditerranéenne. On trouve des gradients d’ozone au niveau continental, comme par exemple en Europe dans la direction nord-ouest vers sud-est avec des concentrations élevées à la dernière région (Scheel et al., 1997). Aussi, sa distribution verticale présente une variabilité importante avec l’existence des couches quasi-horizontales, qui ont une épaisseur de l’ordre de 1 km et elles se trouvent surtout entre 5 et 7 km (Newell et al., 1999). Colette and Ancellet (2005) ont montré que ces couches sont principalement des masses d’air troposphériques âgées, qui sont advectées par le transport à longue distance. Ces remarques soulignent l’hétérogénéité des impacts d’ozone dans les différentes régions du monde et montrent l’importance de comprendre la variabilité du champ d’ozone, ainsi que les processus qui pilotent cette variabilité.

De l’autre côté, les aérosols influencent également la photochimie de l’atmosphère en modifiant la fréquence de photolyse des oxydants troposphériques (Martin et al., 2003), comme l’ozone, ou en participant aux réactions hétérogènes (Andreae and Crutzen, 1997). Cependant, leur impact majeur se trouve dans la modification du bilan radiatif de l’atmosphère et dans leur impact au cycle hydrologique (Kaufman et al., 2002). En vérité, les aérosols jouent un rôle crucial au niveau du changement climatique, car généralement ils provoquent un refroidissement de l’atmosphère par la réflexion du rayonnement solaire, qui est comparable au réchauffement induit par le dioxyde du carbone, tandis qu’ils modifient les caractéristiques des nuages en plusieurs façons. Cependant, il y a les aérosols carbone-suie qui absorbent ce rayonnement et comme résultat ils réchauffent l’atmosphère (Stier et al., 2007). Les aérosols carbone-suie proviennent par la combustion des carburants fossiles de biomasse ou par les feux des forêts et ils constituent la deuxième contribution la plus importante au réchauffement climatique après le dioxyde du carbone (Ramanathan and Carmichael, 2008). Les aérosols feux de biomasse sont émis principalement en Afrique subsaharienne et en Amérique latine pendant la période sèche, étant donné que les forêts boréales constituent une source non négligeable de ces aérosols. Comme résultat, la majorité des études ont été réalisées aux régions susmentionnées. Par contre au niveau du bassin méditerranéen les études sur les aérosols feux de biomasse restent vraiment limitées.

Dans ce contexte général de l’étude des impacts de l’ozone et d’aérosols sur la qualité de l’air et le climat et de la variabilité de leurs distributions qui dépendent également des processus de transport, ce travail vise à répondre aux questions suivantes :

- Quels sont les processus qui influencent la variabilité verticale d’ozone et d’aérosols dans la basse troposphère de la Méditerranée orientale ?
- Jusqu’à quel point les mesures d’ozone au Pic du Midi sont-elles représentatives de la troposphère libre ?

- Quel est l'impact radiatif des aérosols feux de biomasse dans la troposphère en Méditerranée ?

Pour répondre à ces questions, nous procéderons comme suit. Au premier chapitre, nous présenterons le contexte scientifique de l'ozone, des aérosols et de la région méditerranéenne. Au deuxième chapitre, nous expliquerons la problématique de la thèse, puis nous formulerons les questions scientifiques et la méthodologie que nous allons utiliser pour y répondre. Nous décrirons enfin brièvement les outils qui seront utilisés. Ces sont le lidar ALTO, qui est l'instrument principal de ce travail, et les modèles numériques : FLEX-PART (modèle lagrangien de dispersion des particules), CTTYCAT (modèle lagrangien de chimie, zéro dimensionnel), CHIMERE (modèle eulérien de chimie-transport) et *MOMO* (modèle de transfert radiatif du rayonnement solaire dans l'atmosphère).

Le troisième chapitre se focalise sur la campagne grecque STAAARTE *Hellen* 96. L'objectif principal de ce chapitre est de documenter la variabilité de l'ozone surtout et des aérosols dans cette région, puis de l'interpréter.

Le chapitre quatre s'intéresse aux brises orographiques et à leur influence sur les mesures d'ozone dans un site d'altitude en analysant les résultats de la campagne Pic 2005. L'objectif de cette campagne est d'examiner jusqu'à quel point la station d'altitude du Pic du Midi échantillonne la troposphère libre et quelle est l'influence de la plaine en ce qui concerne les mesures d'ozone. L'intérêt de cette station réside dans l'existence des mesures d'ozone depuis la fin de dix-neuvième siècle qui révèle une augmentation d'ozone exponentiel depuis cette période.

Ensuite, au cinquième chapitre nous passons de l'ozone à l'étude des aérosols en nous concentrant sur les aérosols injectés par les feux de forêts. Pour cette raison on va utiliser les résultats de la campagne ITOP 2004, qui a été réalisée pour caractériser le transport intercontinental entre l'Amérique du Nord et l'Europe, et les incendies de l'année 2007 qui avaient lieu en Grèce. En détectant les couches d'aérosols provoquées par les feux de biomasse, avec les lidar ALTO (ITOP 2004) et CALIPSO (Grèce 2007), on utilise le code numérique *MOMO* pour estimer leur forçage radiatif au sommet de l'atmosphère et au sol, ainsi que le taux de chauffage induit par ces couches.

Finalement, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette thèse et trace des perspectives, ce travail s'inscrivant dans le cadre des études préparatoires pour le futur Chantier Méditerranée.

Chapitre 1

Contexte scientifique

L'objectif de ce chapitre est d'offrir quelques informations générales sur les trois sujets que nous abordons dans ce travail, c'est-à-dire l'ozone troposphérique, les aérosols et la Méditerranée. Pour cette raison la présentation de chaque sujet ne sera pas complète mais plutôt brève, car ces sujets sont analysés exhaustivement dans plusieurs livres signalés dans la bibliographie (e.g. Warneck, 1999; Liou, 2002; Bolle, 2003; Delmas et al., 2005; Seinfeld and Pandis, 2006; Mellouki and Ravishankara, 2007). Par contre, on insistera sur les éléments nécessaires à la compréhension de ce travail dont on précisera l'intérêt.

1.1 L'ozone troposphérique

L'ozone (O_3) est un gaz réactif et oxydant qui est produit naturellement en traces dans l'atmosphère de la Terre. Il est découvert par C.F. Schonbein au milieu du dix-neuvième siècle. Le nom de ce constituant atmosphérique renvoie à son odeur particulière (le mot grec qui signifie sentir mauvais est οζώ). Vers la fin du dix-neuvième siècle, les études spectroscopiques ont indiqué que l'ozone est plus abondant dans la haute atmosphère qu'au sol. Les 50 dernières années tandis que la chimie d'ozone s'est approfondie et qu'il est devenu évident que les émissions des espèces anthropogéniques pouvaient détruire les niveaux naturels d'ozone stratosphérique. A la même période, ironiquement, on a réalisé que les émissions anthropogéniques pouvaient augmenter l'ozone troposphérique. Alors que l'ozone stratosphérique est essentiel pour protéger la vie des radiations solaires ultraviolettes, l'ozone près du sol, à des concentrations élevées, peut conduire à des problèmes respiratoires et diminuer le développement des plantes. Nous nous intéresserons à l'ozone troposphérique en examinant les processus qui pilotent la variabilité de sa distribution verticale.

1.1.1 Introduction

La grande majorité de l'ozone atmosphérique (presque 90%) est situé dans la stratosphère où il joue un rôle crucial en absorbant la radiation ultraviolette qui est émise par le soleil. L'absorption principale dans l'UV est effectuée par l'ozone à la bande de

Hartley entre les longueurs d'onde de 200 et 310 nm. L'absorption par la couche d'ozone, dans la stratosphère, est suffisamment efficace pour filtrer totalement le rayonnement solaire de $\lambda < 290$ nm. Cette radiation est nocive pour les cellules des animaux et des plantes. Seul le rayonnement de $\lambda > 290$ nm pénètre effectivement dans la troposphère (Delmas et al., 2005). A 310 nm, la bande de Hartley raccorde avec les bandes de Huggins jusqu'à 410 nm. L'absorption dans ce domaine de longueurs d'onde est nettement plus faible que pour la bande de Hartley. Toutefois, elle joue un rôle déterminant dans la chimie de la troposphère en provoquant la photodissociation de l'ozone. L'ozone absorbe aussi dans le visible à la bande de Chappuis aux longueurs d'onde de 400 jusqu'à 850 nm, laquelle est importante aux altitudes en dessous de 25 km. Les bandes de Hartley et Chappuis sont continues, par contre les bandes de Huggins contiennent des lignes de spectre linéaire. La bande de Chappuis est plus faible par rapport aux bandes de Hartley et Huggins, mais son importance est soulignée par le recouvrement avec la pointe du spectre solaire aux courtes longueurs d'onde, lequel mène à la photodissociation rapide de l'ozone pendant la journée, même à la surface (Salby, 1996).

En faisant la comparaison avec la stratosphère, les concentrations naturelles dans la troposphère sont petites, d'habitude quelques dizaines de ppb, versus le rapport de mélange maximal stratosphérique qui est de l'ordre de 10000 ppb (10 ppm). Comme même, un pourcentage important de l'ozone naturel se trouve dans la troposphère, presque le 10-15% de l'ozone atmosphérique total (Seinfeld and Pandis, 2006). Tandis que l'ozone stratosphérique diminue, l'ozone troposphérique augmente. Les preuves de cette augmentation sont basées aux niveaux d'ozone troposphérique en Europe au deuxième moitié du dix-neuvième et au début du vingtième siècle. Les mesures d'ozone qui sont effectuées à Paris (au parc de Montsouris) entre 1876 et 1910 (Volz and Kley, 1988) et à la station du Pic du Midi (aux Pyrénées, au sud de la France), presque la même période (Marenco et al., 1994), ont démontré que le rapport de mélange d'ozone était de l'ordre de 10 ppb à la fin du dix-neuvième siècle. Par contre aujourd'hui, les valeurs moyennes d'ozone aux régions les moins polluées d'Europe et plus généralement du monde sont plutôt entre 20 et 45 ppb (Oltmans and Levy II, 1994). Dans le même article, les auteurs ont calculé un accroissement d'ozone annuel de l'ordre de 1.7% pendant l'été pour la station de Barrow en Alaska. Cependant, l'augmentation d'ozone n'est pas constante parmi les différentes régions du monde, et même dans quelques sites on observe une diminution, étant donné qu'il y a aussi une variation saisonnière. Dans la troposphère libre, Logan (1994) mentionne une tendance d'accroissement d'environ 2% par an au dessus de l'Europe, une tendance plus petite de 1% par an aux côtes est d'Etats-Unis pendant l'été et encore plus petite tendance au Japon (en basse troposphère), tandis qu'au Canada elle ne trouve pas une tendance d'augmentation. Pourtant, on doit noter qu'après 1980, l'accroissement d'ozone troposphérique a été diminué ou anéanti en Amérique du nord et en Europe, la où avant on avait rencontré la plus grande augmentation, grâce aux contrôles de la pollution appliqués à ces continents (Ancellet and Beekmann, 1997; Oltmans et al., 1998). De l'autre côté, le dernier rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC, en anglais IPCC) mentionne que dans quelques régions du monde l'ozone troposphérique continue à augmenter (IPCC, 2007).

Indépendamment de la stabilisation de l'ozone troposphérique pendant les dernières

décennies, les niveaux actuels sont suffisants (quelque fois avec une production supplémentaire) pour provoquer des problèmes à la santé humaine et à la végétation. L'ozone a un effet nocif sur la santé humaine, parce qu'il produit une forte irritation des yeux et du système respiratoire. Une exposition à de fortes concentrations d'ozone conduit à des sensations de soufflé coupé et de toux, de fortes douleurs dans le torse lors d'inspirations profondes et à une aggravation de l'asthme et des bronchites chroniques. Un exemple de l'impact de concentrations élevées d'ozone à la santé humaine est la canicule d'août 2003, pendant laquelle des milliers des personnes sont mortes en Europe (Cristofanelli et al., 2007). Korrick et al. (1998) ont montré que même sous des conditions normales (concentrations d'ozone moins de 75 ppb) l'exposition à l'ozone ambiant pour plusieurs heures en réalisant d'une exercice physique diminue les capacités du système respiratoire, avec des impacts plus importants pour les personnes asthmatiques. De l'autre côté, quelques types des plantes sont encore plus sensibles à la concentration d'ozone parce qu'elles changent la couleur de leur feuillage (elle devient marron) même à partir de 30 ppb (Orendovici et al., 2003). Pourtant, le seuil pour la majorité des plantes semble d'être la concentration de 60 ppb. Le symptôme le plus courant de l'exposition à l'ozone est l'apparition des taches aux feuilles des plantes. La gravité des symptômes augmente avec le temps d'exposition et la concentration d'ozone (Sanz and Millan, 1998; Smith et al., 2003). L'Union Européenne pour préserver la santé humaine et protéger la végétation par l'ozone a adopté la directive 2002/3/EC. D'après la directive, le seuil d'information des populations est fixé à $180 \mu g/m^3$ (en moyenne sur une heure) et le seuil d'alerte à $240 \mu g/m^3$ ($2 \mu g/m^3 \approx 1 ppb$). Dans tous les cas, la moyenne sur 8 heures ne devrait pas dépasser $120 \mu g/m^3$ plus de 25 jours par an. Aussi, le taux d'exposition à l'ozone de la végétation ne doit pas être supérieur à $18000 \mu g/m^3 h$ entre mai et juillet (EU, 2002).

Un autre impact de l'ozone troposphérique est sa contribution au changement climatique, car il constitue le troisième plus important gaz à effet de serre (Fig. 1.1). L'ozone n'absorbe pas seulement la radiance solaire, comme on a vu précédemment, mais aussi la radiation tellurique. Le forçage radiatif de l'ozone troposphérique moyen à l'échelle du globe est $0.35 Wm^{-2}$, avec un intervalle d'incertitude de 0.25 à $0.65 Wm^{-2}$, tandis que le niveau de compréhension scientifique sur ses impacts au climat reste encore moyen (IPCC, 2007). Son forçage radiatif n'est pas homogène ni parmi les différentes régions de la terre ni pendant l'année, mais il présente un maximum au hémisphère nord plutôt pendant l'été (Chalita et al., 1996). Plus précisément, l'ozone troposphérique provoque un chauffage supplémentaire ($> 0.5^\circ C$) aux régions continentales polluées de l'hémisphérique nord pendant l'été, vu qu'il produit des résultats similaires en Arctique durant toute l'année (Shindell et al., 2006).

Pour des raisons susmentionnées, on voit qu'il est important d'étudier l'ozone troposphérique et dans le cadre de ce travail on va focaliser plutôt sur sa variabilité verticale et les facteurs qui la déterminent. Ensuite, on va présenter quelques éléments sur le bilan d'ozone troposphérique et subséquemment le rôle de la chimie et des processus de transport à la modulation de son champ.

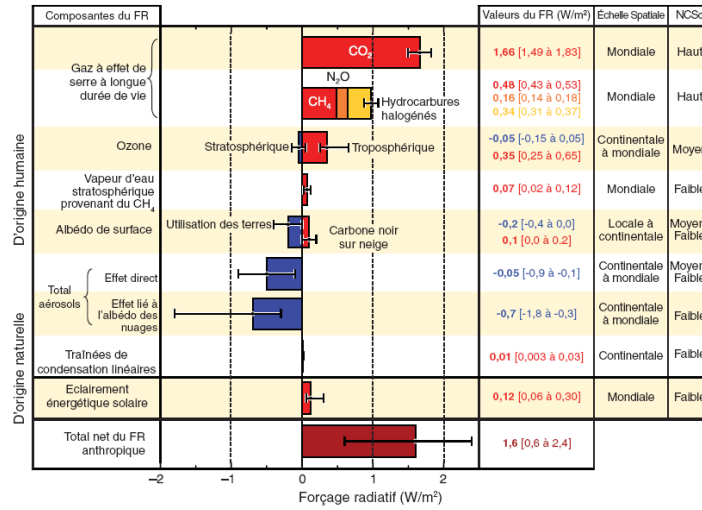


FIG. 1.1 – Forçage radiatif moyen à l'échelle du globe (FR) en 2005 (valeurs les plus probables et intervalles d'incertitude de 5 à 95 %) par rapport à 1750 pour les agents et mécanismes importants, ainsi que l'étendue géographique type (échelle spatiale) du forçage et le niveau de compréhension scientifique (NCS). D'après IPCC (2007).

1.1.2 Bilan de l'ozone troposphérique

Pour calculer le bilan de l'ozone dans un volume donné on peut utiliser une équation du type conservation de la masse. En faisant les hypothèses d'un fluide incompressible et des mouvements turbulents limités à l'échelle horizontale, on peut déterminer la variation temporelle locale de la concentration de l'ozone (c) par l'équation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\bar{u} \frac{\partial c}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial c}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial c}{\partial z} \right) + P - L \quad (1.1)$$

Les premiers 4 termes de la partie droite de l'équation 1.1 représentent le transport. Les mouvements moyens sont pris en compte au travers des vitesses zonale et méridienne $\bar{u}$ et $\bar{v}$, ainsi que de la vitesse verticale $\bar{w}$. Les déplacements turbulents sont décrits par le quatrième terme de la partie droite de l'équation 1.1, pris uniquement selon la verticale avec une intensité fonction d'un coefficient de diffusion turbulente K , dont les valeurs varient entre 1 et 10 m^2/s dans la troposphère libre (2-10 km) et lesquelles peuvent atteindre jusqu'à 100 m^2/s dans la couche limite. La production chimique de l'ozone est symbolisée avec P et la destruction chimique avec L . De cette équation manque le terme de la déposition au sol, au cas où la masse d'air se situe dans la couche limite. La déposition diminue la concentration d'ozone et son flux moyen d'ozone (F_d) déposé au sol peut s'écrire :

$$F_d = c u_d \quad (1.2)$$

La vitesse de déposition (u_d) varie en général entre 0.3 et 0.8 cm/s et elle dépend fortement de la surface du sol (Godowitch, 1990; Greenhut et al., 1995). De l'autre côté, le transport n'influence pas la quantité totale d'ozone, mais il le redistribue dans le sein de la troposphère. Pourtant, on doit noter l'exception des échanges entre la

Processus	TG	THN	THS	TC	TM
<i>Transport net</i>	1440	820	620	-	-
<i>Déposition sèche</i>	-620	-420	-210	-	-
<i>Chimie nette</i>	-810	-400	-410	310	-1120
<i>Production</i>	2490	1530	960	1480	1020
<i>Destruction (-)</i>	-3300	-1930	-1370	-1170	-2130

TAB. 1.1 – Le bilan de l’ozone troposphérique selon le modèle MATCH en Tg/yr pour les processus et les régions divers : troposphère globale (TG), troposphère de l’hémisphère nord (THN), troposphère de l’hémisphère sud (THS), troposphère continentale (TC) et troposphère maritime (TM). Le transport net signifie le flux depuis la stratosphère pour la région de la TG et la combinaison du transport depuis la stratosphère avec l’échange du flux interhémisphérique pour les régions de la THN et de la THS. La version du modèle utilisée ne pouvait pas calculer les termes du transport net et de la déposition sèche aux régions de la TC et de la TM. Les nombres donnés sont approximatifs. D’après Crutzen et al. (1999).

stratosphère (qui est plus riche en ozone) et la troposphère. Le transport d’ozone depuis la stratosphère est principalement dû à des processus de déformation de la tropopause, qui ont pour origine la formation de zones frontales en altitude au voisinage des courants-jets dominant la circulation d’ouest des masses d’air dans les subtropiques (30°) et aux moyennes latitudes (50°) (e.g. Shapiro, 1980; Ravetta and Ancellet, 2000). Ces zones frontales sont inclinées dans un plan vertical et permettent à de l’air stratosphérique, dont l’origine se situe au dessus de 10-12 km d’altitude, de pénétrer assez profondément dans la troposphère en dessous de 5 km d’altitude (Delmas et al., 2005).

On peut estimer l’importance des différents termes à la détermination du bilan d’ozone troposphérique par le tableau 1.1, qui présente les résultats de la travail de modélisation des Crutzen et al. (1999). On peut observer que la chimie nette est toujours négative hors la troposphère continentale où la très grande valeur de production d’ozone est prépondérante. Un résultat étonnant du tableau 1.1 est la petite différence de la chimie nette entre les deux hémisphères, malgré la différence significative entre les régions continentale et maritime. L’importation d’ozone par la stratosphère est le terme le plus important parmi la déposition sèche et la chimie. Cependant, on doit noter que la chimie est la somme des deux termes (production et destruction chimique), qui sont plus grands par rapport au transport depuis la stratosphère. Un autre modèle a montré que malgré l’importance du flux dû à l’échange entre la stratosphère et la troposphère, c’est la photochimie qui contrôle principalement l’abondance et la distribution de l’ozone aux parties troposphériques qui peuvent être caractérisées radiativement et chimiquement actives (Lelieveld and Dentener, 2000). Aussi, la même étude a calculé une influence considérable à l’ozone troposphérique par les émissions industrielles et des combustions fossiles à l’hémisphère nord extratropicale, tandis qu’aux tropiques et l’hémisphère sud les émissions naturelles sont prépondérantes. Donc, on peut s’apercevoir que le rôle de la chimie est crucial pour la détermination du champ d’ozone troposphérique et pour cette raison on va la présenter subséquemment.

1.1.3 Chimie de l’ozone troposphérique

L’ozone dans la troposphère est généré par deux classes importantes de précurseurs : les oxydes d’azote (NO_x , qui indique la somme de NO et NO_2) et les composés organiques volatils (COV , en anglais VOC). Le processus de la formation d’ozone est initialisé par la réaction du radical hydroxyle (OH) avec les molécules organiques. La séquence résultante de réaction est catalysée par NO_x , dans un réseau enlacé des réactions de radicaux libres. A la troposphère libre ou aux régions éloignées, la formation d’ozone est maintenue par l’oxydation du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH_4), chacun via la réaction avec OH . Tous les deux, CO et CH_4 sont des espèces avec un long temps de vie, qui est contre la réaction avec OH environ 2 mois et 9 ans, respectivement. La formation d’ozone dans l’atmosphère urbaine et régionale est pilotée par les composés organiques volatils, qui ont une durée de vie plus courte, et lesquels sont émis par des sources anthropogéniques et biogéniques (Seinfeld and Pandis, 2006). Ensuite, on présente les réactions les plus importantes qui s’impliquent à la chimie de l’ozone.

L’ozone est produit pendant la journée explicitement par les oxydes d’azote. Les oxydes d’azote sont produits lors des processus de combustion (50%), mais aussi de l’activité biologique dans les sols (31%) (Delmas et al., 2005). Les deux oxydes d’azote sont généralement groupés ensemble aux NO_x , parce que l’interconversion entre NO et NO_2 est rapide (avec un temps troposphérique de l’ordre de 5 min) en comparaison avec le temps de l’oxydation organique (qui dure une jusqu’à plusieurs heures) (Warneck, 1999). La plupart des émissions directes de NO_x dans l’atmosphère sont à la forme de NO , car le NO_2 est formé dans l’atmosphère par la conversion de NO . Le rapport de mélange de NO_x varie entre 5 et 20 ppb aux régions urbaines, il est de l’ordre de 1 ppb aux régions rurales et il varie entre 10 et 100 ppt aux régions propres (Seinfeld and Pandis, 2006). Lorsque ils sont présents, la formation d’ozone intervient comme un résultat de la photolyse de NO_2 pour les longueurs d’ondes inférieures de 424 nm :



Où M est une molécule soit d’azote soit d’oxygène. La réaction R.2 constitue la source d’ozone la plus importante dans l’atmosphère. Pourtant, après sa formation l’ozone réagit avec le NO pour reproduire NO_2 :



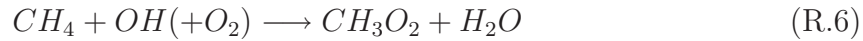
Le cycle des réactions R.1, R.2 et R.3 est donc à bilan nul pour l’ozone. De l’autre côté, l’oxydation du CO , du CH_4 et des COV (le CH_4 est aussi un COV) peut fournir des autres routes pour la production de NO_2 hormis la réaction R.3, qui finalement produisent d’ozone via les réactions R.1 et R.2. Cette molécule d’ozone est nouvelle parce que la molécule de NO_2 , qui est produite, n’a pas besoin d’une molécule d’ozone à sa formation. En réalité, la chimie de la troposphère du fond est contrôlée plutôt par l’oxydation du CH_4 et du CO , qui pilotent aussi la production d’ozone dans la troposphère rurale (Crutzen and Zimmermann, 1991). Le monoxyde de carbone réagit

avec le radical hydroxyle (OH) en présence d'oxygène moléculaire pour produire le radical hydroperoxyde (HO_2) et ensuite de NO_2 :



Néanmoins, on doit tenir compte que l' HO_2 peut réagir aussi avec lui-même au lieu de réagir avec NO (quand les concentrations des NO_x sont faibles) et que dans ce cycle de CO peut intervenir la destruction de NO_2 par l'hydroxyle, qui conduit à la formation d'acide nitrique (quand les concentrations des NO_x sont élevées) (Fischer et al., 2003). Donc, si la concentration de NO est suffisamment élevée, une molécule d'ozone additionnelle est produite comme résultat de la photolyse de NO_2 (Crutzen et al., 1999).

De l'autre côté, l'oxydation du méthane avec l' OH apporte le radical peroxyde de méthyle CH_3O_2 et dans un deuxième temps le NO_2 :



On doit remarquer que le CH_3O_2 ne réagit pas seulement avec le NO , mais aussi avec des autres radicaux comme le HO_2 pour produire de la formaldéhyde (CH_2O). Le produit du CH_2O par sa photolyse et sa réaction avec l' OH est le CO et comme résultat on peut recommencer le cycle du CO pour produire d'ozone. Quand les niveaux de NO sont suffisamment élevés, la production maximale d'ozone par l'oxydation du méthane peut atteindre jusqu'à 3.7 molécules d'ozone (Crutzen and Zimmermann, 1991). En analogie avec le méthane, la réaction du hydroxyle avec le plupart des COV mène à la production des radicaux alcyles des peroxydes (RO_2 , pour le cas du méthane $R = CH_3$) et ensuite à la production du NO_2 et d'ozone.

L'ozone est principalement détruit à partir de 3 réactions : sa propre photolyse en présence de vapeur d'eau et sa réaction avec les radicaux OH et HO_2 . La photolyse de l'ozone aux longueurs d'onde plus petites d'environ 310 nm, peut conduire à la formation d'un atome d'oxygène excité ($O(^1D)$) ou à l'état fondamental (O). L'atome d'oxygène à l'état fondamental combine rapidement avec une molécule d'oxygène pour reformer l'ozone, tandis qu'aussi l' $O(^1D)$ peut entrer en collision avec une molécule d'azote ou d'oxygène pour diminuer son énergie supplémentaire et arriver à son état fondamental et finalement à la recréation d'ozone. Néanmoins occasionnellement, l' $O(^1D)$ choque avec une molécule d'eau et il produit deux radicaux d' OH :



Aussi, les réactions suivantes constituent des puits pour l'ozone :



Une réaction supplémentaire qui détruit l’ozone est la réaction R.3, laquelle est importante seulement près des sources d’émissions de NO , où les niveaux de NO sont élevés. On doit noter que dans les basses couches de la troposphère où la quantité de vapeur d’eau est importante la destruction d’ozone est dominée par les réactions R.8 et R.9.

Malgré la complexité de la chimie d’ozone, c’est utile d’estimer son bilan d’une façon simple. Au premier ordre, en négligeant les réactions d’interconversion rapides, le taux de production d’ozone peut s’écrire :

$$P(O_3) = (k_{HO_2+NO}[HO_2] + k_{RO_2+NO}[RO_2])[NO] \quad (1.3)$$

Où on a rendu compte les réactions R.5 et R.7 (en remplaçant le CH_3 avec R). De même, le taux de destruction d’ozone dépend principalement de trois réactions présentées R.8, R.10 et R.11 :

$$L(O_3) = (fj_{O_3} + k_{O_3+HO_2}[HO_2] + k_{O_3+OH}[OH])[O_3] \quad (1.4)$$

Où f représente la fraction de l’oxygène atomique $O(^1D)$ qui réagit effectivement avec H_2O , lequel est inférieure à 10%.

Le temps de vie d’ozone dans la troposphère varie considérablement et il dépend de l’altitude, de la latitude et de la saison. Le temps de vie est plus petit durant l’été que pendant l’hiver parce que le flux solaire est plus important cette saison. Le temps de vie est plus court à la surface à cause de la plus grande concentration de la vapeur d’eau près de la surface. Aux grandes latitudes, le temps de vie accroît vu de l’intensité solaire réduite. Par exemple, au $20^\circ N$, le temps de vie d’ O_3 au sol est presque 5 jours pendant l’été et 17 jours pendant l’hiver, tandis qu’au $40^\circ N$ celui augmente aux 8 jours durant l’été et 100 jours durant l’hiver. Au $20^\circ N$, à une altitude de 10 km, le temps de vie d’ozone pendant l’été et l’hiver est 30 jours et 90 jours, respectivement (Seinfeld and Pandis, 2006).

1.1.4 Transport d’ozone dans la troposphère

Le temps de vie modéré d’ozone, de quelques jours à quelques mois, lui permet d’être transporté sur des distances de l’ordre de quelques kilomètres à plusieurs centaines de kilomètres. On a déjà décrit le transport depuis la stratosphère, qui augmente la quantité de l’ozone en troposphère au travers du mélange. Pourtant, le transport est aussi présent au sein de la troposphère soit avec les échanges entre la couche limite atmosphérique (CLA) et la troposphère libre (TL) soit avec le transport à longue distance. Par exemple, Colette et al. (2005) ont estimé qu’environ 10% des couches troposphériques riches en ozone observées dans la TL ont exporté récemment par la CLA et environ 20% des couches ont subi une influence stratosphérique récente, tandis que les couches restantes étaient plusieurs jours dans la TL (ce type de transport est appelé le transport à longue distance). Ces pourcentages obtenus par les radiosondages au dessus de l’Europe sont en accord avec les résultats enregistrés aussi par radiosondages (10-15% des couches sont originaires de la CLA locale et des sources régionales et 20-25% de la stratosphère) au dessus de l’Amérique du nord-est (Thompson et al., 2007). Le transport d’ozone dans la troposphère est le résultat des différents processus dynamiques. En ce qui concerne les

moyennes latitudes, les processus de transport pouvant intervenir entre la CLA et la TL sont : les systèmes frontaux, les systèmes convectifs et les circulations locales. Dans ce travail, on va étudier les circulations locales, plus précisément les brises orographiques, ainsi que le transport à longue distance. Cependant, on va présenter brièvement aussi les autres processus de transport, mais seulement les plus importants en insistant à l'export des masses d'air depuis la CLA qui ensuite peuvent subir le transport à longue distance.

Les systèmes frontaux qui permettent la redistribution des masses d'air depuis la CLA vers la haute troposphère sont le courant d'advection chaude ('Warm Conveyor Belt', WCB) et le courant d'advection froide ('Cold Conveyor Belt', CCB) (Bethan et al., 1998). Le WCB et le CCB sont liés aux mouvements ascendants sous la zone de divergence en sortie de l'étranglement du *twalweg*. Les masses d'air présentant la plus forte activité photochimique sont généralement observées dans le WCB (e.g. Ravetta et al., 2007) par rapport au CCB, bien que les phénomènes de lessivage soient importants dans tous les deux. Aussi, le transport vertical est moins efficace pour le CCB par rapport à WCB.

De l'autre côté, d'importants mouvements verticaux peuvent être observés au sein de systèmes convectifs, qu'ils apparaissent lorsque l'atmosphère est conditionnellement instable. Les cellules convectives sont en général constituées d'un certain nombre de tours où sont observés des ascensions ('updrafts') et descentes ('downdrafts') hautement turbulentes, non hydrostatiques et instationnaires. L'activité convective est particulièrement importante aux tropiques et dans certaines régions de moyennes latitudes en été, tandis qu'elle peut transporter les masses d'air depuis la CLA vers la TL, mais également la haute troposphère suivant l'intensité de l'événement. Par exemple, Colette et al. (2006) ont observé des masses d'air enrichies en ozone pendant la campagne ESCOMPTE à Marseille exportées par la CLA convective ibérique quelques jours auparavant, lesquelles ont conduit à l'augmentation d'ozone dans la TL d'environ 13 ppb par rapport au niveau du fond.

Les circulations locales, qui sont susceptibles d'exporter des masses d'air vers la TL, contiennent l'érosion turbulente au sommet de la CLA et les circulations thermiques tels que les brises orographiques ou les brises de mer. En l'absence du forçage synoptique, l'érosion turbulente a lieu au sommet de la CLA le jour et de la couche résiduelle la nuit, où elle entraîne des masses d'air vers la TL. Aussi, on doit noter le processus réciproque avec l'importation des masses d'air depuis la TL vers la CLA surtout les premières heures de la journée pendant le développement de la CLA (Zhang and Rao, 1999; Athanassiadis et al., 2002). Le mélange vertical depuis la couche nocturne résiduelle apporte des masses d'air au sol, lesquelles contribuent 50-70% à la concentration maximale d'ozone la journée suivante (Neu et al., 1994). De l'autre côté, les contrastes de température et de stabilité dû à des hétérogénéités de la surface génèrent des brises géographiques qui deviennent dominantes si l'écoulement général est faible. Simpson (1994) présente analytiquement le mécanisme de la brise de mer ou lacustre et ses impacts au climat local. Aussi pendant la campagne MEDCAPHOT-TRACE réalisée à Athènes (Ziomas, 1998), les résultats ont montré que la brise de mer exporte des masses d'air polluées au dessus de 2 km, lesquelles ensuite peuvent être incorporées dans le transport à longue distance. Le deuxième type de circulation thermique est la brise de montagne, laquelle va constituer un des thèmes de

recherche dans ce travail (voir le chapitre 4). Henne et al. (2004) ont trouvé que les brises orographiques transportent verticalement environ 3 fois le volume d'air d'une vallée alpine durant une journée sous de conditions anticycloniques. Donc, elles fonctionnent comme des pompes qui redistribuent les polluants aux Alpes. En général, l'ozone est exporté par la CLA locale dû aux brises orographiques avec les autres constituants atmosphériques et de cette façon il influence la TL selon le niveau de pollution locale (e.g. Tsutsumi et al., 1994; Lehning et al., 1996; Furger et al., 2000; Fischer et al., 2004). Steinbacher et al. (2004) ont observé cette influence dans un site élevé en Suisse pendant la nuit, où ils ont enregistré des masses d'air enrichies en ozone originaires de la couche résiduelle du bassin de Pô (en Italie du nord), qui étaient exportées la journée par les brises orographiques. Aussi, on doit mentionner la coexistence des brises de mer et de montagne aux régions côtières avec des montagnes relativement hautes, comme par exemple la Méditerranée occidentale (Millan et al., 1997) et la vallée Fraser au Canada (Steyn et al., 1997), qui favorisent la recirculation des masses d'air et de cette manière elles permettent l'augmentation de la charge en ozone.

Une fois l'ozone entré dans la TL, il peut être transporté à longues distances en influençant d'autres régions de la terre (même continents), car il ne rencontre pas des obstacles naturels comme dans la CLA. Stohl and Trickl (1999) ont présenté un cas paradigmatique du transport à longue distance des masses d'air enrichies en ozone par l'Amérique du nord enregistrées dans la TL de l'Europe, qui était accompagné par une intrusion stratosphérique. La campagne ICARTT ('International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation') a été organisée pendant l'été de 2004, afin d'examiner d'une partie en plusieurs détails le transport à longue distance depuis l'Amérique du nord et son influence à la troposphère européenne (Fehsenfeld et al., 2006). Pendant cette campagne, Ravetta et al. (2007) ont enregistré des couches enrichies en ozone à l'Observatoire de Haute Province (OHP), qui ont été transportées au dessus de l'Atlantique lesquelles ont exhibé une concentration d'ozone 50% plus élevée que les valeurs du fond. Ensuite, les masses d'air polluées d'Amérique du nord au dessus de l'Europe sont renforcées par les émissions européennes et elles continuent leur transport jusqu'à l'Asie du nord-est où elles augmentent la concentration moyenne mensuelle d'ozone des quelques ppb (Wild et al., 2004). Aussi, on doit remarquer que les masses d'air exportées par l'Europe peuvent être transportées en Afrique en affectant la qualité d'air et plus généralement le climat régional, car souvent elles sont polluées (Kallós et al., 1998). En outre, le transport à longue distance d'ozone exerce une influence significative aux concentrations enregistrées aux sites élevés (Kley et al., 1994).

Pour résumer, le champ d'ozone dans la troposphère n'est pas homogène, mais il présente une variabilité, qui s'affiche avec l'existence des couches lesquelles sont riches ou pauvres en ozone par rapport du champ de fond. Ces couches sont le résultat soit des processus chimiques (étudiés à la sous-section précédente), soit des processus dynamiques, soit souvent de leur combinaison. Elles sont transportées dans la troposphère à une altitude moyenne entre 4 et 8 km et elles disposent une épaisseur moyenne de l'ordre de 1 km (Newell et al., 1999). La troposphère est constituée jusqu'à 33% par ces couches, mais leur occurrence présente une variation saisonnière et régionale (Thouret et al., 2000, 2001). Colette and Ancellet (2005) ont montré que les couches enrichies

d’ozone sont multipliées pendant l’été en raison de la détection des plusieurs masses d’air âgées dans la TL, un événement qui signifie la prolongation du temps de vie des couches durant l’été.

1.2 Les aérosols

Après la juxtaposition des notions basiques sur l’ozone troposphérique, on va continuer avec les aérosols. Dans le langage des sciences de l’atmosphère, le terme aérosol désigne uniquement les particules solides ou liquides qui sont en suspension dans une masse d’air à l’exclusion donc des gouttelettes (ou des cristaux) de nuage et de pluie (plus généralement définis sous le terme hydrométéores). Les aérosols atmosphériques sont parmi les constituants primordiaux de l’atmosphère. Ils jouent un rôle important sur le bilan radiatif de la Terre (Morcrette, 1991), tandis que les teneurs très élevées de particules fines dans les centres urbaines et péri-urbaines ont un impact sanitaire majeur sur la population. En outre, ils participent aux réactions chimiques hétérogènes, qui sont importantes dans un certain nombre de cas tel que la destruction de la couche d’ozone stratosphérique ou la formation des pluies acides. Aussi, ils influencent la capacité oxydante de l’atmosphère en modifiant les concentrations d’autres constituants atmosphériques, comme l’ozone ou l’hydroxyle, tandis qu’ils peuvent influencer les cycles d’azote et de soufre (Andreae and Crutzen, 1997; Martin et al., 2003). Egalement, en modifiant l’équilibre radiatif, ils changent l’intensité du flux actinique solaire et de ce fait ils influencent la chimie atmosphérique (Madronich, 1987). En plus, les aérosols contribuent à la formation des nuages, parce qu’ils favorisent la condensation de vapeur d’eau en gouttelettes d’eau et/ou de cristaux de glace en servant comme des noyaux de condensation (‘CCN : Cloud Condensation Nuclei’), lesquels ne sont pas formés facilement en leur absence, mais qui sont augmentés dû aux émissions d’aérosols anthropiques (Andreae, 2007).

Les aérosols sont éloignés de l’atmosphère par deux mécanismes : la déposition sèche à la surface de la Terre et la déposition humide par leur incorporation dans les gouttelettes des nuages pendant la formation de la précipitation. Les deux types de déposition, qui mènent à une durée de vie relativement courte et la distribution des sources d’aérosols, qui n’est pas uniforme, produisent des concentrations et des compositions d’aérosols, qui sont très variables dans l’atmosphère (Seinfeld and Pandis, 2006). La plupart des aérosols se trouvent dans la troposphère où ils résident en moyenne une semaine. La stratosphère contient aussi des aérosols jusqu’à 18-20 km d’altitude, mais contrairement aux aérosols troposphériques leur concentration est relativement uniforme et leur durée de vie beaucoup plus longue (de plusieurs mois à plusieurs années), étant donné que leur origine est essentiellement volcanique. Dans la suite, on va se concentrer sur les aérosols troposphériques et surtout sur leurs propriétés optiques et leurs impacts climatiques.

1.2.1 Classification des aérosols-Caractéristiques physicochimiques

Contrairement aux gaz traces, les aérosols ne désignent pas une espèce précise, mais constituent un terme générique regroupant une diversité d’objets. Les sources d’émis-

sion de particules sont nombreuses et variées, il existe différents processus de formation tandis que leur taille est aussi très variable. Ensuite, on va présenter des classifications des aérosols selon leur taille, leur processus de formation et leur source de production, en fournissant simultanément quelques informations sur leurs caractéristiques physico-chimiques.

1.2.1.1 Taille des particules

Les aérosols atmosphériques consistent à des particules de taille sur une gamme allant de quelques nanomètres jusqu'à quelques centaines de micromètres. Les particules plus petites de $2.5 \mu m$ en diamètre sont généralement appelées fines et celles plus grandes de $2.5 \mu m$ grosses. En général, les modes fine et grosse d'aérosols ont des caractéristiques différents comme : l'origine, la transformation, les mécanismes d'éloignement par l'atmosphère, les techniques de mesure, la composition chimique, les propriétés optiques et les parcours suivis dans le système respiratoire, et pour ces raisons la discrimination entre les deux modes est fondamentale. Les phénomènes qui influencent la taille des particules sont la nucléation, la coagulation et la condensation (elles seront présentées dans la sous-section suivante). Hors, les deux modes déjà mentionnés il y a aussi d'autres classes (surtout sous-groupes du mode fine), comme on peut voir dans la figure 1.2. Le mode nucléation concerne les particules dont le diamètre est inférieur à 10 nm. Le mode Aitken est constitué des particules dont le diamètre est compris entre 10 nm et 100 nm. Ces deux modes contiennent la majoritaire d'aérosols en nombre des particules dus à leur petite taille, pourtant de l'autre côté, rarement ils correspondent à plus d'un petit pourcentage de la masse totale des aérosols. Les aérosols du mode nucléation sont formés par la condensation des vapeurs chauds pendant les processus de combustion et par la nucléation des espèces atmosphériques pour former des nouveaux aérosols, tandis qu'ils sont principalement attachés par la coagulation avec des particules plus grosses. Les particules d'Aitken jouent un rôle important dans la formation des nuages en favorisant la condensation de vapeur d'eau en gouttelettes d'eau et/ou de cristaux de glace ('CCN'). Le mode d'accumulation s'étend de $0.1 \mu m$ à environ $2.5 \mu m$ en diamètre et en général il contient la plus grande partie de masse d'aérosols. Les sources des aérosols dans le mode d'accumulation sont la coagulation des particules du mode nucléation et la condensation des vapeurs aux surfaces des aérosols existants en causant l'augmentation de leur taille. Le nom de ce mode vient du fait que les mécanismes d'éloignement des aérosols de l'atmosphère ne sont tellement efficaces dans ce mode et comme résultat les particules s'accumulent. Le mode gros ('coarse' en anglais) est constitué par les aérosols de diamètre supérieur à $2.5 \mu m$, formés principalement à partir des processus mécaniques. Les gros aérosols sont beaucoup moins nombreux et ne peuvent rester dans l'atmosphère à l'état libre que pour une durée limitée, au voisinage des sources d'émission, dû aux larges vitesses de déposition provoquées par leur taille (Seinfeld and Pandis, 2006).

La distribution en nombre des particules peut être approximée par différentes fonctions dont la plus communément utilisée est la fonction lognormale :

$$f(r) = \frac{dN}{dr} = \frac{1}{r} \frac{dN}{d \ln r} = \frac{N}{\sqrt{2\pi r \ln \sigma}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln r - \ln \mu}{\ln \sigma} \right)^2 \right] \quad (1.5)$$

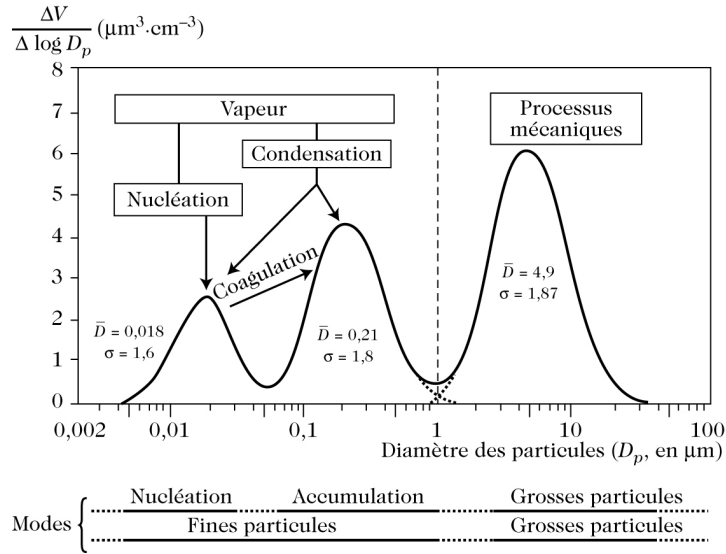


FIG. 1.2 – Spectre moyen des aérosols atmosphériques faisant apparaître les modes de nucléation et de condensation des particules submicrométriques et le mode des grosses particules de diamètre supérieur au micromètre. D'après Delmas et al. (2005).

avec N le nombre total de particules par unité de volume (en cm^{-3}), μ le rayon moyen des particules (en μm) et σ la largeur de la distribution à mi-hauteur. Cependant en général, une fonction lognormale n'est pas suffisante pour la description complète d'une distribution des aérosols, car elle se compose de plusieurs modes et pour cette raison on utilise la somme des plusieurs fonctions lognormales. Une population de particules peut être décrite par sa distribution en nombre, mais également en surface (S), en volume (V , comme celle de la figure 1.2) ou en masse, et en modélisant les aérosols comme sphères on arrive à l'équation 1.6. L'information relative de la distribution en masse des aérosols est en général plus pertinente pour les considérations relatives à la composition chimique des particules. En revanche, l'impact radiatif ou sanitaire des aérosols est appréhendé à partir d'une distribution en nombre (Delmas et al., 2005). On doit noter que si la distribution en nombre suit une loi lognormale, alors les distributions en surface, en volume et en masses suivent également des lois lognormales.

$$f(r) = \frac{dN}{dr} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dS}{dr} = \frac{3}{4\pi r^3} \frac{dV}{dr} \quad (1.6)$$

1.2.1.2 Processus de formation

Une deuxième façon de classer les aérosols est selon leurs processus de formation et plus spécifiquement en aérosols primaires et secondaires. Les aérosols primaires sont émis dans l'atmosphère directement sous forme solide ou liquide. Ces sont, par exemple, les aérosols minéraux résultant de l'érosion des sols, les sels de mer (embruns), les cendres volcaniques, mais aussi, en milieu urbain, les aérosols résultant de l'usure des pneumatiques. Les émissions de particules primaires sont généralement le résultat d'actions mécaniques entre le sol et un paramètre de frottement induit, par exemple, par le souffle

du vent ou un pneu en rotation.

La formation d'aérosols secondaires est le résultat de la conversion de gaz atmosphériques en particules. On appelle nucléation la première étape de transformation d'une phase α (par exemple, une phase gazeuse) vers une phase β (par exemple, une phase liquide), lors de laquelle on observe l'apparition de petits noyaux de β dans α (e.g. Shaw, 2007). La taille des aérosols secondaires est en général inférieure à $1\ \mu\text{m}$, donc il s'agit d'aérosols fins. On doit noter que la distinction entre aérosols primaires et secondaires n'est pas triviale dans le cas des émissions par le processus de combustion. On considère en effet souvent que les aérosols émis par ces processus sont primaires, alors qu'ils proviennent en fait de la condensation de gaz non brûlés.

Dans l'atmosphère, les aérosols sont en réalité un mélange de plusieurs particules d'origine différente. Les particules interagissent d'une part entre elles, via le processus de coagulation et d'autre part, avec les molécules du gaz porteur, via le processus de condensation. Ces deux mécanismes modifient les propriétés physiques (concentration et taille) et chimiques d'une population d'aérosols. La coagulation consiste de l'adhésion d'une particule avec une ou plusieurs autres, entraînant de fait une diminution du nombre et un grossissement de la taille moyenne d'un aérosol. Les processus à l'origine du phénomène de coagulation peuvent être soit thermiques (mouvement brownien), soit dynamiques (turbulence), soit cinématiques sous l'action des champs de forces extérieurs (Delmas et al., 2005). Le processus de coagulation est en général accompagné d'un processus de condensation de gaz à la surface des aérosols. Comme, la coagulation, la condensation contribue au grossissement d'une population d'aérosols dans l'atmosphère, mais inversement, n'est pas accompagnée d'une diminution du nombre d'aérosols dans la population.

1.2.1.3 Source de production

Une autre classification des aérosols est selon leur source de production, laquelle en même temps dénonce leur composition chimique. La fraction majoritaire d'aérosols est d'origine naturelle soit primaire comme les poussières minérales, les sels marins, les poussières volcaniques, les débris biologiques, les aérosols feux de biomasse, soit secondaire provenant de précurseurs naturels comme la matière organique, les sulfates et les nitrates. On doit noter qu'environ 90% de la masse d'aérosols émise dans l'atmosphère est constituée des poussières minérales et des sels marins. De l'autre côté, les aérosols d'origine anthropique contiennent les poussières industrielles, le carbone-suie, les sulfates provenant de SO_2 , les nitrates provenant des NO_x , le carbone organique et la matière organique provenant des COV anthropiques. La figure 1.3 présente la distribution globale de l'épaisseur optique d'aérosols (une mesure de la concentration d'aérosols, laquelle sera défini à la sous-section suivante) en indiquant ainsi les régions sources. Il y a une discrimination entre les aérosols fins et grossiers, car les premiers sont associés avec des sources anthropiques et des feux de biomasse, étant donné que les derniers sont plutôt d'origine naturelle (Kaufman et al., 2002). Dans cette figure on peut observer les sources de pollution anthropique comme l'Amérique du nord, l'Europe et l'Asie du sud-est (Fig. 1.3a, les boîtes a, c et e), les régions principales des feux de biomasse comme l'Amérique latine et l'Afrique du sud (Fig. 1.3a, les boîtes b et d) et les sources naturelles

des aérosols désertiques comme l'Afrique et l'Asie du sud (Fig. 1.3b, les boîtes a et c) et des aérosols marins en hémisphère Sud (Fig. 1.3b, la boîte b).

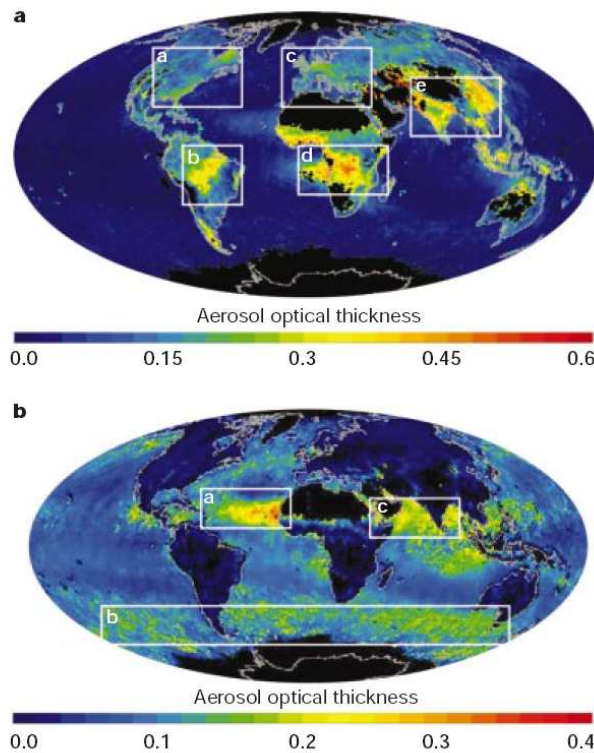


FIG. 1.3 – La distribution globale de l'épaisseur optique d'aérosols fins et gros à 550 nm par les mesures de MODIS (du satellite Terra) pendant le mois de septembre 2000. Les régions noires signifient l'absence des données, étant donné que les boîtes blanches dénotent des régions avec des concentrations élevées d'aérosols. Pour la numérotation des boîtes voir le texte. D'après Kaufman et al. (2002).

Ensuite, on fournit quelques caractéristiques physicochimiques supplémentaires pour les deux types d'aérosols qu'on étudiera dans le cadre de ce travail. Il s'agit des aérosols désertiques et feux de biomasse.

- Les aérosols désertiques ou minéraux sont constitués de particule d'argile, de quartz, de feldspath, de calcite, de gypse, d'oxyde de fer et parfois des sels provenant de lacs asséchés. Les particules désertiques sont plutôt grosses avec une concentration en oxyde de fer variable, qui absorbe la lumière aux longueurs d'onde du bleu et de l'ultraviolet (e.g. Kaufman et al., 2002; Papayannis et al., 2007). La majorité de ces aérosols n'est pas soluble dans l'eau et pour cette raison leur structure et leur forme ne sont pas affectées par l'humidité, bien que sous conditions de haute humidité le noyau minéral peut être couvert par l'eau ou la glace en modifiant leurs propriétés optiques (Kokhanovsky, 2008). Une fois soulevées par le vent, les grosses particules retombent rapidement au sol alors que les plus petites forment un nuage sec qui peut s'élever jusqu'à 3-6 km d'altitude et s'étendre sur des milliers de kilomètres. C'est ainsi qu'on retrouve en Europe ou en Amérique des

particules en provenance du continent africain et en Amérique du nord d'aérosols désertiques de l'Asie d'est.

- Les aérosols de feux de biomasse sont présents dans les régions tropicales et boréales en raison de nombreux feux de forêt. Ces aérosols sont dominés par des particules d'accumulation organiques avec une concentration variable du carbone-suie, qui est le plus important absorbant de la lumière (Reid et al., 2005b; Andreae and Gelencser, 2006). Or, les particules peuvent entrer facilement dans le système respiratoire humain étant donné qu'elles modifient la visibilité de l'atmosphère et influencent fortement son bilan radiatif. D'habitude, les aérosols de feux de biomasse agroupent en structures de chaîne et à cause de ce fait leur modélisation comme sphères ne permet pas d'estimer précisément leurs impacts radiatifs (van Poppel et al., 2005). Aussi, leur indice de réfraction (surtout sa partie imaginaire) varie selon leur structure et la séquence de production (Kokhanovsky, 2008).

1.2.2 Les propriétés optiques

On distingue les propriétés optiques des aérosols des autres propriétés physiques pour deux raisons. D'abord, l'interaction entre les aérosols et la lumière solaire affecte la quantité d'énergie arrivant à la surface de la Terre (et donc le climat), mais aussi la visibilité de l'atmosphère. Par ailleurs, dans le cadre de ce travail on va s'occuper presque exclusivement avec eux. Les aérosols interagissent à la fois avec la lumière solaire (via la diffusion et l'absorption) et le rayonnement infrarouge (via l'absorption) et en contraste avec les gaz à effet de serre ils peuvent influencer à la fois ces deux domaines du spectre électromagnétique. Ensuite, on présente les plus importantes quantités qui décrivent optiquement les propriétés d'aérosols, en fournissant des valeurs typiques pour les deux types d'aérosols qui nous intéressent.

Le coefficient d'extinction d'une population d'aérosols dépend de la capacité de chacune des particules à diffuser et/ou absorber le rayonnement. Il dépend du rayon (r) des aérosols (et donc du spectre granulométrique $f(r)$) et de l'efficacité d'extinction (Q_{ext}). Celle-ci est définie comme la fraction diffusée et absorbée du rayonnement incident sur la particule. Or, le coefficient d'extinction peut être écrit :

$$\sigma_{ext} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \pi r^2 Q_{ext}(r) f(r) dr \quad (1.7)$$

Il est la somme des coefficients de diffusion (σ_{dif}) et d'absorption (σ_{abs}), définis par des équations similaires de 1.7, où Q_{dif} et Q_{abs} sont respectivement les efficacités de diffusion et d'absorption, qui sont égales aux rapports entre les sections efficaces de diffusion et d'absorption (respectivement) et la section géométrique de la particule. Le calcul de l'efficacité de diffusion et d'absorption d'une particule n'est pas trivial et il dépend du paramètre de taille x :

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (1.8)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident. Lorsque $x \ll 1$, c'est à dire lorsque r correspond à des diamètres inférieurs à quelques dizaines de nanomètres, nous sommes

dans le régime de diffusion de Rayleigh (non seulement pour les particules mais aussi pour les molécules atmosphériques). Le coefficient d'extinction est alors proportionnel à $1/\lambda^4$, étant donné que le rayonnement diffusé et son intensité sont symétriques par rapport à la particule. Inversement, lorsque $x \gg 1$, l'objet est beaucoup plus grand que la longueur d'onde du rayonnement et leur interaction peut être décrite en utilisant les lois de l'optique géométrique. Enfin, lorsque x est proche de l'unité, l'interaction peut être décrite par la théorie de Mie. La théorie de Mie est fondée sur l'optique ondulatoire pour décrire rigoureusement l'interaction de la lumière avec des sphères de taille arbitraire. Pour une description de cette théorie voir par exemple Liou (2002).

Il est d'usage de caractériser une particule par son indice de réfraction complexe : $m = n - ik$. La capacité d'une particule à absorber un rayonnement, qui est alléguée par la partie imaginaire (k) de l'indice de réfraction, dépend essentiellement de sa composition chimique. De fait, très peu d'aérosols ont cette propriété et pour cette raison au spectre visible le processus de la diffusion est dominant par rapport à l'absorption. Il s'agit essentiellement des particules carbonées, en particulier du carbone-suie et des particules désertiques. Notons que certains composés organiques peuvent également absorber dans l'ultraviolet. L'indice de réfraction dépend également de l'humidité relative, comme ailleurs la composition chimique et la distribution en taille des aérosols (Randriamiarisoa et al., 2006). La fonction de phase d'une population d'aérosols correspond à la dépendance angulaire de l'intensité du rayonnement diffusé. La théorie de Mie montre que l'intensité de la diffusion vers l'avant augmente avec la taille de particule, tandis qu'il y a aussi un petit pic en rétrodiffusion. Cette fraction rétrodiffusée est un paramètre important pour estimer l'impact des particules sur le climat et également pour leur détection avec des systèmes lidar (monostatique comme c'est la majorité des lidars aujourd'hui). Le facteur d'asymétrie (g) entre la diffusion avant et arrière est souvent utilisé pour estimer la fraction rétrodiffusée. Les aérosols du mode d'accumulation dont le diamètre est inférieur à $2.5 \mu m$ sont très efficaces dans la diffusion du rayonnement solaire incident et renvoient ainsi une partie de ce rayonnement vers l'espace. L'albédo de simple diffusion (ω_0) est le paramètre permettant de comparer, pour une particule donnée, l'intensité de la diffusion et celle de l'absorption :

$$\omega_0 = \frac{Q_{dif}}{Q_{ext}} = \frac{Q_{dif}}{Q_{dif} + Q_{abs}} \quad (1.9)$$

Une autre quantité optique importante est l'épaisseur optique, laquelle pour la totalité de l'atmosphère est écrite :

$$\tau = \int_0^\infty \sigma_{ext} dz \quad (1.10)$$

L'épaisseur optique n'a pas d'unité et décrit la diminution de l'intensité du rayonnement par les constituants atmosphériques et non seulement des aérosols sur toute la colonne atmosphérique. Cependant, l'absorption et la diffusion par les gazes sont facile à déterminer par les mesures plus au moins standards (Hoyt, 1977; Tomasi et al., 2005), un fait qui permet l'estimation d'occupation de l'atmosphère par les aérosols. Ici, on doit noter que la majorité des aérosols se localise verticalement dans les basses couches de l'atmosphère et plutôt dans la couche limite. Comme résultat les aérosols de la troposphère

libre contribuent d'environ 20% (355-532 nm) à la détermination de l'épaisseur optique d'une façon climatologique, tandis que ce pourcentage peut arriver jusqu'à 88% dans quelques cas individuels (Mattis et al., 2004). La dépendance spectrale de l'épaisseur optique d'aérosols est décrite par l'équation :

$$\tau(\lambda) = \tau(1\mu m)\lambda^{-\alpha} \quad (1.11)$$

où α est le paramètre d'Angstrom, lequel dépend aussi de la longueur d'onde.

Mesurer et surtout interpréter les propriétés optiques des aérosols n'est pas une affaire simple car ces dernières varient parfois fortement pour un même constituant, étant donné qu'elles dépendent aussi de l'intensité des événements observés. Aussi, on doit souligner que les propriétés optiques se modifient avec le temps dû à la coagulation ou la condensation des particules ou encore l'incorporation de l'eau (e.g. Muller et al., 2007a). Pourtant, on fournit quelques valeurs plutôt indicatives.

Une étude climatologique en Allemagne (Leipzig) mentionne pour les aérosols anthropogéniques que le coefficient d'extinction est de 0.191 km^{-1} (355 nm) et 0.094 km^{-1} (532 nm) dans la CLA, qui diminue à 0.011 km^{-1} et 0.007 km^{-1} , respectivement dans la basse troposphère libre ($< 5 \text{ km}$) (Mattis et al., 2004). Pendant la campagne INDOEX en 1999, Minvielle et al. (2004a) mentionnent une valeur de coefficient d'extinction de $0.25\text{-}0.35 \text{ km}^{-1}$ dans la CLA maritime, qui devient 0.25 km^{-1} plus haute dans une couche de carbone suie plutôt d'origine anthropogénique. En ce qui concerne les aérosols désertiques, le coefficient d'extinction obtient des valeurs typiques entre 0.05 et 0.2 km^{-1} (351/355 nm) selon une étude climatologique dans le cadre du programme EARLINET au niveau européen (Papayannis et al., 2008). Alors que les aérosols feux de biomasse montrent des valeurs $0.1\text{-}0.4 \text{ km}^{-1}$ à 355 nm pour le coefficient d'extinction (Amiridis et al., 2009).

Dubovik et al. (2002) ont utilisé les mesures du réseau AERONET aux plusieurs sites du monde pour estimer les propriétés optiques des différents types d'aérosols. Ils ont trouvé que l'albédo de simple diffusion diminue avec la longueur d'onde pour les aérosols feux de biomasse et urbains, vu qu'il augmente pour les aérosols désertiques. Selon leur étude, l'albédo de simple diffusion est entre $0.88\text{-}0.94$ (440 nm) et $0.84\text{-}0.935$ (670 nm) pour les aérosols feux de biomasse, $0.92\text{-}0.93$ (440 nm) et $0.95\text{-}0.98$ (670 nm) pour les aérosols désertiques. Reid et al. (2005a) mentionnent des résultats similaires dans leur étude bibliographique pour les aérosols feux de biomasse ($0.82\text{-}0.92$ à 550 nm), tandis qu'ils soulignent la dépendance des propriétés optiques de ces aérosols selon le type de la forêt et la nature du feu.

Dans la figure 1.3, on a déjà vu les valeurs moyennes d'épaisseur optique pour les différentes classes d'aérosols mesurées par MODIS. Cependant, on va citer quelques études supplémentaires. Pour les couches d'aérosols désertiques, Papayannis et al. (2008) mentionnent une épaisseur optique de $0.1\text{-}0.25$ à 351/355 nm au niveau de l'Europe. Etant donné que pour les aérosols feux de biomasse, Reid et al. (2005a) dénomment une valeur moyenne de 0.8 (440 nm) pour l'Amérique latine et 0.4 (440 nm) pour l'Afrique et l'Amérique du nord. En tout cas, on doit tenir compte que l'épaisseur optique dépend fortement de l'intensité d'événement (comme aussi le coefficient d'extinction). D'autant, on trouve dans la bibliographie des valeurs jusqu'à 2 (500 nm) pour les aérosols feux de

biomasse (Eck et al., 2003) et jusqu'à 4 pour les aérosols désertiques (Papayannis et al., 2007).

1.2.3 Les effets des aérosols sur le climat

Les aérosols d'origines naturelle et anthropique ont une forte incidence sur le bilan radiatif de l'atmosphère. Afin de pouvoir quantifier de manière précise le forçage radiatif des aérosols, il est nécessaire de connaître la quantité d'aérosols présents dans la colonne atmosphérique, leurs propriétés optiques et donc leur nature, ainsi que la géométrie du rayonnement incident par rapport à la couche. Le forçage radiatif des aérosols est défini comme la perturbation du rayonnement par les particules émises ou formées par les activités humaines. Néanmoins, les aérosols produits naturellement (minéraux, sels marins et volcaniques) influencent aussi le bilan radiatif. Il apparaît également important de quantifier leur impact sur le climat pour mieux isoler la composante anthropique. L'incertitude du forçage radiatif des aérosols est très élevée, car les différentes méthodes donnent des résultats différents, bien qu'elles montrent un refroidissement au sommet de l'atmosphère (par les aérosols) (Anderson et al., 2003).

Pour calculer le forçage radiatif des aérosols on utilise le schéma suivant (e.g. Liou, 2002). Soit une couche atmosphérique, d'épaisseur Δz , située entre les altitudes z et $z + \Delta z$. Le flux net à l'altitude z est :

$$F(z) = F^\downarrow(z) - F^\uparrow(z) \quad (1.12)$$

où $F^\downarrow(z)$ est le flux de rayonnement descendant et $F^\uparrow(z)$ est le flux de rayonnement montant. Pareillement, on peut écrire une relation similaire avec 1.12 pour le flux net à l'altitude $z + \Delta z$. A cause de l'absorption, le flux net diminue progressivement du sommet de l'atmosphère jusqu'à la surface. Donc, la perte du flux net pour cette couche atmosphérique est :

$$\Delta F(z) = F(z) - F(z + \Delta z) \quad (1.13)$$

Le forçage radiatif de cette couche est alors obtenu par la différence entre l'état *avec* et l'état *sans* l'effet radiatif des aérosols, soit :

$$f = \Delta F^{(avec)} - \Delta F^{(sans)} \quad (1.14)$$

Aussi, en utilisant le principe de la conservation d'énergie on peut calculer le taux de réchauffement de cette couche provoqué par l'absorption du rayonnement :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho C_p} \frac{\Delta F(z)}{\Delta z} \quad (1.15)$$

où T est la température, t le temps, ρ la densité de l'atmosphère dans la couche et C_p la chaleur massique à pression constante.

Les aérosols peuvent modifier directement l'intensité du flux incident solaire en perturbant le réchauffement naturel de la planète, mais également ils peuvent agir indirectement en modifiant les propriétés des nuages. Ces mécanismes radiatifs des aérosols, qui sont l'effet direct, l'effet indirect et l'effet semi-direct, s'affichent à la figure 1.4 et ils sont présentés subséquentement.

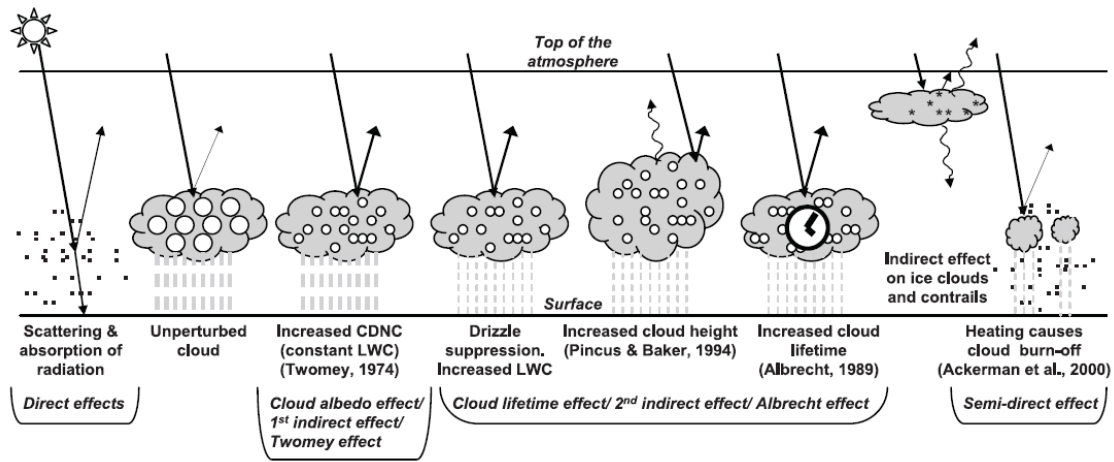


FIG. 1.4 – Diagramme présentant les différents mécanismes radiatifs des aérosols. D'après IPCC (2007).

- L'effet direct est le mécanisme où les aérosols interceptent (via la diffusion et/ou l'absorption) le rayonnement selon leurs propriétés optiques et conduisent à du réchauffement ou du refroidissement de la planète.
- L'effet indirect est le mécanisme où les aérosols interagissent avec les nuages en modifiant leurs propriétés microphysiques et comme résultat le cycle hydrologique. L'effet indirect fait plus précisément référence à deux processus distincts, qui conduisent à un refroidissement de l'atmosphère (Lohmann and Feichter, 2005).
 1. Le premier effet indirect ou l'effet lié à l'albédo des nuages se rapporte aux modifications de l'albédo des nuages par le fait que les aérosols agissent comme des noyaux de condensation nuageux, donc ils peuvent altérer le spectre des gouttelettes nuageuses (sans modifier la quantité d'eau liquide) et augmenter la réflectivité des nuages.
 2. Le second effet indirect ou l'effet lié à la durée de vie des nuages fait suite au premier. Il est traduit par une augmentation du contenu liquide et une diminution des précipitations car la taille des gouttelettes nuageuses est devenue plus petite. Cette décroissance de la taille entraîne une augmentation de leur durée de vie dans le nuage vis-à-vis de la précipitation.
- L'effet semi-direct correspond à la modification du champ nuageux par l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols (surtout des carbones suies), qui créent un réchauffement au niveau du sommet des nuages bas en conduisant à une évaporation des nuages bas et donc à une diminution du couvert de ceux-ci (Ackerman et al., 2000).

Ces définitions sont évidemment schématiques, car les différents effets peuvent co-exister et interagir entre eux. Par la figure 1.1, qui présente le forçage radiatif moyen à l'échelle du globe en 2005 pour les agents et mécanismes importants, on peut voir que l'effet direct moyen des aérosols est $-0.5 \pm 0.4 \text{ Wm}^{-2}$, tandis que l'effet moyen lié à l'albédo des nuages est -0.7 Wm^{-2} avec un intervalle d'incertitude $[-1.8, -0.3] \text{ Wm}^{-2}$.

Aérosols	Forçage radiatif direct (Wm^{-2})
Sulfates	-0.40 ± 0.20
Fuel fossile (carbone organique)	-0.05 ± 0.05
Fuel fossile (carbone suie)	$+0.20 \pm 0.15$
Feux de biomasse	$+0.03 \pm 0.12$
Nitrates	-0.10 ± 0.10
Minéraux	-0.10 ± 0.20
<i>Total</i>	-0.50 ± 0.40

TAB. 1.2 – Forçage radiatif direct global entre la période préindustrielle et le présent pour les différents types d’aérosols. D’après IPCC (2007).

On doit souligner que le dernier rapport du GIEC n’estime pas ni l’effet lié à la durée de vie des nuages ni l’effet semi-direct. Les valeurs susmentionnées sont basées surtout aux résultats issus des models, tandis que l’estimation du forçage radiatif direct des aérosols par des satellites est plus élevée (en valeur absolue), indiquant une sous-estimation probable de l’impact des aérosols (Bellouin et al., 2005). Selon Chung et al. (2005) la réduction du rayonnement solaire à la surface est 10 fois plus importante que celle au sommet de l’atmosphère, étant donné que cette dernière peut changer de signe (gain) à l’échelle régionale. Dans tous les cas, ces valeurs du forçage radiatif des aérosols montrent clairement leur importance pour le système climatique, car ils sont l’agent le plus important après le dioxyde de carbone (Fig. 1.1). Ici, on doit remarquer que l’action significative des aérosols à refroidir la planète masque le vrai réchauffement induit par les gaz à effet de serre, car leur temps de vie est très petit par rapport des temps de vie des gaz à effet de serre et simultanément il y a une tendance de diminuer leur quantité émise dans l’atmosphère, via la restriction de leurs émissions. Ce commentaire signifie que dans l’avenir le réchauffement climatique peut devenir plus intense de ce prévu jusqu’à maintenant (Andreae et al., 2005). Un événement qui rend impérative la nécessité de mieux estimer leur impact radiatif le plus tôt possible, afin de mieux calculer le futur forçage radiatif global.

Le tableau 1.2 expose le forçage radiatif dû à l’effet direct pour les différents types des aérosols selon le dernier rapport du GIEC. On peut noter que la double action de la diffusion et l’absorption, tendant à la fois au réchauffement et au refroidissement, illustre la difficulté à évaluer avec précision le rôle des aérosols sur le climat (e.g. aérosols feux de biomasse et minéraux). Pourtant, la plupart des aérosols refroidissent la planète. Cet effet est dû notamment aux sulfates provenant de l’oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) qui ont un fort pouvoir de rétrodiffusion. Par contre le carbone suie émis par l’utilisation des combustibles fossiles et par les feux de biomasse a des propriétés d’absorption qui le distinguent des autres composantes de l’aérosol, car il a un forçage radiatif positif. On doit mentionner que dans le cadre de ce travail on abordera seulement l’effet direct des aérosols et plus précisément le forçage radiatif des aérosols feux de biomasse, car leur incertitude est quatre fois leur valeur moyenne (la plus grande à taux relatif parmi les différents types d’aérosols) (Tab. 1.2). Une discussion sur l’effet radiatif des aérosols feux de biomasse sera réalisée au chapitre 5. Ici, on mentionne seulement que le forçage

radiatif du carbone suie dépend du mélange (externe ou interne) avec d'autres types d'aérosols selon les études de modélisation de Jacobson (2001), où il a trouvé que le mélange interne est plus approprié pour la description des aérosols du carbone suie, mais ce mélange rend le forçage radiatif plus positif.

1.3 La Méditerranée

La région où on va concentrer nos études d'ozone et d'aérosols est la mer Méditerranée (Fig. 1.5). Habituellement, elle est divisée en trois parties : le bassin occidental de la péninsule Ibérique aux Apennines, le bassin central des Apennines à la péninsule Balkanique et finalement le bassin oriental ou levantin de la péninsule Balkanique aux côtes libanaises et israéliennes (Millan et al., 2002). La péninsule Ibérique sépare la Méditerranée de l'océan Atlantique. Ses hautes montagnes, ainsi que les montagnes des péninsules Italienne et Balkanique fonctionnent comme des barrières orographiques, qui ne permettent pas le déplacement des systèmes météorologiques dans la direction ouest-est. De l'autre côté, les Pyrénées, les Alpes et les Balkans en Europe, l'Atlas en Afrique du nord et le Taurus et la péninsule Anatolienne en Asie Mineure ne permettent pas le déplacement des systèmes météorologiques dans la direction nord-sud. Or, le bassin méditerranéen fonctionne comme une interface naturelle entre les systèmes frontaux au nord, le front intertropical au sud et la mousson asiatique à l'est.

Le bassin méditerranéen est unique dans le monde grâce à sa position géographique, laquelle l'apporte en dessous de la branche descendante de la circulation de Hadley pendant l'été, laquelle isole partialement la région de son entourage, étant donné que durant l'hiver il est dominé par les vents d'ouest et la cyclogenèse provoquée par le contraste thermique entre l'air chaud au dessus de la mer et l'air relativement froid aux régions adjacentes continentales. L'alternation entre ces deux régimes et l'influence importante de la mer Méditerranée, qui constitue un élément plutôt conservateur (elle est quasi-fermée), rend cette région vulnérable aux changements climatiques de grande échelle



FIG. 1.5 – La région méditerranéenne vue par MODIS. D'après <http://www.icare.univ-lille1.fr>.

(Bolle, 2003). La structure complexe de l'orographie qui entoure la mer Méditerranée ne permet pas facilement la généralisation de la variabilité climatique, la compréhension de l'impact de la végétation dans le cycle hydrologique et plus généralement la modélisation du climat méditerranéen. On a besoin de modèles de haute résolution pour analyser au moins jusqu'à un point les caractéristiques côtières et la variété des écosystèmes, laquelle est indispensable afin d'inclure les effets de la couche limite autant de la mer que de la topographie. Cette complexité ne permet pas facilement des prévisions sur la variation du climat méditerranéen sous les changements climatiques globaux, étant donné qu'elle explique l'incompétence des modèles globaux climatiques dans cette région.

Le climat méditerranéen est caractérisé par les hivers tempérés et humides et les étés chauds et secs, avec un manque important d'eau au sous-sol, tandis que durant les saisons transitoires les caractéristiques du temps oscillent entre les conditions météorologiques susmentionnées (Zerefos et al., 2002). La température moyenne pendant le mois le plus chaud peut être plus élevée de 22°C . L'intense différence entre les hivers humides et les étés secs est causée par la variation saisonnière de la dominance des tempêtes cycloniques pendant l'hiver, qui sont remplacées par les cellules subtropicales de haute pression au dessus des océans adjacents pendant l'été avec d'air tropical maritime subsident qui provoque les conditions secs pendant l'été. En plus, il y a un gradient extrême en travers du bassin méditerranéen, avec des températures moyennes annuelles froides de -2°C aux Alpes (hypsomètre : 2500 m) jusqu'à 22°C aux plaines chaudes de l'Afrique nord. Un gradient similaire existe également pour le niveau de précipitation avec un maximum au nord du bassin (côte adriatique orientale) et un minimum à l'Afrique du nord. Aussi, les précipitations sont plutôt épisodiques au sud du bassin, vu qu'elles sont davantage régulières au nord. Un climat similaire on rencontre dans tous les continents entre 30° et 45° en latitude (non seulement à l'hémisphère nord) (Bolle, 2003). Cependant, le rôle de la mer Méditerranée est crucial à la conformation de ce qu'on appelle climat méditerranéen. Grâce à cette mer quasi-fermée le climat méditerranéen est étendu à une grande région et non comme aux autres continents dans une bande littorale. A grande échelle la mer gagne plus d'énergie solaire qu'elle perd dans le domaine infrarouge, en fonctionnant comme une source de chaleur pour les régions adjacentes continentales.

Des études récentes montrent que le climat de la Méditerranée change et plus précisément il y a une tendance de diminution du niveau de précipitation totale surtout pendant la période estivale avec une augmentation coïncidente des pluies orageuses (Lelieveld et al., 2002; Millan et al., 2005b,a). Le résultat de cette modification du cycle hydrologique est l'amplification des pressions qui peuvent conduire graduellement à la désertification de la région méditerranéenne. Un autre facteur qui amplifie la désertification est les feux, qui modifient l'usage de la terre et émettent des polluants. Les incendies au niveau du bassin sont favorisés par le climat chaud et sec pendant l'été, étant donné que la diminution des précipitations induite par le changement climatique aide à leur inflammation. Ceci devient plus clair, si on compare les feux au niveau de l'Union Européenne, où on trouve des incendies quasi exclusivement aux pays méditerranéens (EFFIS, 2008). De l'autre côté, le climat estival favorise aussi la pollution atmosphérique, en diminuant la qualité de l'air. En vérité, l'ensoleillement est intense pendant l'été, un fait qui permet la formation de polluants photochimiques et d'aéro-

sols. Pourtant, les polluants et leurs précurseurs peuvent également être transportés en affectant de cette façon la qualité de l'air au niveau du bassin.

Ensuite, on va examiner les différents processus de transport en région méditerranéenne ainsi que la variabilité d'ozone et d'aérosols au bassin, qui constituent les sujets principaux de ce travail.

1.3.1 Processus de transport en région méditerranéenne

Le flux moyen aux extratropiques est caractérisé par les vents d'ouest. La position géographique de l'anticyclone d'Açores et de la dépression d'Islande peuvent modifier le flux zonal et d'autant elles ont une influence majeure aux processus de transport au bassin méditerranéen. Lorsque l'anticyclone et la dépression sont bien développés et le gradient de pression est relativement important, on trouve de transport des masses d'air relativement humides de l'océan Atlantique en Europe et la Méditerranée, un processus qui a lieu plutôt pendant l'hiver. Pendant l'été la zone de la convergence intertropicale et l'anticyclone d'Açores se déplacent vers des latitudes plus hautes. Donc, les vents d'ouest passent plus au nord et en général n'affectent pas tant le bassin méditerranéen. Cet événement permet l'augmentation de la fréquence du transport des masses d'air à partir des régions nordistes ou orientales d'arriver au bassin (Traub et al., 2003). Le découplage de la circulation zonale permet aussi le développement de la dynamique interne, laquelle est déterminée plutôt par les gradients de température entre la mer et les régions continentales. Les effets topographiques deviennent de plus en plus importants et interagissent avec les systèmes synoptiques, qui sont plutôt tempérés dans la région méditerranéenne pendant cette période estivale. L'existence de montagnes et de différences de la couverture végétale favorisent le développement des phénomènes de mésoéchelle comme les flux thermiques anabatiques (Bolle, 2003).

La figure 1.6 présente un schéma des processus locaux - régionaux qui prévalent au bassin méditerranéen pendant la période estivale selon l'étude de Millan et al. (1997). L'existence des hautes montagnes autour de la Méditerranée comme les Alpes, les Pyrénées et les Apennines favorise le développement des brises orographiques, qui peuvent injecter des masses d'air jusqu'à 5 km en altitude. Dans le chapitre 4, on va étudier les brises orographiques aux Pyrénées et leur influence aux mesures d'ozone dans un site d'haute altitude. Egalement, on rencontre au bassin d'injection des masses d'air jusqu'à 3-5 km provoquée par des cycles diurnes convectifs au dessus des larges régions qui sont sèches, comme le plateau central espagnol ou le plateau d'Anatolie. Cette injection convective est accompagnée par subsidence de compensation au dessus des régions maritimes comme le golfe du Lion. Aux régions littorales où il y a des montagnes, les brises de mer se combinent avec les brises de pente pour créer des recirculations des masses d'air. Les pentes agissent comme des cheminées orographiques qui transportent l'air du sol dans la troposphère libre, comme on verra au chapitre 4. Le résultat est la création des couches-réservoirs d'ozone par exemple au dessus des côtes et la mer, épaisses de 2-3 km et d'une extension de 300 km. Ces couches-réservoirs, qui reviennent après 2-3 jours, fonctionnent comme des réacteurs géants naturels, lorsque l'ensoleillement est important, où les émissions de NO_x et d'autres précurseurs sont transformés en oxydants (Millan et al., 2000, 2002).

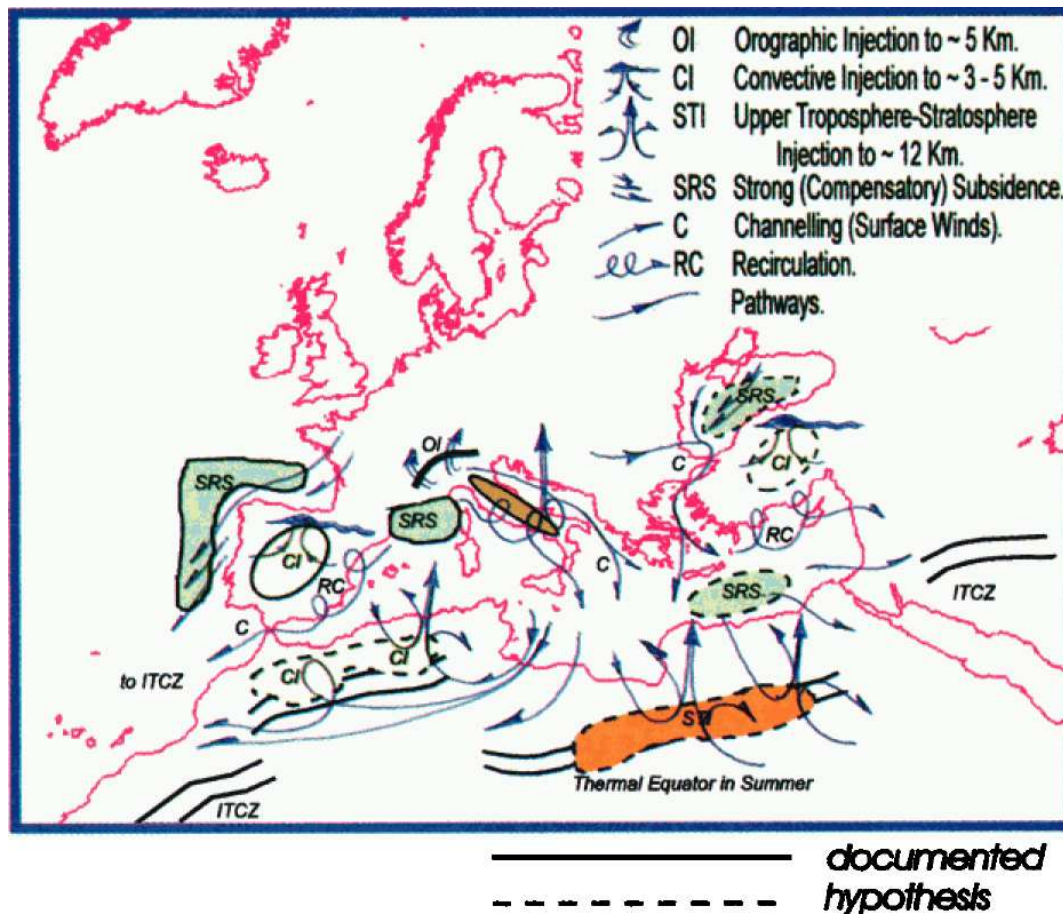


FIG. 1.6 – Diagramme des circulations qui ont lieu au bassin méditerranéen pendant l'été. D'après Millan et al. (1997).

Aussi dans la région méditerranéenne, on trouve le phénomène de la canalisation des vents, comme c'est le cas aux passes de Gibraltar où il y a les vents tarifa causés par la subsidence anticyclonique au large des côtes espagnoles pendant la nuit et les etesians en mer Egée (ça provient du mot grec ετήσιος qui veut dire annuel). Plus spécifiquement en Méditerranée orientale pendant la période estivale, la combinaison des hautes pressions au dessus de l'Europe sud-est avec les basses pressions au dessus du Moyen Orient résultent à la création d'un flux nord-est au dessus de la mer Egée. Ce flux du nord pénètre à la côte africaine à cause du système de basse pression au dessus de Sahara. L'effet de tunnel à la mer Egée plus le flux de pression actuel synoptique résultent aux vents estivaux du nord, qui ont une intensité et une consistance remarquable (Zerefos et al., 2002). L'existence des etesians ne signifie pas un flux constant du nord pendant toute la période estivale, mais plutôt que ce flux est caractéristique de cette période.

En général, la Méditerranée constitue le carrefour des masses d'air où les émissions polluées rencontrent les émissions naturelles (Mellouki and Ravishankara, 2007). Ces émissions incluent des gaz traces comme les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les composés organiques volatiles et les aérosols. Cependant, les masses d'air ne sont pas

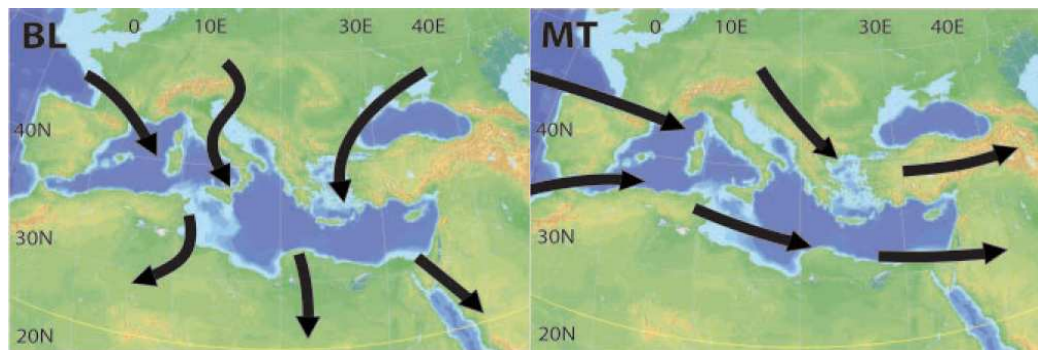


FIG. 1.7 – Diagramme des trajectoires pendant la campagne MINOS en été 2001, représentant les parcours des masses d'air d'environ 3 jours dans la basse troposphère jusqu'à 4 km (à gauche) et la moyenne troposphère 4-8 km (à droite). D'après Lelieveld et al. (2002).

seulement d'origine méditerranéenne, mais aussi (ou surtout) amenées au bassin par le transport à longue distance. En vérité, le transport à longue distance joue un rôle très important à la détermination de la variabilité troposphérique observée au sein du bassin méditerranéen (Lelieveld et al., 2002; Gerasopoulos et al., 2003; Kalabokas et al., 2007). Le temps de résidence pendant le transport à longue distance des masses d'air dans le bassin est des quelques jours (1 jusqu'à 4), pourtant celui-ci est suffisant pour permettre le mélange entre des masses d'air polluées et de l'Afrique chargées en particules désertiques (Kallos et al., 2007). Aussi, ce temps permet la production des nouvelles particules ou la transformation photochimique qui conduit à la production d'ozone ou d'autres gaz. La figure 1.7 présente un schéma des trajectoires calculées pendant la campagne MINOS en août 2001, dans la basse troposphère (0-4 km) et la moyenne troposphère (4-8 km). On peut observer que les masses d'air dans la basse troposphère viennent du nord, traversent la Méditerranée et continuent en Afrique. C'est connu que l'Europe est plus industrialisée par rapport à l'Afrique et de ce fait plus polluée en ozone (Millan et al., 2002). Fishman et al. (2003) ont indiqué cette différence entre les deux continents sur toute la colonne troposphérique d'ozone en utilisant des données satellitaires. Item à la montagne Cimone (2165 m) au nord d'Italie, les masses d'air les plus polluées sont d'origine européenne, tandis que les concentrations les plus faibles en ozone sont reliées aux masses d'air du désert Sahara (Bonasoni et al., 2000), un résultat conforme aux autres études (Kouvarakis et al., 2000; Kourtidis et al., 2002). A l'inverse les masses d'air d'origine africaine sont souvent chargées en aérosols désertiques (Zerefos et al., 2001; Vrekoussis et al., 2005). De plus, même au niveau du continent européen il y a un gradient de pollution avec des concentrations des gaz traces plus élevées aux rétrotrajectoires de l'Europe orientale par apport de l'Europe occidentale (Traub et al., 2003) et une tendance équivalente pour les aérosols (Amiridis et al., 2005). Donc, la pollution dans le bassin provient surtout des sources industrielles, commerciales et de combustion domestique par l'Europe, les Balkans et la mer Noire. Egalement, les pays européens de la mer Noire affectent plutôt la Méditerranée orientale avec les feux des forêts et les émissions de combustion agricole pendant la période sèche (Sciare et al.,

2008). De l'autre côté, les émissions naturelles du désert Sahara, de la végétation qui entoure la Mer Méditerranée et de la Méditerranée elle-même aussi influencent le bassin. On doit noter que les vents du sud (d'origine africaine) ont lieu plutôt pendant les périodes transitoires comme le printemps et l'automne (Mellouki and Ravishankara, 2007). En outre, le transport à longue distance des masses d'air depuis la stratosphère vers la basse troposphère de l'Europe du sud n'est pas un phénomène inhabituel (e.g. Stohl and Trickl, 1999). Quelques cas de transport d'ozone stratosphérique ont déjà été détectés à Thessalonique, au nord de la Grèce (Galani et al., 2003), alors que Roelofs et al. (2003) ont estimé que les masses d'air stratosphériques contribuent jusqu'à 30% au niveau d'ozone estival observé à la moyenne troposphère de la Méditerranée orientale. Finalement, les masses d'air transportées de l'atmosphère d'océan Atlantique, mais également de l'Asie (via la haute troposphère) peuvent arriver au bassin sous des conditions de transport favorables.

1.3.2 L'ozone et les aérosols en Méditerranée

L'étude d'ozone en Méditerranée a commencé en retard par rapport à l'Europe centrale (Scheel et al., 1997), bien que les dernières quinze ans la situation s'est améliorée surtout avec la réalisation des campagnes comme par exemple : MEDCAPHOT-TRACE (Ziomas, 1998), MINOS (Lelieveld et al., 2002) et PAUR (Zerefos et al., 2002). Simultanément, même dans nos jours le nombre d'études en Afrique du nord est très limité. Comme on a déjà mentionné, le bassin méditerranéen est caractérisé par son ensoleillement intense, or on s'attend que ce fait en combinaison avec les précurseurs anthropogéniques et biogéniques d'ozone émis ou transportés dans la région va favoriser la production photochimique d'ozone. Cependant, ensuite on constate que la photochimie ne semble pas être le facteur prépondérant qui détermine la variabilité d'ozone au bassin méditerranéen.

La figure 1.8 présente le cycle diurne climatologique d'ozone à plusieurs sites avec des caractéristiques différents en Espagne et en Grèce pendant la période estivale. L'image 1.8 à gauche affiche l'ozone aux 3 sites espagnols pour le mois du juillet 1996, où Grao est un site côtier, Villafranca se situe au sommet d'une vallée et Morella est une station montagneuse, étant donné que les deux derniers sites ont presque la même altitude (1150 m) et ils se trouvent à une distance des quelques dizaines de kilomètres de la mer Méditerranée. On peut observer la modification importante de la forme du cycle diurne du site côtier au site montagneux. Sur la côte, le profile semble comme un onde carré, où une augmentation rapide est suivie par un plafond d'ozone pendant l'après midi et une diminution aux valeurs basses pendant la nuit. Par contre, le site de montagne présente un cycle diurne presque aplati avec des concentrations d'ozone élevées jour et nuit, car pendant la nuit il se trouve dans les couches réservoirs créées durant la journée, qui sont amenées par la brise de mer (voir la section précédente). Le site de Villafranca montre une attitude intermédiaire, étant donné qu'on peut remarquer l'influence de la brise de mer qui arrive vers 12 TU et provoque une seconde phase d'accroissement en créant un maximum vers 15 TU (Millan et al., 2000). Cette figure montre clairement la dépendance de la variation d'ozone selon les caractéristiques topographiques du chaque site et la difficulté de nommer un site représentatif d'une région. En vérité, une autre

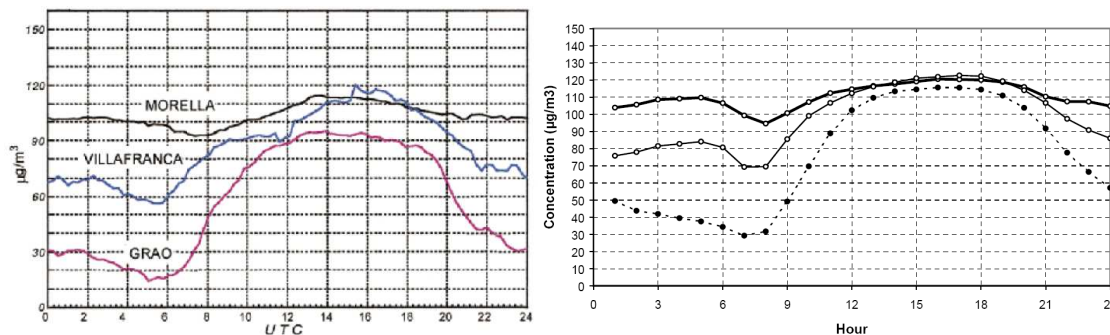


FIG. 1.8 – Mesures climatologiques d’ozone à plusieurs sites en Espagne (à gauche) et en Grèce (à droite) pendant la période estivale. Voir le texte pour détails. D’après Millan et al. (2000) et Kalabokas and Repapis (2004).

étude en Espagne méditerranéenne, un peu plus au nord, présente des résultats inversés avec une concentration d’ozone élevée et une variabilité journalière moins importante pour un site côtier par rapport à un site montagneux (Ribas and Penuelas, 2004). Donc, hors la topographie complexe de la Méditerranée, on ne doit pas oublier l’importance des sources locales et le rôle des processus du transport à la détermination des niveaux d’ozone.

De l’autre côté, la Méditerranée orientale se présente comme un lieu où les concentrations d’ozone peuvent dépasser 110 ppb à la surface pendant l’été selon le modèle MOZART (Brasseur et al., 1998), étant donné qu’en même temps les mesures rurales d’ozone sont généralement plus élevées en comparaison avec des mesures correspondantes de l’Europe du centre/nord (Kalabokas et al., 2000; Kalabokas and Repapis, 2004). L’image 1.8 à droite présente le cycle diurne d’ozone à trois sites grecs, pourtant on s’intéresse seulement au site d’Aliartos, qui est un site rural continental en plaine (ligne tiretée, en bas), car les deux autres sites sont plutôt urbains, tandis que leurs mesures affichées sont sous des conditions spéciales (vent du nord et vitesse supérieure à 5 m/s). L’image affiche l’ozone moyen de la période 1996-1999 pendant les mois juillet et août, où on peut observer une forte variabilité, car les concentrations d’après midi sont environ trois fois plus élevées que celles de la nuit. Aussi, on peut remarquer la coïncidence des mesures d’ozone pendant l’après midi, indiquant une homogénéité spatiale sur une zone des plusieurs dizaines de kilomètres, quand le flux est du nord (air plutôt propre) (Kalabokas and Repapis, 2004). Or, Aliartos présente une variabilité diurne similaire à celle de Grao, malgré que l’un site soit continental et l’autre maritime ce qui confirme la conclusion du paragraphe précédent. On doit également noter que l’après midi l’ozone approche la concentration de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, qui est un seuil selon les normes fixées par l’Union Européenne, qui ne doit pas être dépassé plus de 25 jours par an (section 1.1), bien qu’il s’agit des sites ruraux. Cependant, la variation mensuelle d’ozone suggère que cette valeur élevée pendant l’été est plutôt le résultat du transport à longue distance. Le rôle important du transport, surtout durant la période estivale, a été confirmé aussi au site maritime grec Finokalia, lequel ne présente pas un cycle diurne important indiquant le rôle faible de la photochimie en contraste avec Aliartos (Kouvarakis et al., 2000; Gerasopoulos et al., 2006b). Le rôle secondaire de la

photochimie en Méditerranée orientale a été également confirmé par les résultats de la campagne PAUR, où on trouve que les émissions anthropogéniques grecques n'affectent pas vraiment les niveaux d'ozone en Méditerranée orientale (Zerefos et al., 2002).

La différence des niveaux d'ozone entre l'Europe centrale et la Méditerranée existe aussi pour la basse troposphère. La comparaison des profils moyens d'ozone pendant l'été entre la troposphère libre méditerranéenne et celle de l'Europe centrale montre que la première est plus chargée en ozone, étant donné que selon les résultats de modélisation environ 30% de l'ozone trouvé dans la moyenne troposphère méditerranéenne vient de la stratosphère (Roelofs et al., 2003; Fischer et al., 2006). La différence entre les deux régions devient encore plus importante dans la couche limite où elle peut atteindre jusqu'à 40% (Varotsos et al., 1993; Kalabokas et al., 2007). En ce qui concerne des niveaux d'ozone dans la basse troposphère, Koloutsou-Vakakis et al. (2001) reportent des concentrations entre 25 et 60 ppb dans la troposphère libre au dessus du département de Macédoine. Varotsos et al. (1993) ont trouvé de valeurs vers 50 ppb entre 3 et 4 km au dessus d'Athènes pendant l'hiver de 1991-1992, en réalisant 20 radiosondages d'ozone. Aussi, Ancellet and Beekmann (1997) en utilisant des ozonesondes pendant la période 1990-1995 en Méditerranée occidentale (au sud de la France), obtiennent une valeur moyenne de 57.4 ± 1.1 ppb pour l'altitude entre 2.5 et 3.5 km. Cette concentration est très proche aux résultats de Kalabokas et al. (2007) (57 ppb à 700 hPa [~ 3 km]), qui ont utilisé les données estivales du programme MOZAIC pour la région de la Méditerranée orientale entre 1996 et 2002. Etant donné que Traub et al. (2003) mentionnent une concentration plus élevée à 73 ppb pendant la campagne MINOS entre 2 et 4 km pour les masses d'air d'origine européenne. Finalement, Kourtidis et al. (2002) mentionnent que l'origine des masses d'air est essentielle non seulement en surface mais plus généralement dans la basse troposphère (jusqu'à 5 km), où ils ont trouvé que l'ozone est 1.5-2.2 fois plus enrichi dans le cas où il vient du continent européen par rapport à l'Afrique, ou quand il s'agit des masses d'air âgées. Donc, malgré l'ensoleillement intense pendant l'été, ce n'est pas la photochimie qui contrôle la concentration d'ozone, mais le transport à longue ou moyenne distance (Kouvarakis et al., 2002; Ancellet and Ravetta, 2005; Gerasopoulos et al., 2005; Ladstätter-Weissenmayer et al., 2007), bien que la transformation photochimique ne peut pas être négligée surtout pour le bassin occidental (Colette et al., 2006).

Avant de passer aux résultats d'aérosols au niveau du bassin, on mentionne rapidement des concentrations des oxydes d'azote en Méditerranée orientale, car ils seront utilisés au chapitre 3. Au site de Finokalia en Crète, pendant la campagne MINOS, Vrekoussis et al. (2004b) rapportent des mesures nocturnes de NO_2 avec des concentrations d'environ 450 ppt, tandis que l'étude climatologique (2 ans) de Vrekoussis et al. (2006) au même site note des concentrations nocturnes de 560 ± 600 ppt durant la période estivale. Egalement au même site, une statistique interannuelle rend une concentration moyenne de 57 ± 41 ppt pour le NO (Gerasopoulos et al., 2005). Glavas (1999), qui a mesuré les oxydes d'azotes dans un site rural en Grèce et il a trouvé une concentration moyenne pour NO_x entre 500 et 700 ppt. Dans la troposphère libre, Traub et al. (2003) citent des concentrations de NO 20-40 ppt pour l'altitude 2-4 km pendant la campagne MINOS. Tandis que Pont et al. (2003), qui ont réalisé des vols au dessus de la France

pendant juillet 2000, ont trouvé des concentrations de NO_x d'environ 5 ppb.

Outre l'étude de l'ozone, le bassin méditerranéen constitue une région importante également pour celle des aérosols, lesquels exercent un effet climatique considérable surtout pendant l'été, dû aux conditions sans nuages et l'intensité élevée de l'ensoleillement. On doit noter que la mer Méditerranée dispose une épaisseur optique moyenne qui est parmi les plus élevées des régions maritimes du monde, étant donné qu'elle est 2 à 10 fois plus grande de celle de l'océan Pacifique nord, qui est considéré comme l'environnement le moins pollué aux petites latitudes de l'hémisphère nord (Lelieveld et al., 2002). En vérité, pendant l'été au moins le bassin oriental est caractérisé modérément à exhaustivement selon sa charge en aérosols (Formenti et al., 2001). La charge en aérosols de l'atmosphère méditerranéenne varie largement non seulement dans le temps, mais également dans l'espace. Il y a des gradients le long du bassin méditerranéen pour les aérosols grosses à cause d'importation des poussières désertiques au bassin orientale plus fréquente et plus importante en quantité, étant donné que les niveaux des aérosols fins sont très similaires (Querol et al., 2009). Quelques études montrent que la quantité d'aérosols a augmentée depuis les années cinquante, au moins aux grands centres urbains, bien que cette observation ne semble pas d'être valable pour l'ensemble du bassin. Dans la région méditerranéenne, trois types d'aérosols sont prépondérants : les aérosols urbains, maritimes et désertiques. Lazaridis et al. (2005) mentionnent en utilisant des données de la campagne SUB-AERO que la Méditerranée orientale est caractérisée par une charge lourde des aérosols pendant l'été, laquelle est composée par des matériaux anthropogéniques ($SO_4^{=}$, NO_3^-) et biogéniques (NH_4^+), de la poussière saharienne et des aérosols maritime/naturels (Na^+ , Cl^-). Aussi, une source supplémentaire est les aérosols feux de biomasse (Formenti et al., 2002b), mais laquelle est limitée à la période estivale, où malgré les températures élevées, les feux consomment du matériel partiellement humide grâce à l'influence de la mer aux régions continentales (Bolle, 2003).

La structure verticale de la basse troposphère méditerranéenne apparaît complexe avec une superposition des plusieurs couches turbulentes depuis le sol jusqu'à la troposphère libre propre à une altitude de 2-4 km (Dulac and Chazette, 2003). Comme pour l'ozone le transport des masses d'air polluées depuis l'Europe augmente la charge en aérosols, étant donné que maintenant il y a une différenciation des masses d'air européennes, avec celles de l'Europe orientale d'être plus polluées en aérosols (Amiridis et al., 2005). Comme on a vu à la section précédente, les aérosols anthropogéniques sont transportés depuis l'Europe et l'Asie Mineure vers la Méditerranée et dans la suite l'Afrique du nord. Ce type de transport est favorable pendant la période estivale dû aux circulations synoptiques et de mésoéchelle prévalues, et aussi à la limitation de la déposition humide (Lazaridis et al., 2006). Egalement, les processus photochimiques de cette période peuvent produire des concentrations élevées des aérosols anthropogéniques comme les sulfates, qui sont transportés plutôt vers le bassin oriental (Kallos et al., 2007). Pourtant, en ce qui concerne les aérosols on doit ajouter le transport depuis le désert Sahara (Formenti et al., 2001). L'importation de poussière par le désert Sahara constitue un phénomène assez habituel pour la région de la Méditerranée (Papayannis et al., 2005a; Gerasopoulos et al., 2006a; Papayannis et al., 2008).

La figure 1.9 présente l'épaisseur optique moyenne à 550 nm selon une étude cli-

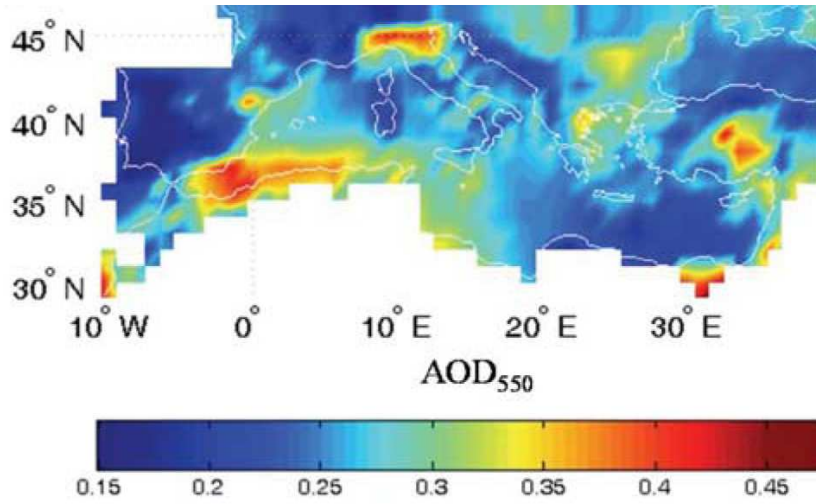


FIG. 1.9 – Valeur moyenne (climatologie de 6 ans) de l'épaisseur optique à 550 nm mesurée par MODIS pendant l'été. D'après Papadimas et al. (2008).

matologique de 6 ans pour la région méditerranéenne pendant l'été (Papadimas et al., 2008). Les valeurs élevées (> 0.35) de l'épaisseur optique moyenne dénotent les régions avec une forte production des aérosols anthropogéniques comme la vallée de Pô en Italie du nord et la ville de Caire en Egypte, mais aussi l'influence des aérosols désertiques aux côtes de l'Afrique nord (surtout en Méditerranée occidentale pour cette période). La valeur moyenne de l'épaisseur optique pour tout le bassin pendant l'été est 0.27 ± 0.03 . En utilisant des lidars du réseau EARLINET, Papayannis et al. (2005a) ont estimé climatologiquement l'épaisseur optique moyenne à 355 nm pendant des événements d'importation d'aérosols désertiques entre le sol et 5 km au bassin oriental. Ils mentionnent qu'elle est 0.69 ± 0.12 à Athènes et 0.65 ± 0.10 à Thessalonique, tandis que la couche désertique contribue environ pour un tiers de ces valeurs. Pour comparaison l'épaisseur optique totale à 355 nm à Thessalonique selon une climatologie de 4 ans est 0.63 ± 0.27 où la troposphère libre contribue environ 30% à cette valeur et jusqu'à 55% pour quelques cas individuels avec des aérosols sahariens (Amiridis et al., 2005). A 500 nm, à Thessalonique et à l'observatoire de Mont Athos (100 km à l'est de Thessalonique) l'épaisseur optique climatologique est 0.23 (Gerasopoulos et al., 2003).

L'épaisseur optique des aérosols reflète leur impact radiatif. Bergamo et al. (2008) ont calculé le forçage direct des aérosols anthropogéniques en différents sites du réseau AERONET dans la Méditerranée. Ils ont trouvé que pendant la période estivale l'effet direct moyen mensuel au sommet de l'atmosphère est $-4 \pm 1 \text{ W m}^{-2}$ aux sites pollués et $-3 \pm 1 \text{ W m}^{-2}$ aux sites moins pollués, tandis qu'au sol les valeurs respectives sont $-7 \pm 1 \text{ W m}^{-2}$ et $-4 \pm 1 \text{ W m}^{-2}$. Pourtant, les valeurs du forçage radiatif pour des cas individuels sont plus importantes. di Sarra et al. (2008) mentionnent que en Méditerranée centrale le forçage moyen au spectre solaire des aérosols désertiques pendant le solstice estival est -30 W m^{-2} au sol. De l'autre côté, Formenti et al. (2002a) ont calculé le forçage radiatif (au spectre solaire) des aérosols feux de biomasse, et ils trouvent -64 W m^{-2} au sol et -22 W m^{-2} au sommet de l'atmosphère. Markowicz et al. (2002) reportent une

épaisseur optique moyenne 0.21 (500 nm) pendant la campagne MINOS, tandis qu'ils mentionnent une diminution journalière moyenne de la radiation solaire de 17.9 Wm^{-2} au sol et de -8.3 Wm^{-2} au sommet de l'atmosphère, dû principalement aux aérosols anthropogéniques. Au même site de Finokalia, Vrekoussis et al. (2005) constatent un albédo de diffusion simple climatologique de 0.89 ± 0.04 à 550 nm ainsi qu'une diminution du forçage radiatif de l'ordre de -12.6 Wm^{-2} au sommet de l'atmosphère. Ces modifications de la radiation solaire peuvent diminuer le niveau des précipitations avec les implications concomitantes au bassin oriental (e.g. désertification). Plusieurs résultats sur les effets radiatifs des aérosols feux de biomasse au bassin méditerranéen seront présentes au chapitre 5, afin qu'on ne répète pas les mêmes résultats deux fois, du moment qu'il n'y a pas beaucoup des études dans la région pour ce type d'aérosols.

Chapitre 2

Objectifs et méthodologie

2.1 Problématique

La troposphère est la première couche de l'atmosphère en contact avec la terre. Le mot troposphère est d'origine grecque (τροπόσφαιρα en grec). Il juxtapose deux mots : τροπή qui signifie la variation, l'évolution et σφαίρα qui signifie la sphère. Donc, ce terme représente précisément les propriétés de cette couche de l'atmosphère, car la troposphère se trouve en mouvement et en mélange permanent. La troposphère a une structure interne où on distingue selon la verticale deux grandes régions : la couche limite atmosphérique et la troposphère libre. Dans le cadre de ce travail, on abordera l'évolution de la variabilité verticale de troposphère et les paramètres ou les mécanismes qui l'influencent. La question 'pourquoi la troposphère est intéressante?' supporte deux réponses : premièrement il y a la réponse triviale que la science s'intéresse à tout par conséquent aussi à comprendre le fonctionnement de la troposphère. Deuxièmement, la troposphère constitue la région où se concentre l'activité humaine et une grande partie de la vie sur Terre, par conséquent son évolution influence majoritairement la vie (dans un sens général). La question suivante, qui naît, est : pourquoi insister sur la variabilité de la troposphère? La réponse se trouve dans la nature de la troposphère mentionnée ci-dessus, c'est à dire dans le fait qu'elle se modifie rapidement (l'échelle temporelle dépend du chaque phénomène) non seulement aux termes dynamiques mais également chimiques en influençant le climat, la qualité de l'air et finalement la vie sur Terre. Ce qu'on observe dans la troposphère chimique est la création, la destruction, l'advection et la convection des couches appauvries ou enrichies des différents constituants atmosphériques (e.g. Senff et al., 1996; Mattis et al., 2004; Minvielle et al., 2004b; Colette et al., 2005; Colette and Ancellet, 2005). Cette variabilité n'est pas seulement verticale mais aussi horizontale.

Cette thèse s'appuie sur l'observation de la variabilité de la troposphère à l'échelle locale ou méso pour deux constituants atmosphériques : l'ozone et les aérosols. Le choix de ces deux constituants se justifie par leur signification pour l'atmosphère (voir chapitre 1). En plus, comme on peut le voir sur la figure 2.1, les temps de vie de l'ozone et des aérosols dans la troposphère sont très proches (de l'ordre d'un mois), ainsi que leurs échelles spatiales associées (de l'ordre de 10 km). Leurs variabilités spatiales et

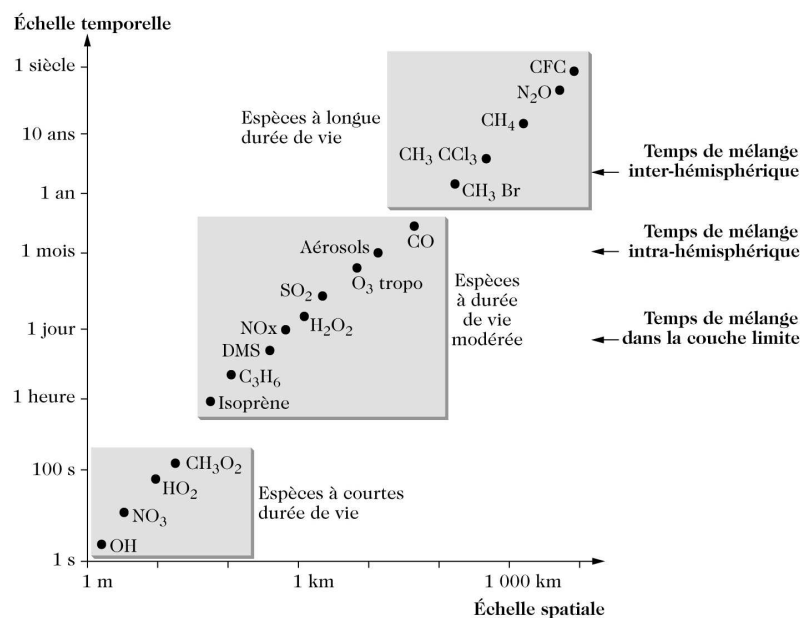


FIG. 2.1 – Comparaison des temps de vie et des échelles spatiales pour quelques espèces. D'après Delmas et al. (2005).

temporelles sont donc déterminées par les mêmes processus météorologiques, ce qui rend rationnel l'étude simultanée de leur variabilité. Dans cette thèse, on étudiera donc les processus qui déterminent leur variabilité dans la troposphère. On va se concentrer sur trois questions spécifiques :

1. Quels sont les processus qui influencent la distribution verticale d'ozone et d'aérosols dans la basse troposphère de la Méditerranée orientale ?
2. Jusqu'à quel point les mesures d'ozone au Pic du Midi sont-elles représentatives de la troposphère libre ?
3. Quels sont les impacts radiatifs des aérosols feux de biomasse dans la troposphère en Méditerranée ?

A première vue, ces questions n'ont pas des éléments communs à part de la variabilité de la troposphère. En vérité, derrière chaque question se cache un mécanisme prépondérant, lequel n'est pas le même pour toutes les questions, pourtant il joue quand même un rôle secondaire pour les autres questions. Le mécanisme principal de la première question est le transport à longue distance, parce que comme on a vu à la section 1.3 selon les études existantes il est le facteur prépondérant à la détermination du champ d'ozone et d'aérosols en Méditerranée orientale. Le mécanisme principal de la deuxième question est les brises orographiques, du moment qu'on se trouve dans une région montagneuse. Cependant, les mesures dans un site d'haute altitude ne sont pas seulement le résultat des brises orographiques, mais également elles sont influencées par le transport à longue distance. De l'autre côté, les brises orographiques et plutôt la brise de mer (qui un mécanisme similaire) ou leur combinaison sont très répandues et habituelles en Méditerranée (Millan et al., 1997; Svensson, 1998; Ziomas, 1998). Le mécanisme principal de

la troisième question est l'impact radiatif des aérosols, lequel modifie la stabilité de l'atmosphère et le flux solaire qui arrive au sol et des ces façons il influence les processus de transport susmentionnés. Inversement, les processus de transport amènent les aérosols au sein de la troposphère et leur mélange avec d'autres masses d'air, or ils influencent l'impact radiatif des aérosols. Un deuxième point commun est la région méditerranéenne, qui constitue une région spéciale climatologiquement de la Terre, de laquelle l'importance est décrite à la section 1.3. La vérité est que la région du Pic du Midi est influencée fortement par les masses d'air océaniques et elle se trouve plutôt aux limites de la région méditerranéenne. Cependant, comme on a déjà noté le mécanisme de la brise est très habituel en Méditerranée, étant donné que la région plus ample des Pyrénées, où le Pic du Midi se trouve, influence les masses d'air qui circulent en Méditerranée (e.g. Colette et al., 2006) et comme on pourra le constater au chapitre 3.

Pour répondre aux questions susmentionnées on a besoin d'échantillonner l'atmosphère chimique, dans notre cas principalement l'ozone ou/et les aérosols, en méso-échelle (2-2000 km et 2 minutes-2 jours) car c'est l'échelle des phénomènes qu'on veut étudier. Outre la nécessité des observations, pour mieux contraindre les mécanismes, qui ont lieu à la base de ces questions, et pour tester nos hypothèses éventuelles il nous faut des modèles numériques afin de simuler les différentes situations atmosphériques. La section suivante précise l'approche méthodologique employée pour étudier chaque question distincte.

2.2 Questions scientifiques et méthodologie

Afin d'aborder la question plus ample de la variabilité de la troposphère, on a adopté une méthodologie générale pour répondre aux trois questions posées. Celle-ci se décrit en trois étapes :

- A. Observations de l'atmosphère chimique.
- B. Analyse des données et des processus du transport (processus responsables de la variabilité).
- C. Modélisation (lagrangienne et chimique ou radiative) pour contraindre les processus ou estimer les impacts radiatifs.

Le premier avantage des observations est le fait qu'elles sont plus proches de la réalité qu'un modèle. Deuxièmement, on peut les utiliser pour l'initialisation des modèles, laquelle représente un dispositif très important pour une description correcte des processus. Comme indiqué, les phénomènes, qu'on veut étudier, sont d'échelle méso. Le lidar est capable d'échantillonner cette échelle de l'atmosphère d'une façon satisfaisante, car sa résolution temporelle est de quelques minutes et sa résolution verticale de quelques dizaines de mètres (Measures, 1984). Le lidar principal de ce travail sera présenté à la section 2.3. Cet instrument n'a pas été développé ou amélioré pendant cette thèse. Mais le traitement des données acquises pendant les différentes campagnes a nécessité de comprendre son fonctionnement avant de réaliser l'inversion du signal. Cela représente un travail considérable au total.

La deuxième étape de la méthodologie est l'analyse des données et des processus du transport. L'analyse des données est un pas régulier pour tous les enregistrements

scientifiques, cependant ceci ne signifie pas qu'il est trivial ou toujours facile à réaliser. Ensuite, on estime l'impact des processus du transport à la variabilité de la troposphère et surtout l'influence du transport à longue distance. On distingue ce processus, parce qu'il consiste un processus commun pour toutes les trois questions analysées dans ce travail. L'estimation du transport à longue distance sera basée sur le modèle lagrangien de dispersion FLEXPART.

La troisième étape est la modélisation soit des processus chimiques soit des propriétés radiatives d'aérosols. Dans le cadre de la thèse on n'a pas développé de nouveau modèle, mais on utilise des modèles existants, tandis que pour répondre en certaines questions susmentionnées on réalise le couplage entre eux. La modélisation des processus chimiques sera utilisée pour la deuxième question, qui sera analysée au chapitre 4, où on va utiliser les résultats du modèle eulérien tridimensionnel CHIMERE afin d'initialiser le modèle lagrangien CITTYCAT. La modélisation des propriétés radiatives d'aérosols sera réalisée au chapitre 5, où on va insister à l'étude des aérosols feux de biomasse en utilisant le modèle *MOMO*.

Tous les modèles, comme le lidar ALTO, seront présentés dans la section 2.3. Ensuite, on présente les trois questions scientifiques en insistant sur l'approche méthodologique employée pour chacune.

2.2.1 Quelles sont les processus qui influencent la distribution verticale d'ozone et d'aérosols dans la basse troposphère de la Méditerranée orientale ?

La première question de cette thèse se concentre autour des processus qui déterminent la variabilité verticale d'ozone et d'aérosols dans la basse troposphère en Méditerranée orientale. Il y a moins des recherches scientifiques sur la région de la Méditerranée orientale par rapport de l'autre moitié du bassin ou de l'Europe occidentale, étant donné que c'est seulement les dernières 10-15 années qu'elle a attiré l'attention de la communauté scientifique internationale. Comme c'est prospectif (c'est plus facile et moins cher), la majorité des campagnes ou des mesures ont été réalisées au sol (e.g. Kalabokas et al., 2000; Formenti et al., 2001; Kouvarakis et al., 2002; Zerefos et al., 2002; Sciare et al., 2003; Gerasopoulos et al., 2005; Lazaridis et al., 2006) où malheureusement il y a toujours des influences locales plus ou moins significatives. Les mesures aéroportées peuvent dépasser cet obstacle et fournir des instantanés d'une grande partie de la troposphère (les mesures satellites n'ont pas de bonne résolution verticale suffisante, hors les lidars). On dispose peu de recherches scientifiques pour la troposphère libre de la Méditerranée orientale en ce qui concerne l'ozone, car dans la bibliographie scientifique il y a seulement 5 articles (Varotsos et al., 1993; Kourtidis et al., 2002; Lelieveld et al., 2002; Roelofs et al., 2003; Kalabokas et al., 2007) et 2 articles qui étudient seulement les échanges stratosphère-troposphère (Galani et al., 2003; Papayannis et al., 2005b). Les articles susmentionnés ne décrivent pas tant la variabilité de la basse troposphère, parce qu'ils sont plutôt des études climatologiques ou de modélisation. Donc, il y a un manque d'études sur la variabilité de la basse troposphère à court terme et les processus qui la contrôlent. Au chapitre 3, on utilise les données de la campagne STAAARTE *Hellen 96*,

qui était la première campagne aéroportée dans la région de la Méditerranée orientale, pour caractériser les champs d’ozone (surtout) et d’aérosols dans la basse troposphère et pour vérifier si les conclusions déjà établies par des études antérieures (plutôt pour la couche limite) sont valables.

L’approche méthodologique se fonde sur la connexion des masses d’air avec des zones d’émissions connues via le transport à longue distance et la corrélation parmi les différents constituants atmosphériques échantillonnés pendant la campagne pour caractériser la variabilité verticale en Méditerranée orientale (Fig. 2.2). A partir de la corrélation de tous les éléments susmentionnés, les masses d’air vont être classifiées en différents types et le rôle des processus du transport sera examiné pour cette région.

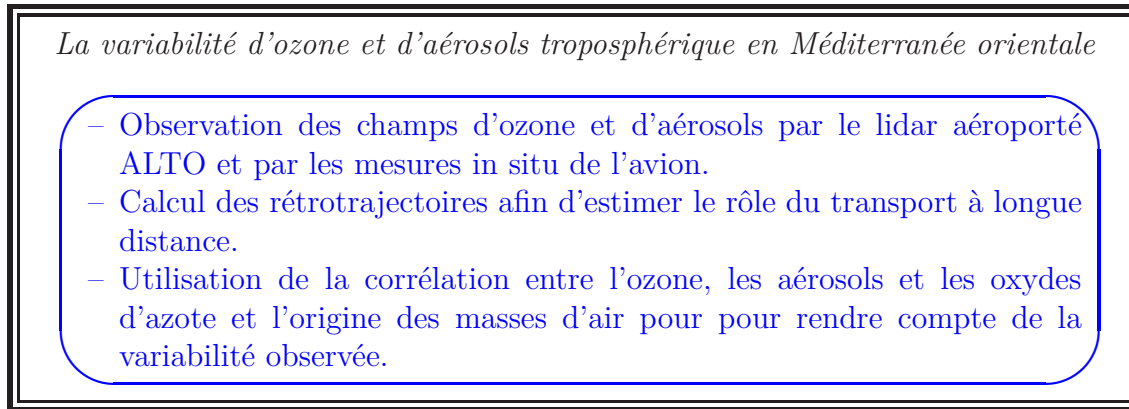


FIG. 2.2 – Méthodologie de la première question.

2.2.2 Jusqu’à quel point les mesures d’ozone au Pic du Midi sont représentatives de la troposphère libre ?

Les stations d’haute altitude se trouvent à un hypsomètre où habituellement on rencontre la troposphère libre au dessus de la mer ou de la plaine. Par conséquent, c’est utile d’explorer si ces stations mesurent la troposphère libre ou la couche limite locale ou un mélange de tous les deux. Des études précédentes aux plusieurs montagnes ont montré que la réalité est plus proche de la troisième option, au moins pendant la journée, car le développement des brises orographiques apporte des masses d’air depuis la couche limite qui se mélangent avec l’air de la troposphère libre en influençant les mesures d’ozone en altitude (Aneja et al., 1991; Zaveri et al., 1995; Lugauer et al., 1998; Tsutsumi and Matsueda, 2000; Zellweger et al., 2003; Henne et al., 2008b). La station d’haute altitude Pic du Midi aux Pyrénées, mesure l’ozone depuis la fin du dix-neuvième siècle, bien qu’avec une grande interruption (Marenco et al., 1994). Cette caractéristique rend Pic du Midi un site très important pour la surveillance de l’augmentation d’ozone troposphérique depuis l’ère préindustrielle. Chevalier et al. (2007) ont montré avec une étude climatologique que la différence d’ozone entre les stations d’haute altitude et la troposphère libre est moins de 8%, bien que Pic du Midi était celui avec la plus grande différence. Donc, c’est utile de clarifier si cette différence est causée par l’influence de la couche limite atmosphérique au Pic du Midi et de quantifier l’impact des brises. De

l'autre côté, il sera intéressant d'examiner la corrélation des mesures d'ozone entre Pic du Midi et la troposphère libre dans une échelle temporelle plus courte (demi-journée). Ces questions seront affrontées dans le chapitre 4, qui présente la campagne Pic 2005.

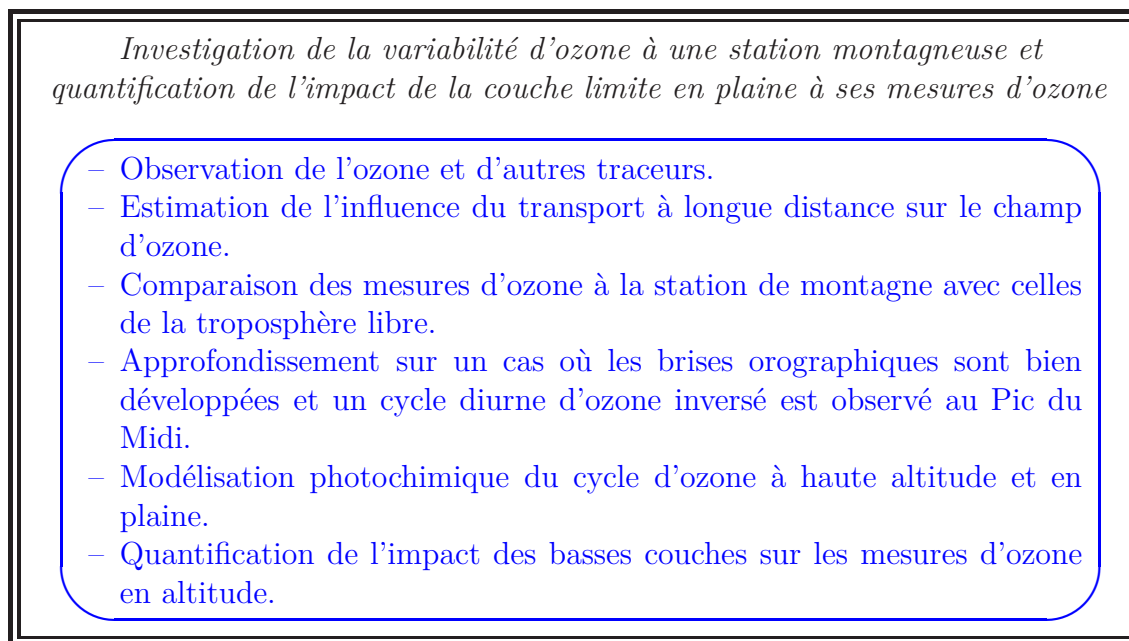


FIG. 2.3 – Méthodologie de la deuxième question.

La figure 2.3 présente la méthodologie déployée pour répondre aux questions de la campagne Pic 2005. Ensuite, on éclaire quelques points de la méthodologie. On estime l'impact du transport à longue distance aux champs d'ozone mesurés pour discriminer quelles couches observées pendant la campagne sont liées avec ce type de transport, mais aussi pour examiner son importance dans une région des montagnes. Le pas suivant permet l'estimation de la corrélation entre les mesures d'ozone au Pic du Midi et celles dans la troposphère libre, afin de vérifier si la station échantillonne la troposphère libre. L'avant dernier pas permet de vérifier la possibilité de la création du cycle diurne inversé par la photochimie et en même temps de valider le modèle photochimique CITTYCAT avec un cycle diurne normal en plaine. Comme on a noté à la section précédente le modèle CITTYCAT est initialisé par les résultats du modèle CHIMERE et les mesures d'ozone effectuées pendant la campagne. Finalement, on va estimer l'export des masses d'air par la couche limite locale via l'action des brises orographiques. Cette estimation sera basée sur un modèle idéalisé qui simule la brise de montagne depuis la plaine jusqu'à Pic du Midi en utilisant CITTYCAT. Le critère pour la quantification de cette influence est la minimisation de la différence entre les mesures d'ozone au Pic du Midi et les résultats du modèle à la fin de la simulation. La minimisation dépend du temps total que dure le transport, du mélange avec l'atmosphère du fond et de la concentration d'ozone dans l'atmosphère du fond.

2.2.3 Quel est l'impact radiatif des aérosols feux de biomasse dans la troposphère en Méditerranée ?

Le carbone-suie est l'absorbant principal du rayonnement solaire dans l'atmosphère. Les aérosols de carbone-suie provoquent des impacts sévères dans l'atmosphère parce qu'ils réchauffent l'air, ils modifient sa stabilité régionale et les mouvements verticaux tandis qu'ils influencent le cycle hydrologique et la circulation en grande échelle (Menon et al., 2002). La Méditerranée n'est pas la région du monde la plus affectée par les feux, comme c'est l'Afrique subsaharienne ou l'Amérique du sud. Néanmoins, elle est influencée par les feux non seulement provoqués dans le bassin mais aussi par les panaches des feux transportées d'autre régions de la terre (Formenti et al., 2002a; Markowicz et al., 2002; Balis et al., 2003; Pace et al., 2005; di Sarra et al., 2008). Malgré l'incidence des incendies dans la région de la Méditerranée et le fait qu'elles surviennent chaque année, elles sont encore mal étudiées avec un nombre limité des recherches dans la bibliographie. Par conséquent, on trouve que c'est utile d'étudier les impacts radiatifs des aérosols feux de biomasse dans le bassin méditerranéen, et pour cette raison on va utiliser principalement des mesures lidar pour deux cas. Afin d'estimer les propriétés radiatives des aérosols, on va utiliser le code radiatif *MOMO*, qui à l'état actuel calcule les impacts radiatifs des aérosols seulement au spectre solaire. Tandis que pour modéliser les propriétés optiques d'aérosols feux de biomasse, on va utiliser la base des aérosols OPAC (Hess et al., 1998) en effectuant des hypothèses logiques, car les données en notre disposition ne suffisent pas pour décrire intégralement leurs propriétés optiques pour tout le spectre solaire. Le premier cas étudié s'agit d'un panache de feu transporté depuis la Amérique du nord et échantillonné à l'Observatoire de Haute Provence pendant la campagne ITOP 2004 (Ravetta et al., 2007). Avec ce cas on va réaliser quelques tests de sensibilité afin de mieux comprendre l'impact radiatif des aérosols. Le deuxième cas s'agit des feux en Grèce durant le mois d'août 2007. Plus précisément, on va étudier de manière lagrangienne cet incendie, car il a été détecté en deux jours consécutifs par le lidar spatial CALIPSO. Aussi, on va examiner l'évolution de ces panaches ainsi que les modifications éventuelles induites à la stratification verticale de l'atmosphère à cause du réchauffement de l'air. La méthodologie se résume à la figure 2.4.

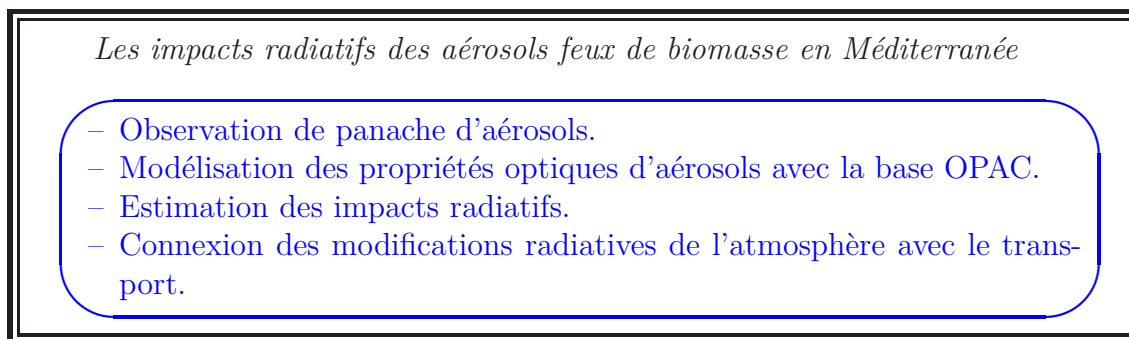


FIG. 2.4 – Méthodologie de la troisième question.

2.3 Analyse des observations et modélisation

De la section qui précède, il devient évident qu'on exige un instrument pour échantillonner l'ozone et les aérosols en mésoéchelle et des codes numériques pour calculer le transport à longue distance, la photochimie des masses d'air et les propriétés radiatives des aérosols. Dans la suite, on va présenter un résumé de cet instrument et des modèles qu'on va utiliser aux prochains chapitres. Notre intention n'est pas de réaliser une description exhaustive de chacun mais plutôt une présentation rapide en insistant surtout aux paramètres et aux éléments qui seront plus importants pour nos études.

2.3.1 Observation des processus de mésoéchelle : le lidar ALTO

Le lidar est adapté pour les études de mésoéchelle d'ozone et d'aérosols car il permet la réalisation de leur enregistrement à l'échelle spatio-temporelle nécessaire (e.g. Bosenberg et al., 1997; Alvarez II et al., 1998; Hardesty et al., 2001; Sicard et al., 2006; Esselborn et al., 2008). Dans les paragraphes qui suivent on va réaliser une brève description du lidar ALTO, parce que l'objectif n'est pas de développer la théorie et les applications atmosphériques du lidar, car ces informations peuvent être trouvées facilement dans les livres spécialisés (Measures, 1984; Weitkamp, 2005). Par contre, on présente quelques notions essentielles du lidar en insistant surtout sur l'échantillonnage d'ozone et d'aérosols à l'annexe A.

La description du lidar ALTO (acronyme de la phrase anglaise 'Airborne Lidar for Tropospheric Ozone') est réalisée en détail aux articles des Ancellet and Ravetta (1998, 2003, 2005), dans lesquels quelqu'un peut trouver aussi les résultats de la comparaison entre ALTO avec d'autres instruments. Ici, on va répéter brièvement les plus importantes informations sur cet instrument, lequel est affiché à la figure 2.5. Le lidar est fondé sur un laser *Nd : YAG*, qui dispose un taux de répétition de 20 Hz, par lequel avec deux cristaux KDP (potassium-dihydrogène-phosphate) on obtient la quatrième harmonique à 266 nm. En utilisant une cellule de haute pression remplie de deutérium et hélium via la diffusion inélastique Raman, on obtient ensuite les longueurs d'onde de 289 nm (9 mJ) et 316 nm (5 mJ), tandis que l'énergie de sortie de 266 nm est 9 mJ. Le récepteur du système est un télescope de Cassegrain (40 cm) avec un champ optique de 1.2 mrad qui ne permet pas l'acquisition des données proche du lidar ($z < 500$ m), malgré le fait que le faisceau du laser et le télescope sont coaxiaux. Le signal est enregistré par six photomultiplicateurs, deux pour chaque longueur d'onde, un analogique (utilisé pour la courte distance) et un deuxième qui compte les photons (utilisé pour la longue distance). La résolution verticale maximale de l'enregistrement analogique est 15 m et celle-la du comptage des photons 37.5 m. Le couple des longueurs d'onde 266-289 ou 266-316 est utilisé pour les mesures d'ozone avec la méthode DIAL (annexe A) aux courtes distances ($z < 2$ km), car la 266 nm est absorbée très rapidement dans l'atmosphère et le couple 289-316 pour les longues distances (jusqu'à 5-8 km). La précision des mesures d'ozone est généralement au mieux 10-15%. A 316 nm, la section efficace d'ozone est presque négligeable, un fait qui permet l'estimation verticale du profil des aérosols à cette longueur d'onde avec la méthode de Klett (1981) (annexe A). La résolution temporelle est de l'ordre de 1 minute, mais pour augmenter le rapport signal sur bruit surtout pour

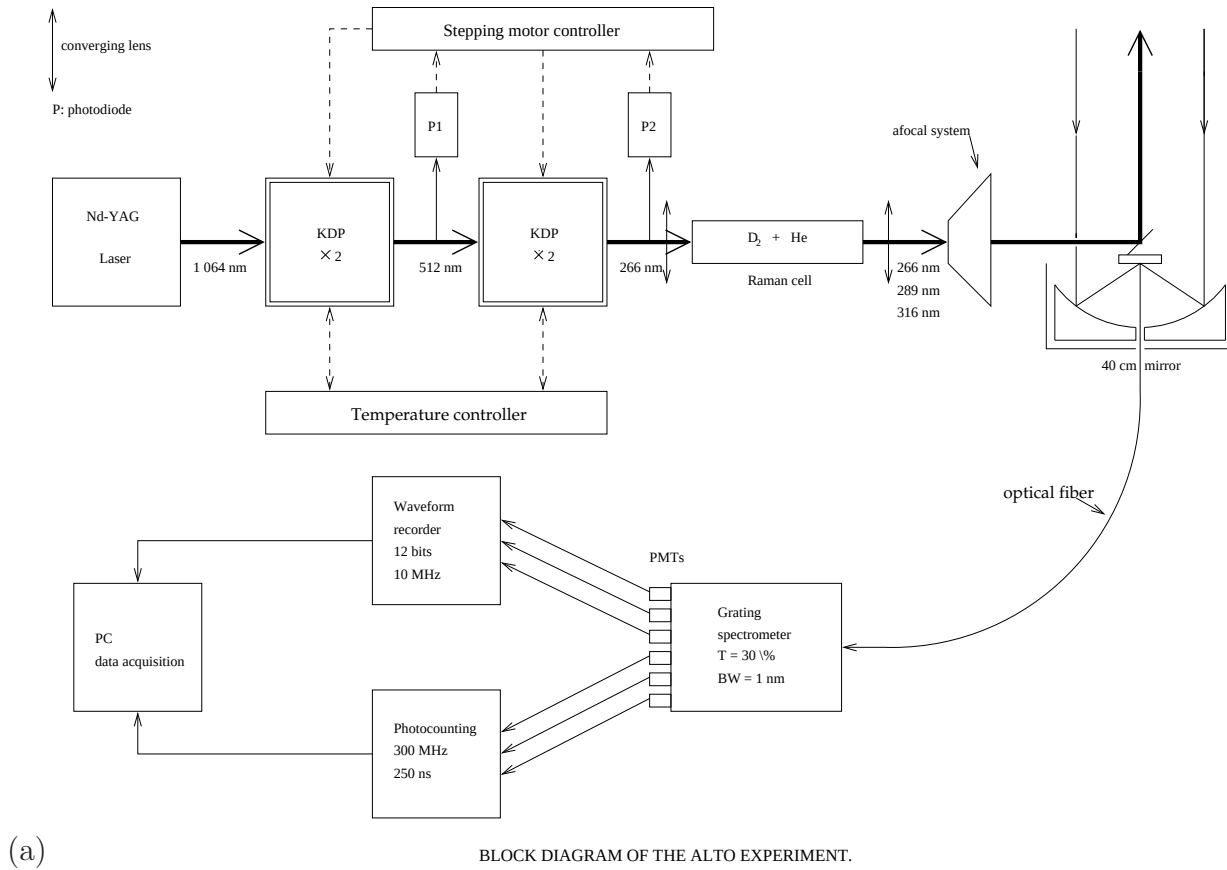


FIG. 2.5 – (a) Le diagramme et (b) une photographie du lidar ALTO. D'après Ancellet and Ravetta (1998) et www.aero.jussieu.fr/themes/PCT/alto.html, respectivement.

les mesures d'ozone, on calcule la moyenne des plusieurs fichiers et comme résultat on arrive à une résolution temporelle de 10-15 min quand le lidar se trouve au sol et une résolution de 4 min pour la version aéroportée.

Afin de calculer le profil des aérosols, on utilise des rapports de lidar qui sont constants mais différents dans la couche limite et la troposphère libre, avec des valeurs 25 sr et 50 sr respectivement selon le travail de Volger et al. (1996). Pourtant, les

rapports de lidar peuvent être modifiés facilement. Au lieu de présenter le profil du coefficient d'extinction ou de rétrodiffusion des aérosols par ALTO, on affiche le rapport de diffusion qui est le rapport du coefficient de rétrodiffusion total (molécules et aérosols) sur le coefficient de rétrodiffusion des molécules. Le rapport de diffusion n'a pas d'unité et il est toujours plus grand ou égal à 1, alors que 1 signifie l'absence des aérosols. Aussi, on doit souligner qu'après l'application d'un filtre polynomial pour diminuer le bruit, la résolution verticale du signal change et elle devient plutôt de l'ordre de 200 m au minimum de portée et 1000 m au maximum de portée, laquelle avec la résolution temporelle de quelques minutes restent suffisantes pour détecter et décrire les phénomènes de mésoéchelle qu'on veut étudier. Egaleme nt, on doit noter qu'ALTO calcule la hauteur de la couche limite en utilisant la méthode d'inflexion (Menut et al., 1999; Steyn et al., 1999).

2.3.2 Modélisation du transport à longue distance : FLEX-PART

Le transport à longue distance compose un facteur important qui détermine la variabilité de l'atmosphère (Kallos et al., 1998; Stohl and Trickl, 1999; Trickl et al., 2003; Minvielle et al., 2004a; Wild et al., 2004; Colette et al., 2006; Kallos et al., 2007), car les couches des constituants atmosphériques exportées par une région peuvent influencer via ce type de transport d'autres régions lointaines qui se trouvent à une distance des centaines ou des milliers de kilomètres. Une approche pour la détermination de l'impact du transport à longue distance et plus généralement pour l'étude des processus dynamiques dans l'atmosphère est le calcul des trajectoires. Les trajectoires ne sont pas la seule méthode pour établir l'histoire d'une masse d'air (e.g. Gheusi and Stein, 2002), cependant elles restent la méthode la plus simple, qui est utilisée pour la plupart des études du transport à longue distance. Les trajectoires tridimensionnelles est la technique la plus précise par apport aux trajectoires isentropiques, isobariques ou isoeta (qui suivent la topographie) (Stohl and Seibert, 1998). Pourtant même avec les trajectoires tridimensionnelles initialisées par les champs de vent analysés, on trouve souvent des erreurs de position de l'ordre de 20% (Stohl, 1998). Fréquemment, la plus grande source d'erreurs à l'application de la méthode de trajectoires est l'interpolation par les champs de vent initiaux (Stohl et al., 1995) tandis que les résultats deviennent encore plus douteux quand des champs de vent pronostiqués sont utilisés pour le calcul des trajectoires. Stohl (1998) a réalisé une récapitulation bibliographique des trajectoires où il présente leurs méthodes de calcul, leurs sources d'erreurs et leurs applications, en confirmant l'importance de l'interpolation par les champs de vent. En outre, l'utilisation d'une seule trajectoire pour déterminer le parcours d'une masse d'air augmente les incertitudes à tel point qu'elle peut devenir la source d'erreur prépondérante quand quelqu'un veut établir des relations source-récepteur. En utilisant une seule trajectoire on ne rend pas compte de la turbulence ou de la convection, qui modifient le volume de la masse d'air et de la déformation de ce volume par l'advection, qui peut créer des structures filamenteux. Pour confronter ces faiblesses, Stohl et al. (2002) proposent le remplacement de la seule trajectoire calculée par un ensemble des trajectoires et ensuite

le classement de cet ensemble. Cette nécessité a conduit au développement des modèles lagrangiens de dispersion de particules (LPDM en anglais), qui calculent la dispersion d'une grande quantité des parcelles d'air indépendantes. En plus, on doit noter que les trajectoires ne peuvent pas être calculées seulement en avant mais aussi en arrière (rétrotrajectoires), un événement qui entre en vigueur aussi pour les modèles lagrangiens de dispersion de particules (Seibert and Frank, 2004).

A partir de	Niveaux
17/9/1991	31
9/3/1999	50
12/10/1999	60
1/2/2006	91

TAB. 2.1 – Le changement des niveaux verticaux au modèle du CEPMMT. D'après www.ecmwf.int.

Afin de calculer l'impact du transport à longue distance à la détermination de la variabilité d'ozone et d'aérosols, on utilise le modèle des trajectoires FLEXTRA (Stohl et al., 1995) et surtout le modèle lagrangien de dispersion de particules FLEXPART (version 6.2) (Stohl et al., 2005). FLEXTRA est l'ancêtre de FLEXPART qui calcule une seule trajectoire et pour cette raison on ne va pas insister sur sa description. De l'autre côté, on va réaliser une brève description du FLEXPART. FLEXPART simule le transport à mésoéchelle et à longue distance ainsi que la dispersion des traceurs non réactifs. Il paramètre la turbulence dans la couche limite et dans la troposphère libre en résolvant des équations Langevin pour ajouter à chacune des trois composantes du vent, parvenant d'un modèle eulérien, des fluctuations stochastiques qui représentent l'influence des tourbillons (Stohl and Thomson, 1999). Il inclut un schéma pour la paramétrisation de la convection (Forster et al., 2007), tandis qu'il peut simuler le dépôt sec et humide et la décroissance radioactive. La hauteur de la couche limite dans FLEXPART est calculée à partir du nombre de Richardson critique de 0.25 et la distinction entre la troposphère et la stratosphère est réalisée en utilisant le seuil de 2 PVU (unités de vorticité potentielle). Dans notre études, FLEXPART est initialisé par les champs météorologiques du Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme (CEPMMT, en anglais ECMWF) avec une résolution temporelle de 3 heures (analyses à 0, 6, 12 et 18 TU et prévisions à 3, 9, 15 et 21 TU) et une résolution horizontale de $1^\circ \times 1^\circ$. La résolution verticale n'était pas constante les derniers quinze ans au modèle du CEPMMT et pour cette raison la résolution verticale change d'une étude à l'autre (les changements sont affichés au tableau 2.1). Le modèle a été validé avec des résultats acquis pendant des campagnes de traceurs et il a montré une bonne performance pour les premières 117 heures, surtout quand les conditions ne sont pas perturbées (e.g. loin des fronts) (Stohl et al., 1998). Comme on a mentionné, FLEXPART calcule les trajectoires des plusieurs particules (si on n'écrit pas quelque chose de différent le nombre est 5000 dans nos études), mais au lieu de donner des informations pour une des trajectoires il utilise un algorithme de classement (Dorling et al., 1992) afin de créer des ensembles (5 groupes pour cette version) en minimisant la distance quadratique moyenne entre les parcelles. Pourtant, on affiche souvent une pseudo-trajectoire moyenne représentant toutes les 5000 trajectoires

laquelle dépend fortement de la dispersion du panache et comme résultat quelque fois elle est hors de la réalité et elle n'est pas utile. Cependant quand le panache ne disperse pas cette pseudo-trajectoire moyenne est représentative de la réalité.

2.3.3 Modélisation de la chimie troposphérique

L'objectif principal de la modélisation est de décrire d'une façon complète les phénomènes atmosphériques. Plus précisément, la modélisation de la chimie troposphérique essaie de décrire efficacement les processus chimiques et on peut dire qu'à nos jours les modèles sont déjà satisfaisants, surtout à ce qui concerne la variabilité d'ozone, mais ils sont encore loin d'être parfaits. Comme c'est le cas pour le transport à longue distance, la modélisation vient de couvrir le vide qui est provoqué par le manque d'observations et également d'aider à l'analyse des mécanismes atmosphériques. Ça c'est logique car avec les instruments de nos jours on ne peut pas observer toute l'atmosphère terrestre avec la résolution spatiale et temporelle nécessaire pour analyser tous les phénomènes qui ont lieu dans son sein et surtout en permanence. En plus, je ne suis pas persuadé du tout que l'homme arrivera un jour d'avoir accès aux données globales de telle qualité ou si au futur il aura vraiment besoin des tels instruments parce que la réponse à cette nécessité est le deuxième rôle de la modélisation. Dans ce travail on va utiliser les modèles chimiques des deux façons, c'est à dire pour modéliser la chimie troposphérique et vérifier la qualité de la modélisation et aussi pour compléter les observations avec leurs résultats.

Il y a deux approches pour la description de l'atmosphère : l'eulérienne où on utilise un système des coordonnées fixe et la lagrangienne où on utilise un système qui se déplace avec le fluide. Par exemple, le modèle du CEPMMT susmentionné est eulérien tandis que FLEXPART est lagrangien. Les modèles eulériens les plus courants sont les modèles tridimensionnels, couvrant une région entière de l'espace et ils peuvent être soit régionaux soit globaux (e.g. Berkowitz et al., 2000; Lelieveld and Dentener, 2000; Chandra et al., 2003). Les modèles lagrangiens peuvent être aussi régionaux ou globaux en se déplaçant le long de plusieurs trajectoires, ou tout simplement en étudiant une seule trajectoire. Ici, on va utiliser un modèle par chaque approche, qu'on va présenter ensuite. Mais avant, on doit souligner l'importance de la modélisation de la dynamique dans les modèles chimiques, car c'est la dynamique qui transporte les différentes espèces chimiques et comme résultat elle modifie aussi leurs concentrations. Outre, un deuxième aspect important est l'initialisation des espèces chimiques, qui souvent se réalise par des bases climatologiques. L'incorporation de la dynamique et l'initialisation des concentrations sont deux paramètres cruciaux pour le bon fonctionnement d'un modèle chimique et fréquemment ces sont des sources d'erreurs importantes.

2.3.3.1 La chimie lagrangienne en zéro dimension : CITYCAT

Le modèle chimique lagrangien qu'on va utiliser s'appelle CITYCAT et il est un modèle de boîte, c'est à dire de zéro dimension, initialement développé par Wild et al. (1996) pour analyser les mesures atmosphériques le long d'une trajectoire. Le modèle simule l'évolution de 90 espèces avec un pas de temps de 5 minutes. Le module de chimie

atmosphérique en phase gazeuse tient compte de toutes les réactions importantes de O_x , HO_x et NO_x et inclut un schéma complet de la dégradation du méthane (Evans et al., 2000). L'oxydation des autres hydrocarbures est paramétrée pour 12 d'entre eux (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_6H_6 , C_7H_8 , C_5H_8). Les taux de photolyse sont calculés en utilisant le schéma isotropique dit 'two-stream' et tenant compte de la couverture nuageuse d'une manière climatologique. A chaque pas de temps le modèle résout l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[C]}{dt} = P - L[C] - L_{hum}[C] - [C]\frac{v_d}{h} + \frac{E}{h} + T_{mix} \quad (2.1)$$

où

- $[C]$ est la concentration de l'espèce étudiée (molécules cm^{-3}),
- P est le taux de production chimique (molécules $cm^{-3}s^{-1}$),
- L est le taux de destruction chimique (s^{-1}),
- L_{hum} est le taux de perte par déposition humide (s^{-1}),
- v_d est la vitesse de déposition sèche ($cm\ s^{-1}$),
- h est la hauteur de la couche limite (cm),
- E est le taux d'émissions (molécules $cm^{-2}s^{-1}$) et
- T_{mix} est le terme de mélange avec la concentration de fond.

Evidemment, la déposition sèche et les émissions ne sont simulées que si la parcelle est dans la couche limite. La résolution de l'équation 2.1 nécessite de préciser les valeurs initiales des concentrations. Ces valeurs sont issues soit d'un modèle eulérien soit d'observations, étant donné que quand on n'initialise pas une espèce, elle obtient automatiquement une concentration zéro.

La hauteur de la couche limite est définie de manière climatologique et elle apparaît en cycle diurne avec des valeurs constantes pendant la nuit et la journée et en évolution linéaire le matin et le soir entre ces valeurs. Aussi, la vitesse de déposition sèche, laquelle dépend de la surface terrestre et du constituant chimique, est définie de façon climatologique (Evans et al., 2000). Les émissions sont incorporées dans CITTICAT à partir de la base EMEP et elles présentent une variation saisonnière et diurne. Le dernier paramètre dans l'équation 2.1 est le mélange de la masse d'air transportée avec l'air qui l'entoure. Dans le modèle CITTICAT, il est considéré que les concentrations du panache se diluent dans l'air de fond de manière exponentielle, qui est déterminée par un temps caractéristique comme la décharge d'un condensateur. La composition de l'arrière-plan peut être fixée en utilisant une base climatologique ou des observations ou estimée par les concentrations prescrites d'un modèle eulérien tridimensionnel. Finalement, on doit mentionner que CITTICAT a été validé avec succès en utilisant des observations acquises pendant des campagnes (Evans et al., 2000; Real et al., 2007).

2.3.3.2 La chimie eulérienne en trois dimensions : CHIMERE

Le modèle eulérien de chimie-transport tridimensionnel CHIMERE calcule à partir des émissions, des variables météorologiques et des conditions aux limites, les concentrations des plusieurs polluants plutôt dans la basse troposphère. Il est décrit en détail par Vautard et al. (2001) et sa validation pour des simulations d'échelle continentale

est donnée par Schmidt et al. (2001). La version que nous avons utilisée est V200606A étant donné que le modèle le plus récent et toutes les informations correspondantes sur lui peuvent être trouvés sur l'internet <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>. Aussi, on peut mentionner que CHIMERE est utilisé dans le système de simulation et de prévision de la qualité de l'air en Europe PREVAIR, qui délivre quotidiennement des informations sur les niveaux d'ozone, de dioxyde d'azote et de particules (<http://www.prevoir.org>, Rouil et al. (2009)). Le module de chimie en phase gazeuse met en jeu 80 espèces à travers plus de 300 réactions, tandis que le modèle contient une modélisation des aérosols laquelle n'est pas utilisée pour nos études. Les émissions de surface sont données par l'inventaire annuel de l'EMEP converties en flux horaires d'après la base de données GENEMIS. Les conditions aux limites sont prescrites par les moyennes mensuelles du modèle de circulation générale LMDz-INCA. Les données du contexte dynamique sont fournies par un modèle météorologique, lequel pour nous est le modèle MM5. Menut et al. (2005) ont comparé les résultats du CHIMERE initialisé par deux modèles météorologiques MM5 et CEPMMT avec des observations, et malgré la meilleure résolution de la grille du MM5 ils ont trouvé que les deux options donnent des résultats d'ozone similaires même un peu meilleurs pour CEPMMT. Ce fait montre la dépendance d'un modèle chimique des contraintes dynamiques, car une erreur locale par exemple au vent, déplace fortement un panache à petite échelle et par suite modifie les concentrations des polluants. La grille du CHIMERE dépend de l'étude à réaliser mais il y a plusieurs options disponibles : locale, régionale, continentale. Pourtant, on doit tenir compte que ce n'est pas seulement la grille du modèle météorologique qui définit la grille du CHIMERE, mais aussi la grille des émissions qui est autant importante. Donc, il faut avoir une conformité entre les trois grilles pour que CHIMERE fonctionne bien. Pour finir, on mentionne que l'erreur moyenne du modèle par rapport des mesures en différents sites européens est de l'ordre de 10 ppb (Schmidt et al., 2001; Vautard et al., 2001).

2.3.4 Modélisation radiative des aérosols : *MOMO*

Après la modélisation chimique de l'atmosphère, on a besoin d'un modèle afin de calculer l'impact radiatif des aérosols dans le système atmosphérique. On a vu au chapitre précédent que les aérosols jouent un rôle important dans l'atmosphère, lequel n'est pas totalement compris. Dans ce travail on va utiliser le code radiatif *MOMO*, qui est développé par l'Institut des Sciences Spatiales à l'Université Libre ('Freie') de Berlin (Fell and Fischer, 2001). Ce code radiatif est basé sur la méthode de l'opération matricielle (en anglais 'matrix operator method'), qui est décrite par Plass et al. (1973), pour simuler le transfert radiatif dans le système atmosphère-océan. Les avantages de cette méthode sont :

1. les matrices de réflexion et de transmission de tous les ordres sont calculées une fois,
2. les couches de chaque épaisseur possible peuvent être combinées pour développer un modèle réel de l'atmosphère avec quiconque nombre des couches, chacune avec des propriétés et épaisseur différentes,

3. les calculs peuvent être réalisés facilement quand les épaisseurs optiques sont grandes et les fonctions de phase sont très anisotropiques,
4. les résultats peuvent être obtenus pour chaque valeur de l'albédo de surface (incluse la valeur 1) et pour un large nombre des angles polaires et azimutales (incluse l'angle polaire de 0°),
5. toutes les équations fondamentales peuvent être interprétées immédiatement en termes des interactions physiques et
6. la luminance énergétique ('radiance') montante et descendante peuvent être calculées aux points intérieurs par des expressions relativement simples.

On doit souligner que la méthode de la matrice opératrice est essentiellement la même avec la méthode de l'addition (en anglais 'adding method') en ce qui concerne le principe et les calculs (Liou, 2002).

Le principe d'interaction de la méthode matrice opératrice est de relier linéairement la radiation sortant des limites d'un moyen absorbant, diffusant et émettant avec la radiation incidente sur ce moyen et la radiation générée dans cette couche. En distinguant entre la radiation montante et descendante, le principe d'interaction peut être exprimé par la réflexion, la transmission et les opérateurs des sources. Par exemple, pour une couche verticale d'une structure arbitraire entre les limites τ_0 et τ_1 (Fig. 2.6), la luminance énergétique montante à τ_0 peut être écrit :

$$L_0^- = \mathcal{R}_{01} L_0'^+ + \mathcal{T}_{10} L_1'^- + \mathcal{J}_{10}^- \quad (2.2)$$

où $\mathcal{R}_{01}$ est la réflexion de la radiation descendante, $\mathcal{T}_{10}$ est la transmission de la radiation montante et $\mathcal{J}_{10}^-$ est la contribution des sources de radiation internes à la luminance énergétique montante à la limite de la couche τ_0 . La radiation incidente sur la couche est dénotée par l'accent ($'$).

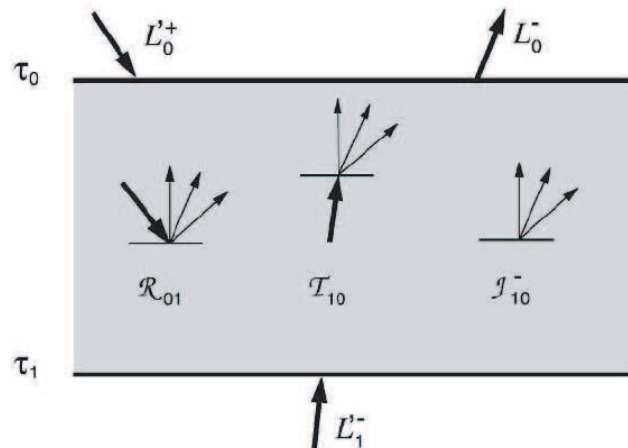


FIG. 2.6 – Le principe d'interaction de la méthode matrice opératrice. D'après Fell and Fischer (2001).

Plusieurs informations sur le modèle *MOMO* peuvent être trouvées dans l'article de Fell and Fischer (2001), tandis que j'ai rédigé un manuel d'utilisation de ce code radiatif (demande d'exemplaire d'après `tsamalis@latmos.ipsl.fr`). Le modèle utilise trois préprocesseurs avant le code principal pour définir la structure de l'atmosphère, pour calculer la diffusion par les aérosols ou les nuages via un code de Mie (Wiscombe, 1980) et pour appliquer la méthode de K-Distribution, qui diminue le temps de calcul (voir Lacis and Oinas (1991) ou Liou (2002)). Pour l'instant, les sources atmosphériques de la radiation ne sont pas insérées dans le modèle, donc *MOMO* peut être utilisé seulement pour la région du spectre solaire, où l'émission par la terre et l'atmosphère sont négligeables par rapport de la radiançe solaire. Le spectre solaire est divisé en 183 intervalles spectraux avec la majorité des intervalles dans l'ultraviolet et la région optique du spectre électromagnétique (le nombre des intervalles peut être modifié facilement). Ce fait, qui constitue un avantage du *MOMO*, permet la réalisation des calculs avec une meilleure précision par rapport aux autres modèles radiatifs, qui existent de nos jours. Finalement, la comparaison du *MOMO* avec d'autres codes radiatifs a dénoncé une différence maximale de l'ordre de 5%, surtout pour les grandes angles zénithales (Fell and Fischer, 2001). Cependant, cette différence maximale est comparable avec les erreurs des mesures radiométriques, parce qu'elle est relativement petite par rapport aux incertitudes induites aux calculs des propriétés optiques des constituants atmosphériques et océaniques.

Chapitre 3

Processus de transport et variabilité de la distribution de l’ozone et des aérosols en Méditerranée orientale pendant l’été

3.1 Présentation générale

La région de la Méditerranée orientale reste jusqu’à nos jours politiquement instable généralement (conflits entre les nouveaux états ressortis d’ex-Yougoslavie, occupation illégale de Chypre du nord par la Turquie, conflits israélo-palestiniens etc.). Cette instabilité politique, plus la pauvreté des pays qui entourent cette région ne permettent pas facilement le développement de la recherche. En conséquence, cette région est moins bien documentée dans la bibliographie scientifique de l’atmosphère que la Méditerranée occidentale et l’Europe d’ouest (e.g. Scheel et al., 1997). Une raison très importante, qui explique les problèmes susmentionnés en Méditerranée orientale, est sa position au carrefour des trois continents : l’Europe, l’Asie et l’Afrique. Sa troposphère est influencée par des masses d’air de ces trois continents qui contribuent ainsi à la détermination de la variabilité troposphérique au dessus de la Méditerranée orientale (Lelieveld et al., 2002). En outre, les masses d’air, qui arrivent en Méditerranée orientale influencent à leur tour d’autres régions de la Terre comme l’Afrique ou le moyen Orient (Kallos et al., 1998).

Il est donc nécessaire de mieux comprendre la variabilité des champs d’ozone et d’aérosols du bassin oriental. On a vu au chapitre 1 que la majorité des études existantes dans le bassin oriental ont été réalisées dans la couche limite. Il est donc important d’étudier les distributions de ces deux constituants et les mécanismes qui les affectent en Méditerranée orientale, surtout dans la troposphère libre.

On présente ici la campagne STAAARTE *Hellen* 96, qui a été réalisée en Grèce durant septembre 1996. Elle avait comme objectif principal la meilleure compréhension de la variabilité de l’ozone et des aérosols. Pour le bassin oriental de la Méditerranée le mois de septembre n’est pas le coeur d’été, cependant il reste un mois estival, car dans

cette région l'été dure plus au moins du mois de mai jusqu'à fin septembre, voire même octobre.

Depuis l'année 1996 plusieurs études ont été réalisées dans le bassin oriental (voir section 1.3). Par conséquent, la présentation des données de cette campagne et leur exploitation après autant d'années entraîne des points positifs et négatifs. Les inconvénients sont liés à l'ancienneté de la campagne. D'abord, le nombre des traceurs disponibles est limité, ce qui rend plus difficile l'interprétation des observations. Par ailleurs depuis 1996, une grande partie des mécanismes qui influencent la variabilité de l'ozone et des aérosols dans cette région a été décrite.

Mais ce retard dans l'exploitation de cette campagne offre la possibilité d'examiner et de confirmer les mécanismes déjà établis en s'appuyant sur un jeu de données unique pour la région (lidar aéroporté ALTO). Pendant la campagne STAAARTE *Hellen* 96 la situation synoptique était différente de la climatologie attendue pour cette période de l'année (déjà présentée dans la section 1.3), avec un flux plutôt d'ouest. Pourtant cet événement offre la possibilité d'étudier la variabilité des champs d'ozone et d'aérosols pour une situation météorologique différenciée, bien que non atypique. En vérité, les masses d'air d'ouest sont habituelles pour le mois de Septembre au site de Finokalia (Crète), où environ 50% des rétrotrajectoires viennent du sud-ouest jusqu'à nord-ouest selon une climatologie de 7 ans (Gerasopoulos et al., 2005). Etant donné qu'en même temps 60% des rétrotrajectoires viennent du nord-ouest jusqu'à nord-est, un pourcentage qui augmente jusqu'à 85% pour le mois d'août en conformité avec la climatologie estivale de la section 1.3. Néanmoins, les campagnes précédentes dans la Méditerranée orientale n'ont pas valorisé ce chemin et par conséquence la campagne STAAARTE *Hellen* 96 offre la possibilité d'étudier ce flux d'ouest pour 8 jours successifs. Pourtant, on doit aussi souligner le petit nombre d'études qui présentent des données de la troposphère libre dans la Méditerranée orientale même à nos jours. Cet événement permet la valorisation des données de la campagne et il constitue une troisième raison pour la présentation de ses résultats.

Ensuite, suit l'article soumis dans la revue *Journal of Atmospheric Chemistry*, lequel examine la variabilité d'ozone en Méditerranée orientale. Mon travail personnel dans cet article inclut le traitement des données ALTO (sauf pour les vols 23 et 24), le calcul des rétrotrajectoires, la création des toutes les figures de l'article et bien sûr la participation à sa rédaction. L'article décrit la campagne STAAARTE *Hellen* 96 et fournit une analyse des données de 5 vols parmi les 10 effectués. Ces 5 vols de la campagne ont été choisis parce qu'ils représentent mieux la variabilité de l'atmosphère au niveau régional, tandis qu'en même temps ils révèlent une hétérogénéité importante des champs d'ozone et d'aérosols mesurés par le lidar ALTO. En plus, ils permettent d'identifier les différents types des masses d'air qui déterminent la stratification de l'atmosphère en Méditerranée orientale sous un flux d'ouest. La méthodologie suivie pour l'analyse de l'article, qui était présentée dans la section 2.2, contient la combinaison des mesures d'ozone, d'aérosols et d'oxydes d'azote (où elles sont disponibles) avec des rétrotrajectoires pour détecter les différentes masses d'air et de les classer en divers ensembles. De cette analyse on déduit quatre types des masses d'air qui influencent la basse troposphère du bassin oriental. On note également que les villes, où l'avion a atterri, constituent des sources

de pollution locale (ozone, aérosols et oxydes d'azote), étant donné que l'augmentation des aérosols dans la troposphère libre est connectée avec le transport à longue distance depuis l'Afrique du nord. En général, on a trouvé que la variabilité de l'ozone et des aérosols dans cette région pendant la période estivale est déterminée majoritairement par le transport à toutes les échelles. De l'autre côté, la corrélation ozone-aérosols est montrée utile pour la caractérisation d'une masse d'air, bien qu'elle n'est pas toujours suffisante et comme résultat elle ne permet pas dans tous les cas la corroboration des conclusions de la campagne.

En même temps, les résultats acquis pendant cette campagne posent des nouvelles questions à clarifier. D'abord, il serait utile de quantifier l'impact des émissions des précurseurs d'ozone émises par la péninsule Ibérique et la France au champ d'ozone de la Méditerranée orientale, comme ça été fait par Colette et al. (2006) pour le cas de Marseille, parce que la campagne STAAARTE *Hellen* 96 est la première à relever cette influence aussi clairement. Aussi, dans tous les vols effectués pendant la campagne (non seulement ceux-ci présentés), les mesures d'ozone en dessous de 1-1.5 km (dans la couche limite) et loin des grandes villes sont plus faibles que dans la troposphère libre avec des concentrations moyennes 20-40 ppb et quelques fois encore plus modiques. Bien sûr ces minima d'ozone sont plus importants pendant les vols 25 et 26 (au sud de 39°), pourtant on peut les noter plus ou moins dans tous les vols. Ces concentrations d'ozone sont comparables avec l'ozone climatologique d'environ 30 ppb mesuré au site rural d'Aliartos en Grèce centrale pendant le mois de Septembre (Kalabokas and Repapis, 2004). Aussi d'autres études, au niveau de la mer, mentionnent des faibles concentrations d'ozone de l'ordre de 30-40 ppb (Zerefos et al., 2001; Kouvarakis et al., 2002), bien que ces concentrations ne sont pas systématiques à la station de Finokalia qui est située au nord-est de la Crète et elle est considérée comme station représentative du fond de la mer Egée (Gerasopoulos et al., 2006b). Les concentrations faibles mesurées par ALTO dans la couche limite a priori ne constituent pas des artefacts, car elles sont accompagnées par des valeurs d'ozone plus élevées. On suppose que son explication est la destruction photochimique ou la déposition, mais la réponse finale reste à clarifier. Ces deux perspectives susmentionnées sont en phase de réalisation avec la combinaison de la chimie et des trajectoires afin de mieux comprendre les processus chimiques qui pilotent la variabilité de la basse troposphère en Méditerranée orientale. Finalement, on croit qu'une étude climatologique d'ozone et de ses précurseurs manque vraiment non seulement du bassin oriental mais de toute la Méditerranée. Cette étude doit examiner plusieurs sites méditerranéens (non seulement dans une région, car telles études existent déjà) et aussi la distribution verticale d'ozone, afin de permettre une meilleure stratégie contre la pollution au niveau du bassin.

3.2 Article

Late summer ozone variability in the lower free troposphere of the eastern Mediterranean region

Papayannis A., Tsamalis C., Ancellet G., Ravetta F., Balis D.,

Kourtidis K., Amiridis V., Zerefos C. and Perros P.

submitted to *Journal of Atmospheric Chemistry*

3.2.1 Abstract

The STAAARTE '96 Hellen campaign was designed to assess the role of long-range transport phenomena and regional or local influences on the background levels of ozone and aerosol in the eastern Mediterranean in the lower troposphere (0.5-4.0 km a.s.l.). The campaign took place in September 1996 and involved the French research aircraft (ARAT) equipped with the Airborne Lidar for Tropospheric Ozone (ALTO) ozone/aerosol profiler differential absorption lidar (DIAL) system and several in situ conventional gas analyzers, radiation and meteorological instruments. The ALTO system thus permitted to obtain, for the first time in the study area, vertical profiles of ozone and aerosol properties with high spatial and temporal resolution. Strong variability (inhomogeneity) of the ozone concentration is observed, involving low (20-30 ppb) up to high (60-80 ppb) values. Backward trajectory analyses provided important information on the origin of the air masses sampled, showing (i) influence by ozone precursor emissions from the western Mediterranean (Iberian Peninsula, north coast of Africa), (ii) local export of ozone and aerosol from urban/industrial sites, (iii) ozone depletion due to transport from the desert Sahara accompanied by high aerosol load, or to destruction in the marine boundary layer and (iv) mixing of tropospheric with stratospheric air coming from the Arctic region. In the free troposphere the air pollution levels over the eastern Mediterranean area during the autumn period are largely determined mostly by interregional and stratospheric transport processes. The ozone photochemistry related to local air pollution sources still exists, e.g. near the big Greek cities, but it is strongly modulated by long-range transport processes.

Keywords : Ozone, Aerosol, Troposphere, Eastern Mediterranean, STAAARTE, ALTO

3.2.2 Introduction

Tropospheric ozone has its origin both in the stratosphere (through stratospheric-tropospheric exchanges : STE) and in the troposphere (through photochemical processes). Given the long lifetime of ozone in the troposphere (1 to 2 months), these processes play a key role in the variability of its vertical distribution. In the troposphere, ozone formation results from oxidation of carbon monoxide, nitrogen oxides and hydrocarbons (Fishman et al., 1979; Volz and Kley, 1988; Brasseur et al., 2003).

On the other hand, ozone plays a significant role in the gas-phase chemistry of the troposphere as an important oxidant and as a major precursor of the hydroxyl (*OH*) radicals, which in turn act as removal agents, through oxidation, for a large number of trace gases in the troposphere. In addition, ozone influences the radiative balance of the troposphere, and since it is a strong absorber in the infrared and the ultraviolet part of the spectrum and thus, it may contribute to important climatic changes in the Mediterranean area and relative health issues (Chalita et al., 1996; Roelofs

et al., 1997). The recent increase in the tropospheric ozone concentration, at both of the Earth's hemispheres, remains of major concern to the scientific community worldwide (Volz and Kley, 1988; Logan, 1994; Ancellet and Beekmann, 1997; Oltmans et al., 1998; Menut et al., 2000; Lelieveld et al., 2002; Wild et al., 2004; Shindell et al., 2006; Reid et al., 2008).

According to recent findings (Kourtidis et al., 2002; Kouvarakis et al., 2002; Lelieveld et al., 2002; Roelofs et al., 2003; Traub et al., 2003; Gerasopoulos et al., 2005; Lazaridis et al., 2005; Papayannis et al., 2005a; Kalabokas et al., 2007, 2008) the eastern Mediterranean region is characterized by high concentrations of ozone and aerosols, the former associated with polluted air masses from northern directions and the latter with air masses mostly from southern directions. More explicitly, from west, north-west, north and north-east, the area is affected by industrial, traffic, domestic and biomass burning activities in Europe, the Balkans and the Black Sea region, respectively (Balis et al., 2003). From south, south-west and south-east, the area is affected mainly by air masses originating from northern Africa having high loading of dust (Papayannis et al., 2005a) and low levels of NO_x and O_3 (Kourtidis et al., 2002; Kouvarakis et al., 2002; Roelofs et al., 2003). Thus, during summer and autumn periods, when intensive sunlight and high temperatures prevail over the area, the variability of pollutants and particularly that of ozone is mainly driven by photochemistry and transport processes (Ziomas et al., 1998; Kouvarakis et al., 2000; Kourtidis et al., 2002; Roelofs et al., 2003; Traub et al., 2003).

During the last years several field experiments (e.g., MEDCAPHOT-TRACE, PAUR, MINOS, EGAMES, RALI, SUB-AERO) were performed in the eastern Mediterranean area, in order to : i) study the chemical and meteorological evolution of ozone and related trace gases, modulated by the various synoptic and local meteorological conditions, ii) study the controlling factors of solar ultraviolet radiation (UV-B) transfer and photolysis rates in the lower troposphere and iii) validate and improve existing photochemical and UV-B transfer models (Ziomas et al., 1995; Melas et al., 1998; Svensson, 1998; Ziomas, 1998; Kouvarakis et al., 2000; Kourtidis et al., 2002; Kouvarakis et al., 2002; Lelieveld et al., 2002; Zerefos et al., 2002; Roelofs et al., 2003; Vrekoussis et al., 2004a; Lazaridis et al., 2006). Some of these field experiments employed range-resolved measurements of air pollutants (lidar or in situ measurements from air-

crafts), but these were limited to a single location (Kourtidis et al., 2002; Zerefos et al., 2002).

During September 19-26, 1996, the STAAARTE '96 (Scientific Training and Access to Aircraft for Atmospheric Research Throughout Europe) Hellen Campaign was organized in the eastern Mediterranean area for the first time over the Greek territory, from the Ionian to the Aegean Sea between $19^{\circ}30'$ to $27^{\circ}30'E$ and $35^{\circ}00'$ to $40^{\circ}50'N$, in order to characterize the ozone distribution in the lower troposphere (0-4 km) at the regional scale. The measurements strategy was to evaluate the chemical and meteorological evolution of ozone and related trace gases and to assess the role of long-range transport phenomena on the background levels of ozone and aerosol over the Greek territory, at various altitudes, using in situ and remote sensing sensors.

The goal of this paper is to present and to analyze the variability of the tropospheric ozone field in the eastern Mediterranean region during the late summer period. In certain cases strong variability in the ozone vertical distribution mainly over the marine boundary layer was observed and it was, thus, important to identify the mechanisms leading to such strong variability. We will show later that the specific weather pattern ahead of Greece, with a confluence zone, accounts for the strong variability observed in the ozone profile. This work relies on the use of trajectories calculation and correlation between ozone and aerosol content in order to analyze the respective role of the long-range transport mechanisms and local pollution sources.

The structure of the article is the following. The instrumentation and experimental techniques implemented are presented in Section 3.2.3 together with a short description of the air mass back trajectory and particle dispersion models used. In Section 3.2.4 the paper gives, first, a general description of the prevailing meteorological conditions during the campaign and then, presents the dataset derived by the lidar measurements of ozone and aerosols. Section 3.2.5 presents a discussion on the assessment of the role of long-range transport processes and regional or local influences on the background ozone levels over the lower troposphere of Greece. Finally, Section 3.2.6 presents our concluding remarks.

3.2.3 Experimental strategy and modeling tools

3.2.3.1 Airborne instrumentation

Remote sensors, such as lidars, offer the ability to make detailed 2- or 3-dimensional ground-based or airborne measurements of ozone and aerosols in the troposphere (Ancellet et al., 1989; Alvarez II et al., 1998; Ancellet and Ravetta, 1998; Kourtidis et al., 2002; Ancellet and Ravetta, 2003, 2005; Papayannis et al., 2005a; Colette et al., 2006; Ravetta et al., 2007). In the frame of the Hellen Campaign the French F-27 medium-range research aircraft (ARAT) was extensively instrumented for airborne ozone and aerosol UV-DIAL measurements in the lower troposphere (Ancellet and Ravetta, 1998), like in other large experimental campaigns in which it took part (e.g. ESCOMPTE-2001) (Ancellet and Ravetta, 2005; Said et al., 2005). During all flights the ARAT airplane flew at an altitude of 3-4 km a.s.l. with a cruising speed of 250 km/hr. The airborne multi-wavelength (266-289-316 nm) DIAL system (ALTO) was operated by the Service d'Aéronomie du CNRS in the nadir-looking mode. The lidar signals are corrected for Rayleigh and oxygen extinction using an atmospheric model (Ancellet and Ravetta, 1998). Differential backscatter and extinction by aerosols are also corrected using the aerosol backscatter at 316 nm and a spectral dependency approximated by a power law. Given the applied corrections and the averaging process the ALTO DIAL system finally provides 5% (free troposphere) and 15% (Planetary Boundary Layer : PBL) accuracy in ozone measurements in the lower troposphere from ground up to a height of 400 m lower than the flight altitude (Ancellet and Ravetta, 1998).

The vertical resolution of the DIAL ozone measurements depends on the application of a low-pass filter, with an altitude window ranging from 250 m close to the aircraft up to 900 m close to the ground. This still makes possible the detection of thin layers (of the order of 100 m). When the ALTO system over flies a mountainous region with high relief, no data can be obtained, so a white vertical stripe appears in the relevant data plots. The horizontal resolution of the DIAL system, corresponding to a 2-min integration time, is of the order of 5-10 km, which is sufficient for describing the ozone distribution at a scale reproduced by current mesoscale transport models. The ALTO DIAL system is also able to provide the vertical profile of aerosols at 316 nm, where absorption by ozone can

be neglected in the troposphere. The aerosol vertical profile is given in the form of the scattering ratio (SR), which is the ratio of the total backscattering (by molecules and aerosols) to molecular backscattering. Thus, the SR is always greater than 1, the value of pure molecular backscattering. It is, therefore, very interesting to measure simultaneously the vertical profiles of O_3 and SR in order to gain information about the possible origin of the air masses sampled and thus, explain better the observed O_3 variability.

Additional instrumentation involved in-situ measurements of O_3 (1 ppb accuracy), NO (detection limit 50 pptv for 30 s integration time) (Marion et al., 2001), relative humidity, temperature ($0.4^\circ C$ accuracy), dew point temperature, wind direction (4 deg. accuracy), wind velocity ($0.9\ ms^{-1}$), aerosol scattering coefficient at 550 nm (MRI 1550B) and NO_2 photolysis rate (J_{NO_2}). The NO and NO_x were measured simultaneously using three different high sensitivity chemiluminescent analyzers (Eco Physics CLD 780 TR) (Dickerson, 1984). Every day, calibrations were performed simultaneously for the three chemiluminescent instruments just before take off and just after landing. The conversion efficiencies of NO_2 in the photolytic converters is checked and calculated after each flight, just after landing. All the procedure is computer driven to ensure the best accuracy of this calibration (Perros and Marion, 1999). The aircraft position, altitude and velocity, were obtained every 0.05 s, using the Global Positioning System (GPS), with accuracy of ± 3 m. The J_{NO_2} photolysis rate was measured (accuracy 5%) using calibrated actinic radiometers provided by MeteoConsult GmbH (Kelley et al., 1995).

3.2.3.2 The FLEXTRA and FLEXPART models

In order to investigate the origin of the rich or poor ozone and aerosol layers observed at different flight levels in the free troposphere, we used the FLEXTRA and FLEXPART trajectory models to calculate the air mass backward trajectories. The FLEXPART code was also used to calculate the height of the air masses above the PBL, their potential vorticity (PV), as well as the fraction of the air masses originating from the PBL or the stratosphere.

The Lagrangian Particle Dispersion Model (LPDM) FLEXPART version 6.2 (Stohl, 1998; Stohl et al., 2002, 2005) in conjunction with the atmospheric trajectory model FLEXTRA (Stohl

et al., 1995) were developed for a variety of research purposes. Both models are driven with global model-level data from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) ERA40 reanalyses (T106L60) with a horizontal resolution of 1° , 60 vertical levels and a time resolution of 3 h (analyses at 00 :00, 06 :00, 12 :00, 18 :00 UTC ; 3-h forecasts at 03 :00, 09 :00, 15 :00, 21 :00 UTC). The trajectory model FLEXTRA is initialized every 500 m. As noted by Stohl and Trickl (1999) the accuracy of the trajectories decreases with time and after 72 to 96 h their position (both horizontal and vertical) may be erroneous (Stohl, 1998), with typical errors being 15-20% of the transport distance. For this reason we make use of FLEXPART, which by working with large numbers of trajectories makes the discussion of air mass transport more robust than using single back trajectories, while at the same time it checks for any stratospheric influence using online computation of potential vorticity for each air parcel studied. FLEXPART was validated with data from three large-scale tracer experiments in North America and Europe (Stohl et al., 1998) and was shown to be capable of simulating intrusions of stratospheric air filaments into the lower troposphere (Stohl and Trickl, 1999).

3.2.4 The STAAARTE '96 Hellen Campaign (September 19-26, 1996)

The STAAARTE '96 Hellen Campaign took place over the Greek territory in the eastern Mediterranean, between September 19 and 26, 1996. A total of ten research flights (or flight legs : FL) were performed, as part of the STAAARTE '96 Hellen Campaign, by the ARAT plane. Here we will focus only on the 5 flights performed at a regional scale and showing a good overview of the O_3 spatial variability in the studied area (FL21, FL23, FL24, FL25 and FL26). They have been performed over a 4-day period from September 19 to 22 (Table 3.1 and Fig. 3.1). In this section after having analyzed the meteorological context we will : i) present the data set, ii) identify layers using correlation between ozone and aerosol and iii) discuss their possible origin using backward trajectories.

3.2.4.1 Overview of the meteorological conditions

The synoptic weather maps from the European Centre for Medium Weather Forecast (ECMWF), during the campaign, showed that the studied area was generally characterized by a synoptic west, north- or south-west significant zonal wind flow in the lower troposphere. This was the result of the presence of a low-pressure system over western Europe and a high-pressure area located over northern Africa (see Fig. 3.2). As a result, the north/south-western part of Greece is a region of confluence where air masses converge from north-western and south-western directions. And, as the low and the high system oscillate in the west-eastern direction, the origin of air masses sampled over Greece during the STAAARTE campaign can change considerably on a daily basis or along a south to north cross section. This will be discussed in the following section.

3.2.4.2 Ozone-aerosol scattering ratio vertical profiles and air mass trajectories

Flight track #21 (September 19, 1996)

Flight #21 (FL21) was conducted from the island of Corfu (40.1°N , 20.1°E) to the city of Athens (37.8°N , 23.6°E) on September 19 (Table 3.1) from 13 :22 UT to 14 :37 UT. Fig. 3.1 shows the position of the airplane along the flight track, which is represented by the blue line. The evolution of the vertical ozone concentration profile (in ppb) as measured by the ALTO DIAL system along the track of FL21 is presented in Fig. 3.3a in the altitude range 0.5-3 km a.s.l. The in-situ ozone measurements aboard the aircraft (in ppb) are also shown in the upper part of the graph for comparison.

The range-resolved DIAL data show high ozone concentrations (>50 ppb) in the 1-3 km a.s.l. from 13 :38 UT to 13 :58 UT, while later than 13 :58 UT the ozone concentrations encountered fall quickly down to 20-25 ppb. Similar behavior show the in-situ ozone concentrations around 3.4 km a.s.l., which during the ascent over Corfu (Fig. 3.3a) and for the first time period (13 :38 to 13 :58 UT) range from 40-63 ppb, while later than 13 :58 UT, they fall down to 30-43 ppb, just before landing on the city of Athens. The 10-30% difference observed between the in-situ and the near-range DIAL ozone concentrations can be explained by

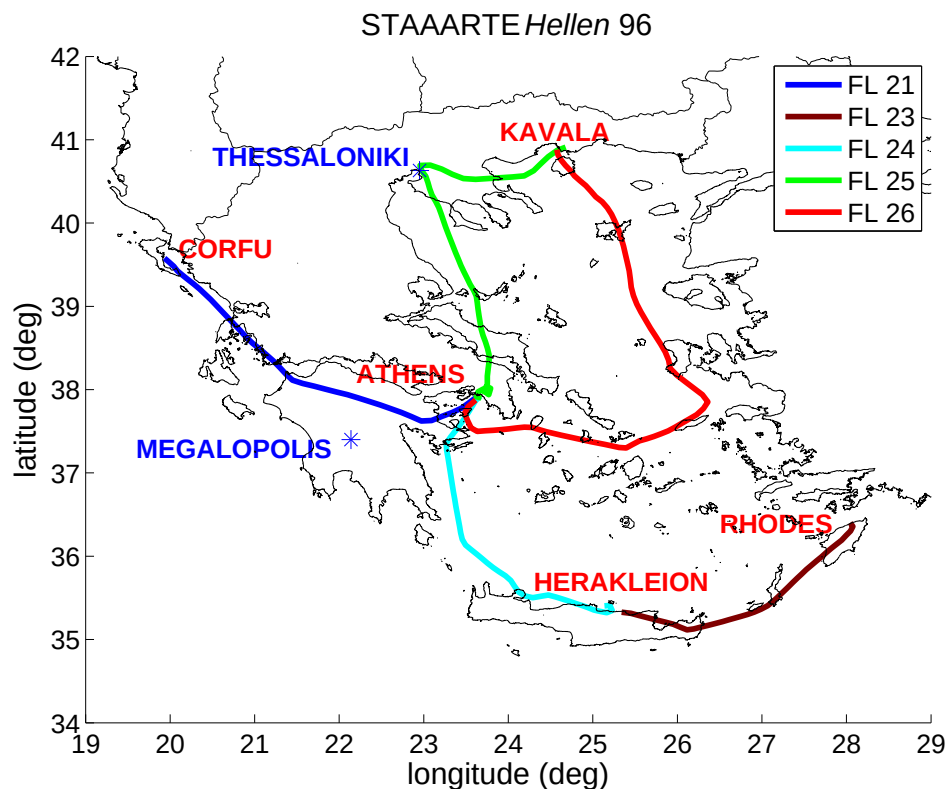


FIG. 3.1 – The selected ARAT flight tracks during the STAAARTE *Hellen* '96 campaign over the Greek territory.

Flight time (UT)	Date	Flight Leg	Path
13 :22-14 :37	19/9/96	21	Corfu - Athens
10 :30-11 :54	21/9/96	23	Rhodes - Herakleion (Crete)
13 :15-14 :48	21/9/96	24	Herakleion (Crete) - Athens
07 :12-09 :02	22/9/96	25	Athens - Kavalas
10 :26-12 :45	22/9/96	26	Kavalas - Athens

TAB. 3.1 – Summary of selected ARAT flights in the eastern Mediterranean over the Greek territory during the STAAARTE '96 *Hellen* campaign.

the slightly different air masses sampled and also by the accuracy of the ozone measuring techniques implied. For instance, the in situ ozone measurement accuracy is better than 5%, while the airborne ozone DIAL measurements accuracy is of the order of 8-10% in the free troposphere (Papayannis et al., 1990). The 40% decrease (which corresponds to a 25-20 ppb/150 km gradient) in the ozone concentration observed later than 13 :58 UT (transition from flight over sea to flight over land) in the 0.5-3.35 km a.s.l. region (Fig. 3.3a), implies that possibly different air masses were sam-

pled by our instruments, when our aircraft went through a cold front (not shown). In fact, this is supported by visual observations and by the aircraft in-situ measurements of the relative humidity (RH), which show very low values of RH (<10%) before 13 :58 UT, and much higher values (40-80%) later than 14 :00 UT.

The aerosol SR measurements obtained at 316 nm (Fig. 3.3b) in the free troposphere showed a region of very low aerosol content ($SR \sim 1$), between 2 and 3 km a.s.l. in the first period (13 :38 to 13 :58 UT), while the air masses sampled when appo-

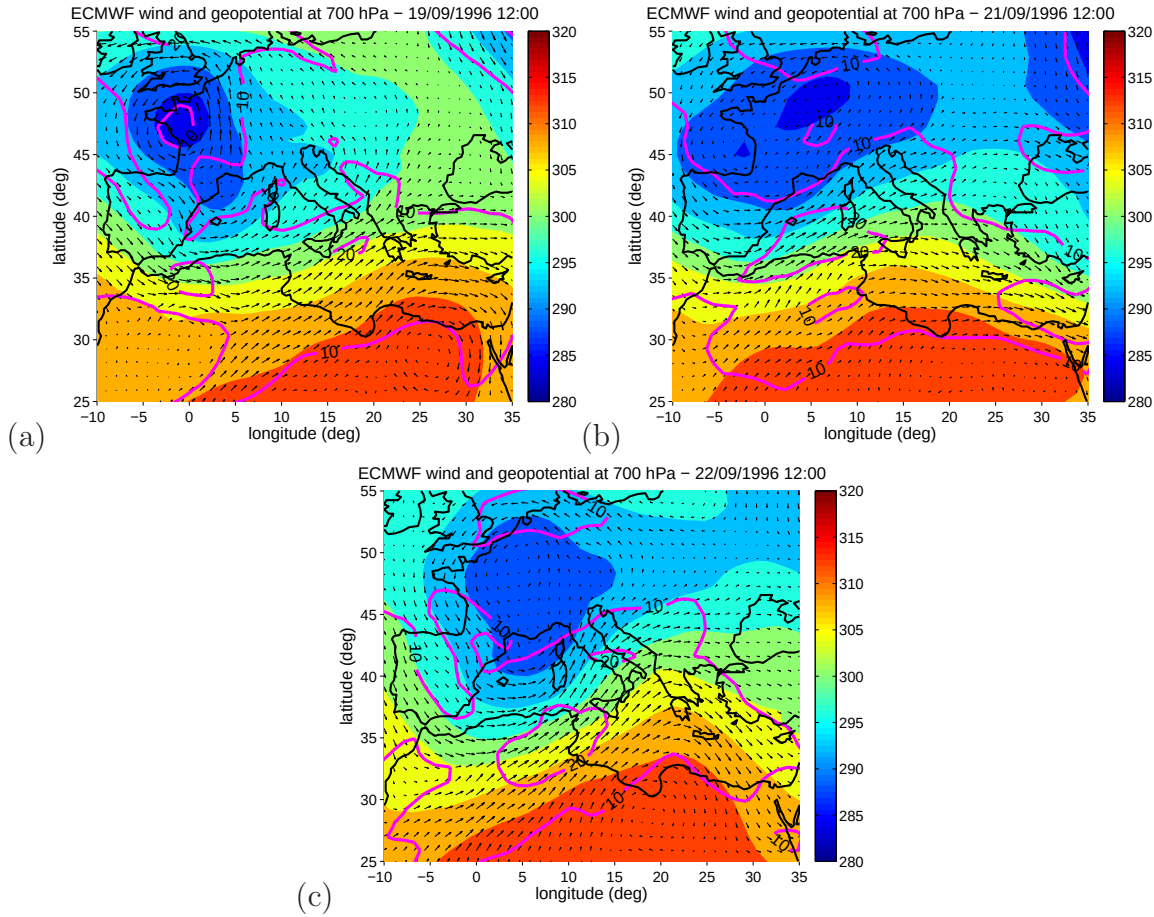


FIG. 3.2 – The synoptic weather maps at 12 :00 UTC (winds and geopotential height at 700 hPa) centered over the Mediterranean area for September 19, 21 and 22, 1996, respectively.

ching the city of Athens (later than 14 :00 UT) presented a strong aerosol SR ($SR=1.5-2$), indicating the presence of high aerosol loads between 1.5 and 2.5 km a.s.l. It must be mentioned that the strong SR at 1.7 km around 13.7 UT is a local cloud feature at the top of the PBL. The difference found in the aerosol SRs was also observed in the vertical profiles of J_{NO_2} , the NO_2 photolysis rate (in s^{-1}), measured during the ascent and descent respectively over Corfu and Athens (not shown). This photolysis rate is generally higher over Corfu than over Athens probably due to increased scattering of UV light in the lower troposphere (Liao et al., 1999; Balis et al., 2002). A question therefore arises why a high aerosol load was found after 14 :00 UT as the aircraft approaches the city of Athens.

The history of air masses sampled between 13 :00 and 14 :00 UT is given by three-dimensional

air mass trajectory analysis performed using the FLEXTRA code. In fact, the air masses sampled around 13 :50 UT at 2 km a.s.l., east of the island of Corfu, originated from the Atlantic Ocean west of the Iberian Peninsula and traveled over Spain, within 40 hours, always at heights lower than 3 km a.s.l. (Fig. 3.4a). Furthermore, the air masses sampled between 2.5 and 3 km over passed also the Iberian Peninsula and had a strong PBL influence (of the order of 40-60% according to the FLEXPART code) two or three days before the end of the trajectory. On the other hand, the air masses sampled around 14 :00 UT at 1.8-2 km a.s.l., west of the city of Athens ($38.3^\circ N$, $23^\circ E$), had a completely different origin. They originated mostly from the Saharan region (Tunisia and Morocco) and Libya from a height region ranging from 1 to 4 km and traveled N. Africa for about 4 days (Fig. 3.4b). The output results (not shown) confirmed that during

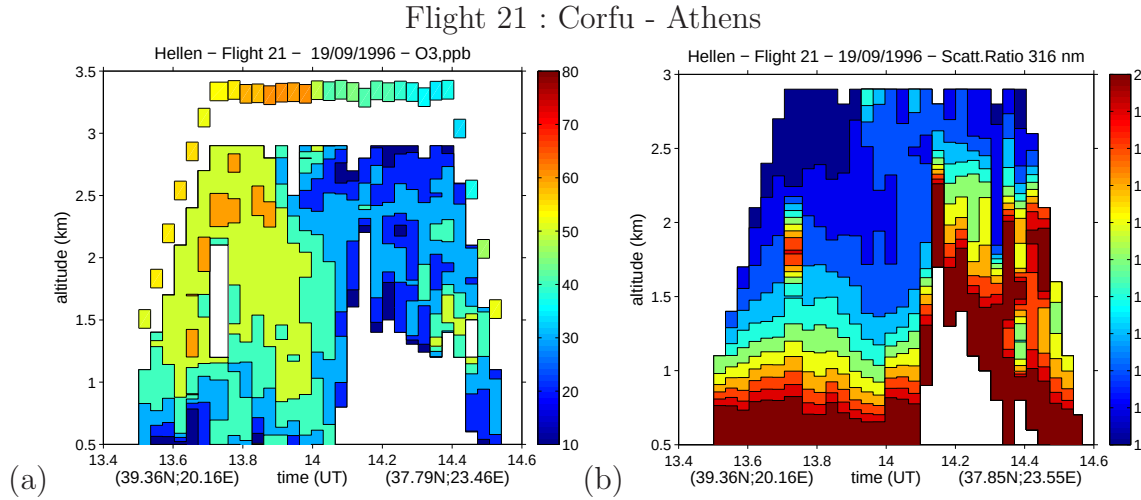


FIG. 3.3 – (a) Ozone DIAL data (mixing ratio in ppbv) obtained on September 19, 1996 during FL21 between 0.5 and 3 km height a.s.l. In situ ozone data are shown in the upper part of the graph. (b) The corresponding aerosol scattering ratio obtained at 316 nm.

this flight no stratospheric air influence was found, according to the FLEXPART code, since the corresponding PV of these air masses in the 0.5-3.5 km altitude range was always lower than 0.5-1 PVu ($1 \text{ PVu} = 10^{-6} \text{ Km}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$), as a threshold value of 1.5-2 PVu is often used (e.g. Shapiro, 1980; WMO, 1986) to distinguish stratospheric from tropospheric air masses.

Flight tracks #23-24 (September 21, 1996)

Flight #23 (FL23) was conducted from the island of Rhodes (36.31°N , 27.89°E) to the island of Crete (city of Herakleion, 35.3°N , 25.3°E) from 10 :30 to 11 :54 UT, while Flight #24 (FL24) was conducted from the city of Herakleion to the city of Athens (37.8°N , 23.6°E) (Table 1) from 13 :15 to 14 :20 UT, on September 21 (see Fig. 3.1). During FL23 the in situ measurements aboard the aircraft showed ozone levels ranging from 45 to 60 ppb along the whole flight track (Fig. 3.5a-left panel). Some local maxima of ozone (60-70 ppb) were measured by the DIAL system, mainly between 2 and 3.5 km a.s.l. This ozone rich layer is observed between $36.15^\circ - 35.32^\circ\text{N}$ and $27.89^\circ - 25.43^\circ\text{E}$ (10.8-11.6 UT). The background ozone values measured over the marine PBL and the adjacent free troposphere (0-2 km) fluctuated between 30 and 50 ppb.

The vertical profiles of NO_x obtained during the ascent and the descent of the plane (FL23)

over the city of Rhodes and of Herakleion (in ppb) are shown in Fig. 3.5a-right panel. In this figure, we see that the NO_x mixing ratios are characterized as high ones both in the boundary layer (>1.5 ppb) and in the free troposphere (0.7-1 ppb). As the aircraft moved west to the city of Herakleion the NO_x concentration increases significantly in the free troposphere.

The corresponding aerosol backscatter measurements (Fig. 3.5c-left panel) showed that the lower troposphere was free from aerosols, except in the PBL (up to 1 km a.s.l.) near the island of Rhodes and the city of Herakleion (at the beginning and end of FL23, respectively), where there was a strong aerosol content ($\text{SR}=1.4-2$). The latter is likely to be related to the city emissions.

During FL24 the in situ measurements at the flight level (3-3.2 km a.s.l.) showed generally high ozone levels, now ranging from 55 up to 70 ppb, with peaks at 80 ppb, from 25.1°E to 23.4°E longitude and 35.33°N to 37.58°N latitude (Fig. 3.5b-left panel). High ozone concentrations (60-85 ppb) have been equally measured by the ALTO DIAL system between 1.1 and 2.5 km a.s.l. More precisely, between 13.7 and 14 UT a distinct ozone-rich air mass is observed between 2 and 2.3 km height. Additionally, between 14.2 and 14.5 UT, a second ozone-rich air mass (55-85 ppb), now with a more enhanced structure, is encountered between 1 and 2.3 km a.s.l. (Fig. 3.5b).

The two NO_x vertical profiles measured near

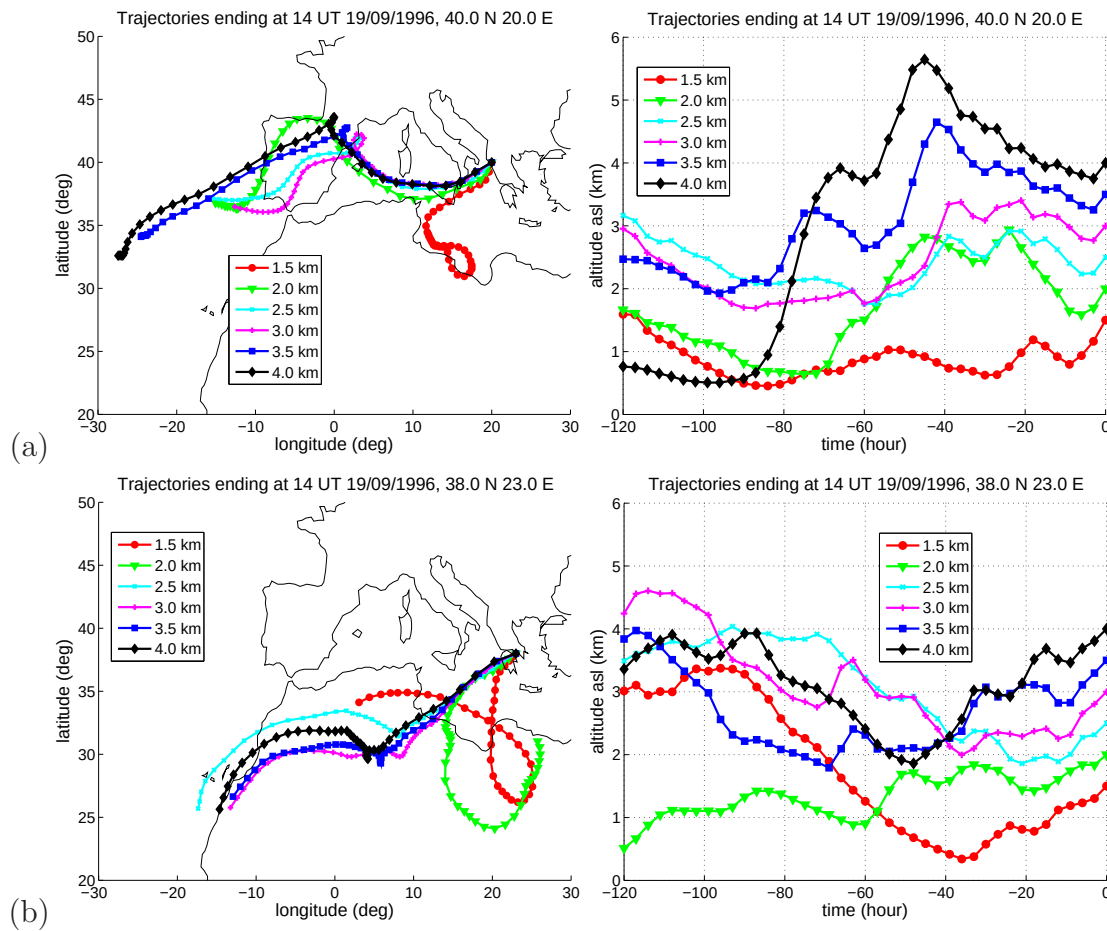


FIG. 3.4 – Backward kinetic trajectories for the air masses ending over (a) Corfu (at 14 :00 UT) and (b) over Athens (at 14 :00 UT) on September 19, 1996, at different height levels between 1.5 and 4 km height.

Herakleion and Athens (Fig. 3.5b-right panel) still show concentrations higher than 1 ppb in the lowermost free troposphere as noticed during the end of FL23. The NO_x concentrations inside the PBL near Athens characterize an urban plume (>2.5 ppb). The aerosol SR is of the order of 1 in the free troposphere during the first part of the flight (Fig. 3.5c-right panel), thus indicating the absence of aerosol particles. On the contrary, the aerosol SR measurements at the second part of FL24 indicate very high concentrations of aerosols ($SR=1.7-2$) at the same location, as for the second ozone-rich layer. This effect could be related to local circulation and will be addressed in section 3.2.5.

To summarize the findings of the free tropospheric measurements in these two flights, we mention the anti-correlated ozone-aerosol (high ozone-low aerosol) values measured during FL23 and at

the first half of FL24 and the correlated ozone-aerosol (high ozone-high aerosol) values obtained during the second half of FL24. Also, at both flights, enhanced NO_x concentrations were recorded in the free troposphere.

Figure 3.6a (left panel) shows the 5-day back-trajectories of the air masses ending at the island of Rhodes ($36^\circ N$, $28^\circ E$) at 11 :00 UT on September 21 at various heights (1.5-4 km), while Fig. 3.6a (right panel) shows the corresponding air mass heights along the specific trajectories. From Fig. 3.6a it is clear that the air masses sampled over the Aegean Sea between 2-4 km a.s.l. originated partly from the upper troposphere (UT) in the Arctic region, but mostly from the Atlantic middle and low troposphere. These air masses - advected from the west - passed over the Iberian Peninsula, southern Italy and Greece at an altitude between 2-6 km

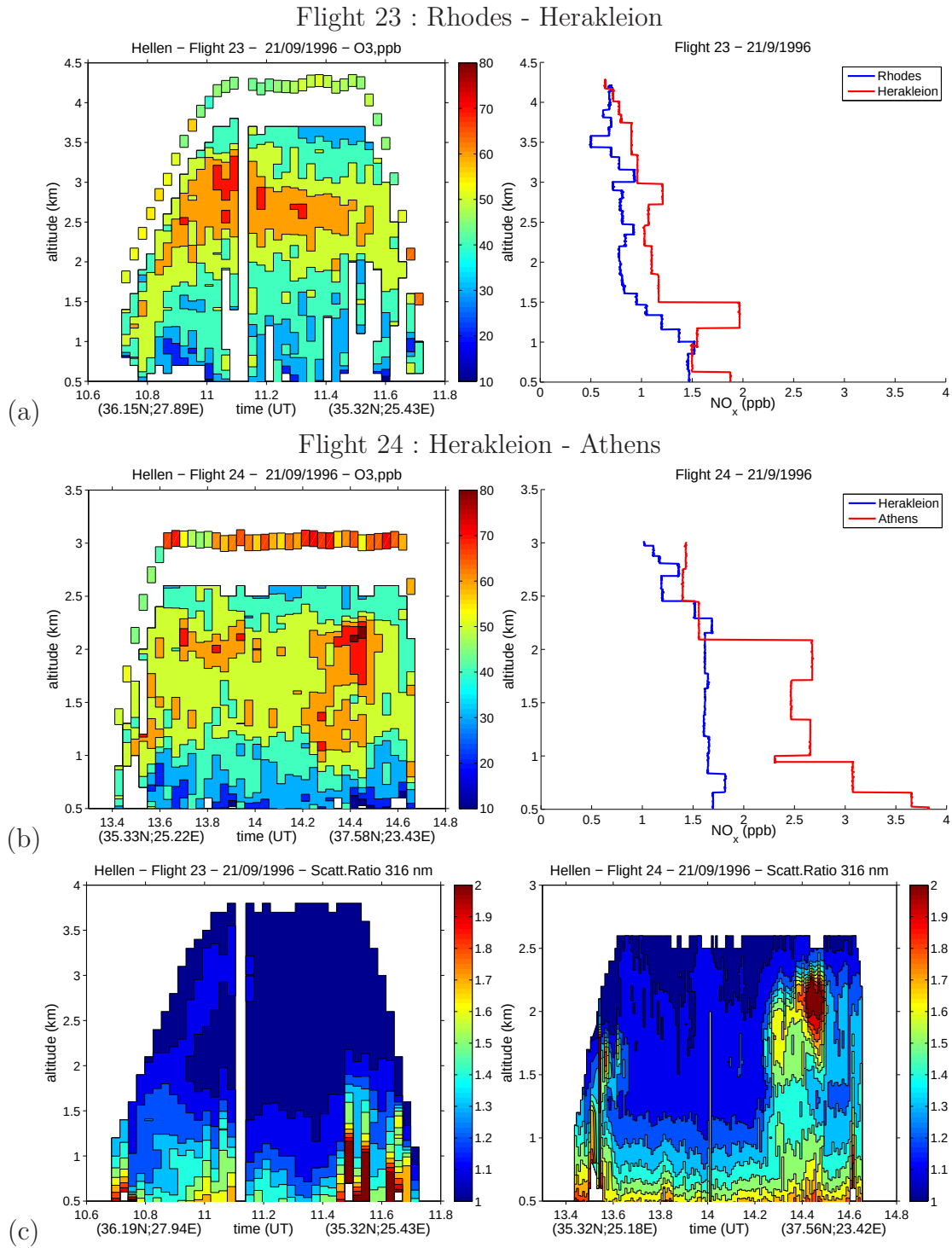


FIG. 3.5 – (a) *Left panel* : Ozone DIAL data (mixing ratio in ppbv) obtained on September 21, 1996 during FL23 between 0.5 and 3.5 km height a.s.l. In situ ozone data are shown in the upper part of the graph. *Right panel* : NO_x (ppbv) vertical profiles obtained over the cities of Rhodes and Herakleion. (b) *Left panel* : Ozone data obtained on September 21, 1996 during FL24 between 0.5 and 3.0 km height a.s.l. *Right panel* : NO_x vertical profiles obtained over the cities of Herakleion and Athens. (c) The corresponding aerosol scattering ratios obtained at 316 nm during FL23 (*left panel*) and FL24 (*right panel*).

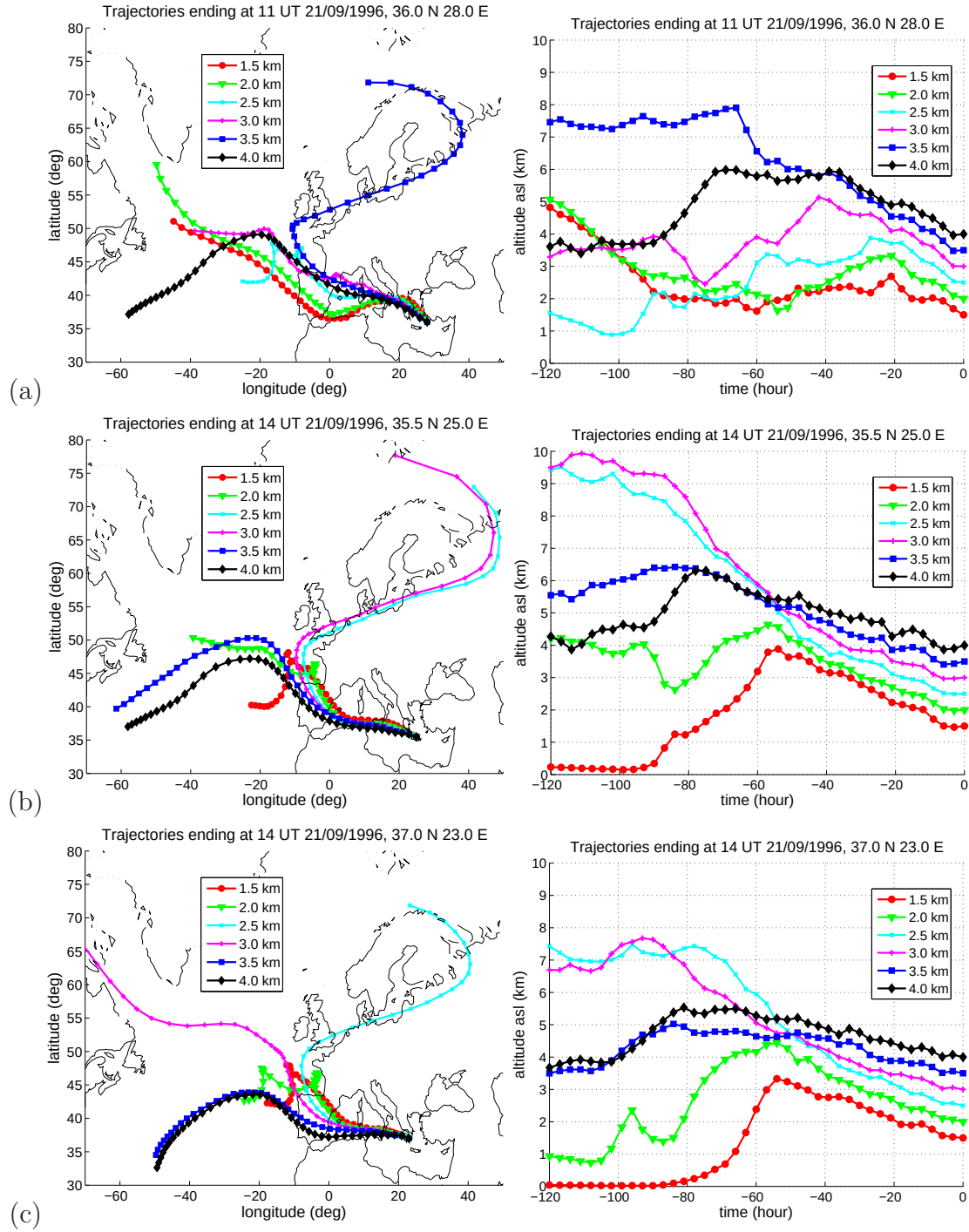


FIG. 3.6 – (a) Backward kinetic trajectories for the air masses arriving over Rhodes (at 11 :00 UT), (b) over Herakleion (14 :00 UT) and (c) Athens (14 :00 UT) on September 21, 1996 at different height levels between 1.5 and 4 km height.

a.s.l.

The FLEXPART code is used in order to find out any possible influence of transport from the stratosphere on the sampled air masses (ozone-rich air masses). The results (not shown) indicated that the PV corresponding to the air masses in the altitude range 3-4 km a.s.l. reached a value between 1.5-2 PVu. Looking at the fraction of particles released in this air mass volume and characterized by $PV > 2$ five days before, it is significant but remains small ($< 5\%$). Therefore, the upper part of the air masses sampled (3-4 km) by the ALTO system seems to have been affected by transport from the stratosphere and subsequent mixing with tropospheric air, while the air masses lower than 3 km had only a tropospheric origin.

The air masses ending over Herakleion at 14 :00 UT overpassed the Iberian Peninsula and Southern Italy (island of Sicily) before ending over the island of Crete (Fig. 3.6b). For the air masses ending between 2.5 and 3 km, they originated from the Arctic upper tropospheric region (at an altitude level of 9-10 km). In the other altitude regions (e.g. between 1 and 2.5 km) the ending air masses had purely tropospheric origin. Again the run of the FLEXPART code (not shown) confirms that the air masses sampled over Herakleion between 2.5 and 3 km height a.s.l. had PV values > 2.5 PVu over the Arctic region (at 9-10 km height a.s.l.) five days before. The fraction of the released particles with stratospheric origin is higher than 20% for this air mass. This indicates that transport from the stratosphere cannot be ignored when discussing the ozone increase over Crete in a 1-km layer just above the PBL.

For the air masses ending over Athens at 14 :00 UT (Fig. 3.6c) in the altitude region between 1.5 and 3.5 km a.s.l. we find that all of them passed over the Iberian Peninsula and the central Mediterranean Sea before reaching Athens. The presence of air masses originating from the Arctic region is again found for those ending at 2.5 km height a.s.l. over Athens, but at lower heights (around 8 km a.s.l.) and with not clear PV increase along the trajectories. The significant ozone increase at 2 km has to be related to tropospheric photochemical production along the trajectories.

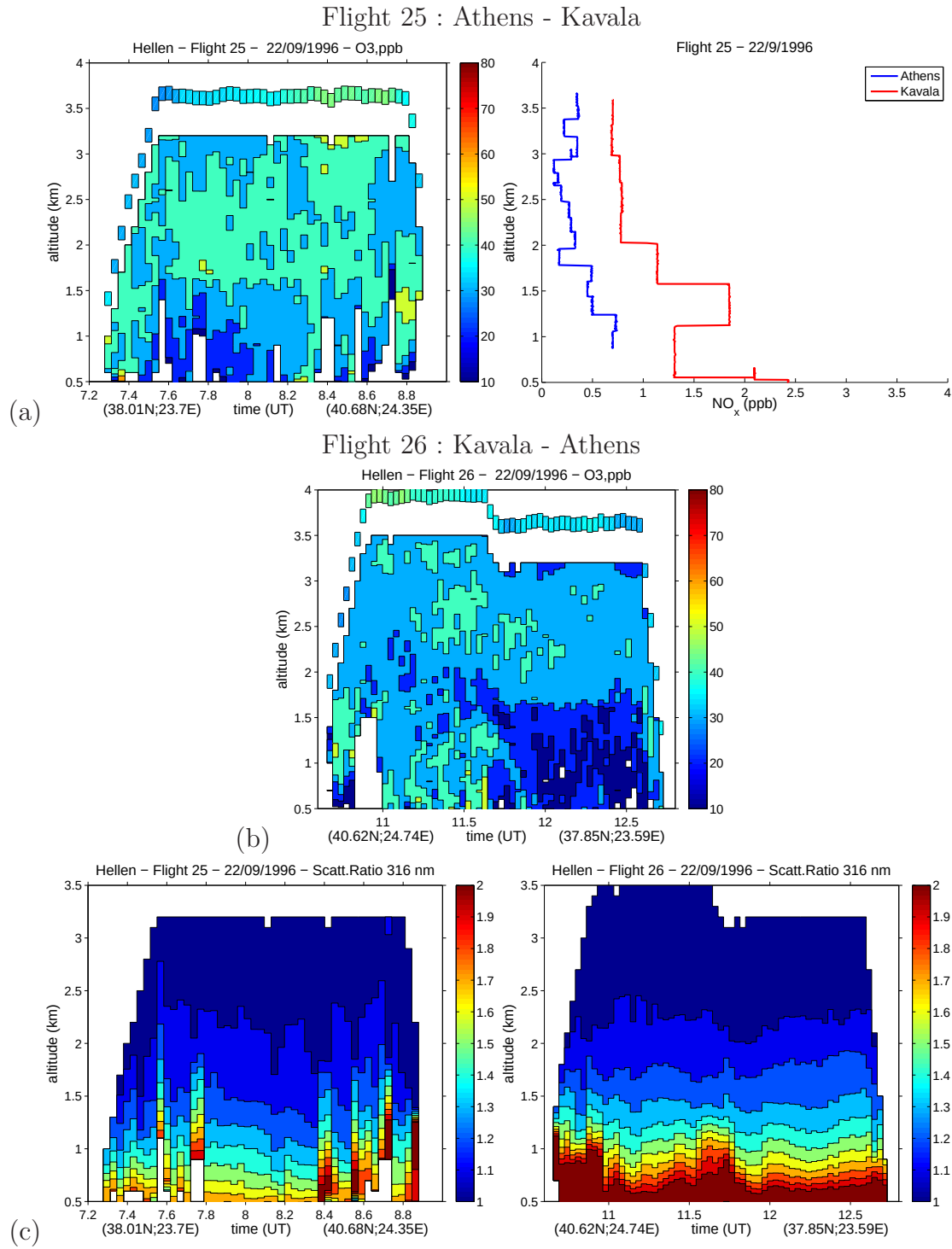
Flight tracks #25-26 (September 22, 1996)

Flight #25 (FL25) was conducted from the city of Athens (37.8°N, 23.6°E) to the city of Kavala (40.93°N, 24.42°E) from 07 :12 UT to 09 :02 UT,

while Flight #26 (FL26) was conducted from Kavala back to the city of Athens, but after having overflew the island of Lemnos (39.9°N and 25.25°E) from 10 :26 UT to 12 :45 UT, on September 22 (Fig. 3.1). During FL25 the in situ measurements aboard the aircraft showed moderate ozone levels ranging from 25 to 45 ppb along the whole flight track (Fig. 3.7a-left panel), with an increase north of 39°N (8 :30 UT). Similar ozone values have been sampled at lower level by the DIAL system, mainly between 1.5 and 3 km a.s.l. And, as for the in situ measurements, one can also notice an increase close to 3.2 km at 8 :30 UT. Below 1.5 km there is a large difference in the ozone field within the boundary layer after the take-off (low O_3 concentration of about 20 ppb) and in the PBL before the descent over Kavala (relatively high O_3 of about 40 ppb). On the return flight, on the same day, from Kavala to Athens (FL26) the in situ measurements at flight level (3.5-4 km a.s.l.) showed generally similar ozone levels than for FL25, ranging again from 25 up to 45 ppb (Fig. 3.7b-left panel) and with the same south/north gradient. Similar ozone concentrations than the FL25 flight leg (30-40 ppb) have been equally measured by the ALTO DIAL system between 1.5 and 3.5 km a.s.l. (Fig. 3.7b-left panel). Below 1.5 km height again the depleted PBL is observed south of 39°N.

The vertical profiles of NO_x obtained during the ascent and the descent of the plane (FL25) over the city of Athens and the city of Kavala (in ppb) are shown in Fig. 3.7a-right panel. In this figure we see that the NO_x mixing ratios are moderate ones (0.5-0.7 ppb) from 0.5-1.8 km height and low ones (0.2-0.4 ppb) in the free troposphere (1.8-4 km) over Athens. On the contrary, the profile over Kavala displays higher concentrations of NO_x (0.7-0.8 ppb) in the free troposphere and much higher (> 1.1 ppb) inside the PBL. This is similar to the NO_x profiles measured during the FL23 for the regional pollution transport. The peak of NO_x between 1-1.5 km a.s.l. is collocated with an ozone maximum seen by the ALTO lidar in Fig. 3.7a-left panel at 8.8 UT. So, the coexistence of ozone- NO_x indicates the export of local pollution by the city of Kavala.

Figure 3.7c-left panel shows the corresponding aerosol scattering ratio at 316 nm for FL25 in the height range between 0.5 and 3.5 km a.s.l. The nearly complete absence of aerosols ($1 < SR < 1.1$) above the top of the marine PBL (1.5 km height), together with the homogeneous and moderate O_3 values, indicate the prevailing background tropospheric conditions. When ALTO overflies the cities



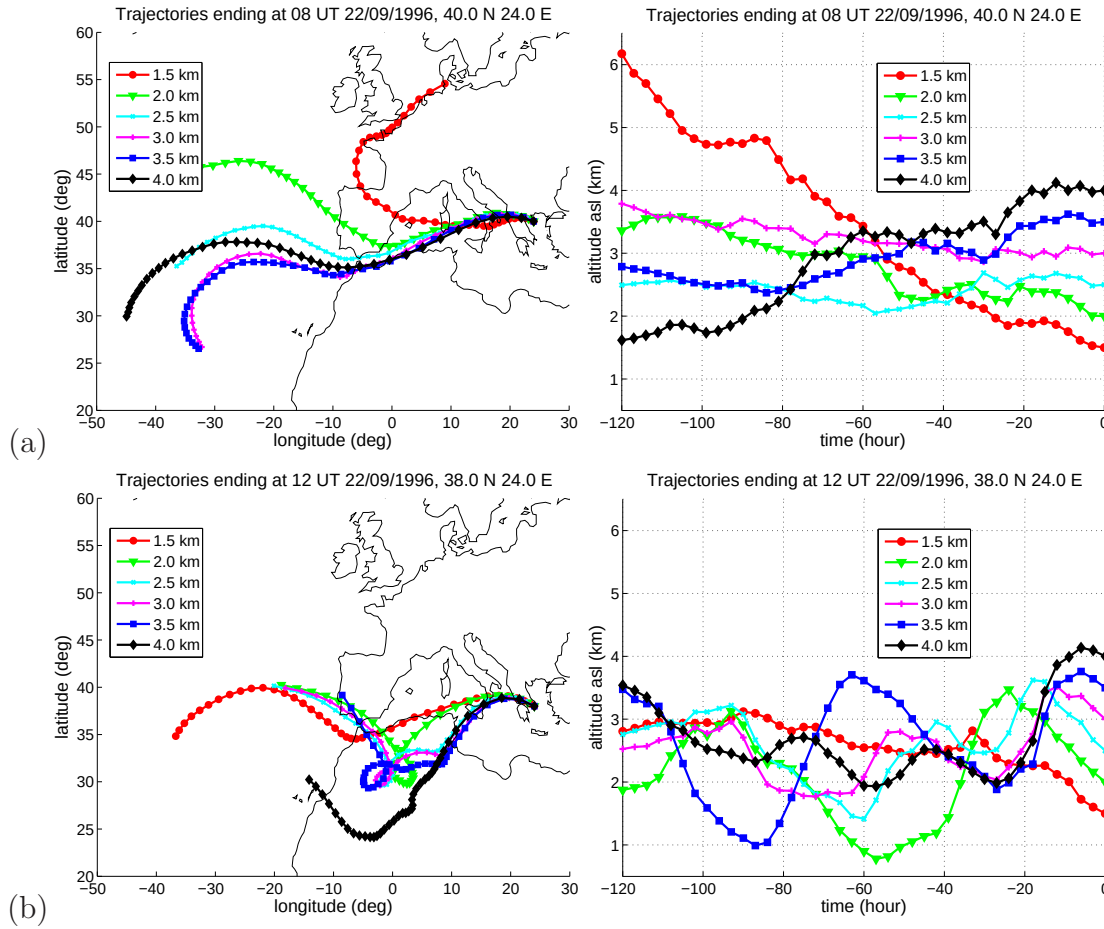


FIG. 3.8 – (a) Backward kinetic trajectories for the air masses arriving over Kavala (at 08 :00 UT) and (b) over Athens (12 :00 UT) on September 22, 1996 at different height levels between 1.5 and 4 km height.

of Thessaloniki (around 08 :30 UT) and Kavala (around 08 :45 UT) a relative increase of aerosol loads ($SR > 1.7$) inside the PBL is also visible, below an altitude of 800 m. The signature of the city plume is not that clear regarding the city of Athens (around 7 :30 UT) or for FL 26. Actually, the aerosol scattering ratio measurements for FL26 (Fig. 3.7c-right panel) in the PBL (up to 1.4 km) indicate large concentrations of aerosols ($SR = 1.4 - 2$), while at altitudes higher than 2.3 km pure molecular conditions prevailed. Contrary to FL25, the marine boundary layer is well developed for FL26 as the flight took place around noon, mostly above the sea. But for both flights, and contrary to the observed north/south ozone gradient, a homogeneous aerosol horizontal distribution is found above the Aegean Sea.

To summarize, generally the two flights FL25

and FL26 can be seen as mirror flights (see Fig. 3.1), as we find the same characteristics in the ozone and aerosol fields, with a more depleted ozone field for FL26. These are moderate ozone concentrations and low aerosol load measured in the free troposphere over the studied area. We notice also the very low ozone concentrations measured in the boundary layer south of 39°N , which are similar to those found during the end of FL21. The only noticeable feature in the free troposphere is the ozone gradient found together with higher NO_x .

Figure 3.8a-left panel shows the 5-day back-trajectories of the air masses ending over the city of Kavala at 8 :00 UT at 40°N , 24°E , on September 22, while Fig. 3.8-right panel shows the corresponding air mass heights at that specific time. From Fig. 3.8 it is clear that the air masses sam-

pled over Kavala (Northern Aegean Sea) between 2 and 4 km a.s.l. originated mostly from the area over the Atlantic Ocean off Western Africa and traveled at levels above 1.5 km a.s.l., over Northern Africa and Southern Italy. An exception is for the masses ending at 1.5 km height which originated from the upper troposphere at an altitude of 6.2 km over the Baltic Sea, before passing over Spain. The respective 5-day back-trajectories of the air masses ending over the city of Athens at 12 :00 UT at 37.8°N, 23.6°E, on September 22 are presented in Fig. 3.8b. The air masses sampled during this flight leg close to Athens and above the PBL (around 1.5-1.75 km) have a similar history to the ones computed close to Kavala, but their trajectories are slightly shifted to the south. They should not have experienced any influence of Spain and Southern Italy urban emissions.

3.2.5 Discussion

In this section we want to assess the main mechanisms controlling ozone and aerosol variability in the lower free troposphere during the STAAARTE campaign, in order to evaluate the role of long-range transport processes, compared to regional or local influences, on the background ozone levels over the low troposphere of Greece. To achieve these objectives we will make use of the range-resolved ozone and aerosol and the in situ data set obtained, the correlation or anticorrelation found between ozone and aerosol values, as well as results from FLEXTRA and FLEXPART model runs. This analysis leads us to discuss four typical sources accounting for the variability of the observed air masses.

3.2.5.1 Type I : regional pollution sources

In Figs. 3.3a (13.6-14.0 UT, 1.0-3.5 km), 3.7a-left panel (8.4-8.8 UT, 3-4 km) and 3.7b-left panel (11.0-11.5 UT, 3-4 km) we have identified two air masses corresponding to three segments which presented relatively high ozone concentrations (> 50 ppb) and low aerosol concentrations ($SR < 1.1$) in the lower free troposphere (see the respective SR images). Additionally, the vertical profile of NO_x above Kavala (FL 25) showed high concentrations (> 0.7 ppb) in the free atmosphere (no NO_x measurements during FL21). This is in accordance with the theory of ozone production by NO_x (Brasseur et al., 2003).

All these air masses have over passed the Iberian Peninsula or the coast of northern Africa, where they could be enriched with ozone precursors (HC , NO_x etc.) emitted by industrial and densely urbanized areas. This leads to ozone formation along their trajectories (Sillman, 1999), following prior vertical transport from the PBL related to either convective transport or orographic circulations. Similar findings on regional transport of ozone-rich air masses exported by the Iberian PBL were recently reported by Colette et al. (2006), while Ravetta et al. (2007) gave some examples for long-range transport of anthropogenically polluted air masses. On the other hand, the deficit in aerosol load could be explained by wet deposition processes. For example, the lower aerosol content measured at the beginning of the FL21 occurred during the overpass of the western Mediterranean area before the arrival of the air masses over Corfu. This was confirmed by the Meteosat infrared picture (water vapor channel) obtained at 12 :00 UT on September 17, 1996 (Fig. 3.9) showing the development of a strong convective activity over northern Spain and southern France. More widely distributed (northern Africa, southern Italy, northern Spain) ozone precursor sources are related to the much smaller ozone increase over Kavala, but vertical transport has again to be related to strong cloudiness and aerosol washout. The lidar cross-sections over Greece thus showed that ozone-rich polluted air masses could be advected over long distances (more than 1000 km) over the mean marine PBL (700-900 m a.s.l. height) in the eastern Mediterranean Sea at height levels of the order of 2-4 km a.s.l. These air masses can enrich the current background ozone mixing ratios in the eastern Mediterranean by 10-20 ppb.

3.2.5.2 Type II : local pollution sources

During FL24 the high ozone (50-90 ppb) and enhanced aerosol loads ($1.5 < SR < 2$) encountered by the ALTO DIAL system south-west of the city of Athens, between 14.2 and 14.5 UT (Figs. 3.5b-left panel and 3.5c-right panel), indicate a plume with an horizontal extent of 50-70 km. This may be attributed to polluted air masses originating from a large coal-burning electric power thermal plant located in the central Peloponnesus region some 150 km away (Megalopolis complex, see Fig. 3.1). These polluted air mass, with enhanced ozone precursors (HC , NO_x etc.), were advected over the

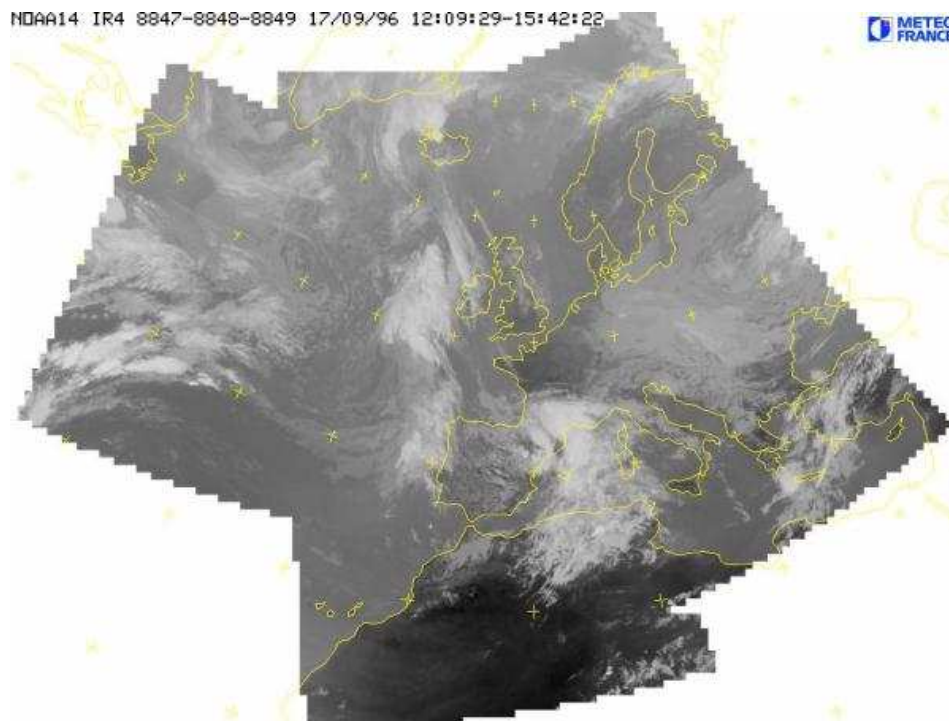


FIG. 3.9 – Meteosat infrared picture (water vapor channel) obtained at 12 :00 UT on September 17, 1996.

marine PBL leading to photochemical ozone formation along their trajectory covering the 150 km distance from the source region (Kleinman et al., 1997; Sillman, 1999). The wind at flight level, the synoptic flow and the air mass back trajectories are coherent with this hypothesis, but the resolution (spatial and temporal) of the Lagrangian model is not sufficient for analysis at the local scale and due to that, this hypothesis cannot be further corroborated. In addition to this paradigm, plumes of local pollution were detected during the ascent or the descent of the aircraft at the big cities of Greece [Athens (FL24), Herakleion (FL23, FL24) and Kavala (FL25)]. These plumes were also characterized by high concentrations of ozone, aerosols and NO_x , where the latter exceeds 2 ppb inside the PBL (mostly in Athens). The impact of the local air pollution sources, which in general do not affect the air quality in the free troposphere, is only seen close to the emission area, while the coal-burning power plant plays a more important role at the scale of the Aegean Sea.

3.2.5.3 Type III : ozone sinks

The free tropospheric flight segment of FL21 (Fig 3.3a around 14.0-14.5 UT) and the flight segments in the marine boundary layer : FL25 (Fig 3.7a-left panel around 7.5-8.0 UT) and FL26 (Fig 3.7b-left panel around 12.0-12.5 UT), correspond to two air masses (FL25 and FL26 are mirror flights) with low ozone concentrations <30 ppb. Unfortunately there were no NO_x measurements for FL21 and FL26, while for FL25 there was not correspondence between the marine PBL and the in-situ NO_x measurements. The photochemical regime of these regions cannot be further discussed, but we can only notice that, at the beginning of FL25 (take-off from Athens), the NO_x concentrations were moderate inside the PBL. The aerosol concentration was elevated for the part of FL21 discussed here, while the air masses sampled originated from the northern African region over/close to the Saharan desert, where low ozone concentrations (around 20-25 ppb) and medium to high aerosol loads usually prevail, which are typical of the African continent (Oltmans et al., 1998; Papayannis et al., 2005a). These air masses traveled, without further mixing with polluted air masses, thus no significant buildup of ozone occurred.

During flights FL25 and FL26 there is no change of the aerosol load in the marine boundary layer, despite the latitudinal displacement of the aircraft. There is a slight change on the regional transport between the north (Kavala, Fig. 3.8a) and south (Athens, Fig. 3.8b) of Greece near the 1.5 km altitude, but there is always a connection to regional transport from the western Mediterranean region and no clear connection with the Sahara desert. This is consistent with the absence of aerosol gradient, but it points to local ozone sinks in the marine PBL to explain the observed ozone gradient. The latter has to be related to ozone photochemical destruction above the Aegean Sea. This example also shows that the correlation between ozone and aerosols cannot be used to fully explain the processes responsible for the observed ozone stratification. With the scattering ratio derived from lidar measurements at only one wavelength (316 nm) it is not possible to distinguish two air masses enriched in aerosols of different origins. Finally, we notice that the difference in the ozone field below 3 km with smaller concentrations (10 ppb less) during FL26 than FL25 can be explained by the fact the FL26 took place in the middle of the Aegean Sea, away from the Greek continental air pollution sources. This is also consistent with a weak influence at low altitudes of the regional ozone transport.

3.2.5.4 Type IV : Upper tropospheric sources

For the FL24 flight segment, high ozone concentrations (>50 ppb) were found at altitudes above 2 km over Crete (Fig. 3.5a, 3.5b-left panel) with low aerosol content ($SR < 1.1$) (Fig. 3.5c). The air mass trajectory analysis indeed shows that this ozone-rich layer was influenced by transport from the Arctic upper troposphere even though the air masses passed over the European PBL, where ozone precursors (HC , NO_x etc.) emissions may lead to ozone formation (Daniel and Solomon, 1998; Sillman, 1999; Brasseur et al., 2003). The complete absence of aerosols in the area, where the ozone-rich layer was observed by the DIAL system, and the in situ relative humidity values ranging between 1 and 10%, suggest mixing of stratospheric with tropospheric air. Cases of stratospheric intrusions over northern Greece have been already reported by Galani et al. (2003) and Papayannis et al. (2005b). However, the moderate PV increase especially over eastern Crete does not allow to neglect the influence of mixing with tropospheric air

masses convected over the Iberian Peninsula, in the height region between 2 and 3 km height a.s.l. This effect cannot be assessed more quantitatively without additional gas tracers.

3.2.6 Conclusions

The STAAARTE '96 Hellen Campaign was conducted in the eastern Mediterranean within the Greek territory during September 19-26, 1996. The airborne lidar instrument (ALTO), which over flew Greece and provided range-resolved ozone measurements in the lower free troposphere for the first time with high temporal resolution, indicated in certain cases elevated ozone concentrations (60-80 ppb) in the lower troposphere from 0.5 to 4 km a.s.l., in accordance with in situ measurements performed at the flight level. Meteorological conditions and air parcel trajectories were closely associated with the observed high ozone concentrations. In order to investigate the origin of the ozone and aerosol layers observed at different flight levels in the free troposphere we used the FLEXTRA and FLEXPART trajectory models to calculate the air mass backward trajectories. The FLEXPART code was also used to calculate the potential vorticity (PV) and the fraction originating from the PBL or the stratosphere of the air masses.

The average ozone values (40-50 ppb) measured in the free troposphere during Hellen 96 are in accordance with those reported during several ozone-oriented campaigns in the eastern Mediterranean area performed later than our campaign (Kourtidis et al., 2002; Zerefos et al., 2002; Roelofs et al., 2003; Vrekoussis et al., 2004a; Gerasopoulos et al., 2005; Lazaridis et al., 2006; Kalabokas et al., 2007, 2008). But in the present study we found large ozone variability corresponding to a gradient of the order of 25-20 ppb/150 km over Greece during late summer. The maximum ozone values were larger by a factor of up to 1.6 (up to 70-80 ppb) than the average ones, when either a synoptic western outflow advected polluted air masses with ozone precursors (NO_x , HC s) from western Mediterranean (Iberian peninsula, northern African coast) or a stratospheric flow from northern Europe enriched the background ozone concentrations. High ozone together with high aerosol concentrations were also registered in the PBL due to cities emissions (Athens, Herakleion, Kavala) collocated with high NO_x measurements and above the Aegean Sea by the coal-burning power plant complex of Megalopolis. The

low concentrations of ozone (20-30 ppb) were related to either local destruction in the marine boundary layer or to the transport from the Saharan desert. The latter case also contained enhanced values of aerosols (dust) implying a decrease of the measured NO_2 photolysis rate.

The different cases presented above were classified in four types of mechanisms, which control the ozone variability during the late summer period, according to the correlation between ozone, aerosols, NO_x concentrations and the origin of the air masses. Unfortunately, NO_x measurements, which are mandatory to discuss chemical regimes, were not always available. Also during this campaign, no CO measurements, which are very useful to characterize polluted and stratospheric air masses, were made. Those are now routine measurements aboard the French aircraft. Additionally, when discussing correlation between ozone and aerosols, one must keep in mind that the indirect estimate of the aerosol load through the scattering ratio at a single wavelength does not always make possible to draw any conclusion about the microphysical properties of aerosols or about their chemical composition. For this purpose, one should, either use other chemical species to characterize the origin of the air masses sampled (Brock et al., 2008), or use a multi-wavelength lidar system to derive the microphysical properties of aerosols, as already made routinely by ground-based Raman lidars (Muller et al., 2000; Wandinger et al., 2002; Mattis et al., 2004; Muller et al., 2004, 2005, 2007a) or high spectral resolution airborne lidar systems (Esselborn et al., 2008).

The four mechanisms we found to account for the variability of the ozone field are the following : (i) regional pollution sources, (ii) local pollution sources, (iii) ozone sinks, and (iv) upper tropospheric sources. At the same time, an important impact on the ozone regional transport due to zonal circulation frequent shift was revealed with a contrast between the air masses coming from Sahara (low O_3) and Iberian Peninsula (high O_3). Also, the ozone field was found to be more enhanced on the western and south-western border of the Greek domain than the north eastern one during the campaign.

Therefore, in the free troposphere the air pollution levels over the eastern Mediterranean area during the autumn period are largely determined mostly by interregional and stratospheric transport processes, and less by local air pollution sources, except in limited cases mostly near the big Greek cities. All these findings are of great importance when an ozone pollution abatement strategy is designed in the eastern Mediterranean area.

Acknowledgements. The STAAARTE '96 *Hellen* Campaign was financed by the European Union (EU) through the Training and Mobility of Researchers (TMR) Programme - Access to Large-scale Facilities / EU DG XH, which is gratefully acknowledged. We thank the pilots and flight crew from the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU/France) for their excellent work. The authors would like also to thank the scientists and technicians of the Service d'Aéronomie du CNRS/France, the Institut National des Sciences de l'Univers-Departement Technique (INSU-DT/France) and the Université Paris XII/France for providing the aircraft in-situ data, as well as for their excellent scientific and technical cooperation during the STAAARTE Programme. The weather maps were provided by European Center of Medium Weather Forecast (ECMWF) and Meteosat. A. Stohl is acknowledged for the provision of the FLEXTRA and FLEXPART codes. C. Tsamalis is grateful to Eugenides Foundation for financial support.

Chapitre 4

Variabilité des mesures d’ozone dans la basse troposphère : influence des brises orographiques et représentativité d’un site d’altitude

4.1 Introduction

L’étude du changement climatique nécessite d’expliquer l’augmentation de l’ozone troposphérique. Pour estimer avec précision le changement de la concentration d’ozone, on a besoin de mesures loin des sources locales et les plus représentatives possible de toute la troposphère. Ces obligations nous imposent de sortir de la couche limite afin d’enregistrer les concentrations du fond.

A nos jours, on rencontre 4 façons pour échantillonner la troposphère libre systématiquement : les ballons (sondes), les avions commerciaux (e.g. MOZAIC, Marenco et al. (1998)), les méthodes de télédétection (par le sol ou l’espace) et les mesures in situ en haute montagne. Aucune de ces méthodes ne couvre totalement toutes nos exigences en même temps, c’est-à-dire la bonne résolution temporelle, horizontale et verticale. Les ozonesondes ne offrent pas de bonne résolution temporelle ou horizontale (on rappelle aussi que chaque ozonesonde peut être utilisée une fois seulement). Les avions commerciaux présentent les mêmes avantages et inconvénients avec les ozonesondes, car ils volent plutôt parmi les grandes villes de la planète et pour cette raison la résolution horizontale n’est pas homogène tandis que le taux des vols entre les différentes destinations n’est pas constant. Les satellites ne disposent pas de bonne résolution verticale tandis que les lidars n’ont pas de bonne résolution horizontale (sauf si on crée des réseaux), mais le grand désavantage des méthodes de télédétection pour l’enregistrement d’ozone est leur exigence d’un ciel clair sans nuages. De l’autre côté, les stations de hautes montagnes peuvent fonctionner dans toutes les conditions avec une résolution temporelle excellente. Un autre point fort des stations au sol (pas seulement de haute montagne) est l’existence des mesures d’ozone depuis le dix-neuvième siècle (Volz and Kley, 1988; Marenco et al., 1994), lesquelles montrent clairement l’augmentation d’ozone troposphé-

rique comme on peut le constater dans la figure 4.1. Par ailleurs, les autres méthodes d'observation de la troposphère libre sont plus récentes. Un dernier grand atout des stations sol est la disponibilité d'espace pour placer des instruments et comme résultat la possibilité de mesurer tous les constituants atmosphériques demandés en même temps. Pour cette raison, on trouve des études climatologiques aux stations de haute altitude non seulement sur l'ozone mais aussi sur d'autres espèces atmosphériques comme les aérosols, le monoxyde de carbone ou les oxydes d'azote (Baltensperger et al., 1997; Lugauer et al., 2000; Zellweger et al., 2003; Shaw, 2007; Henne et al., 2008b). Néanmoins, elles confrontent des problèmes qui se posent par leur localisation, comme le manque de résolution horizontale et verticale, qui peuvent être résolus par la création des réseaux jusqu'à un certain point.

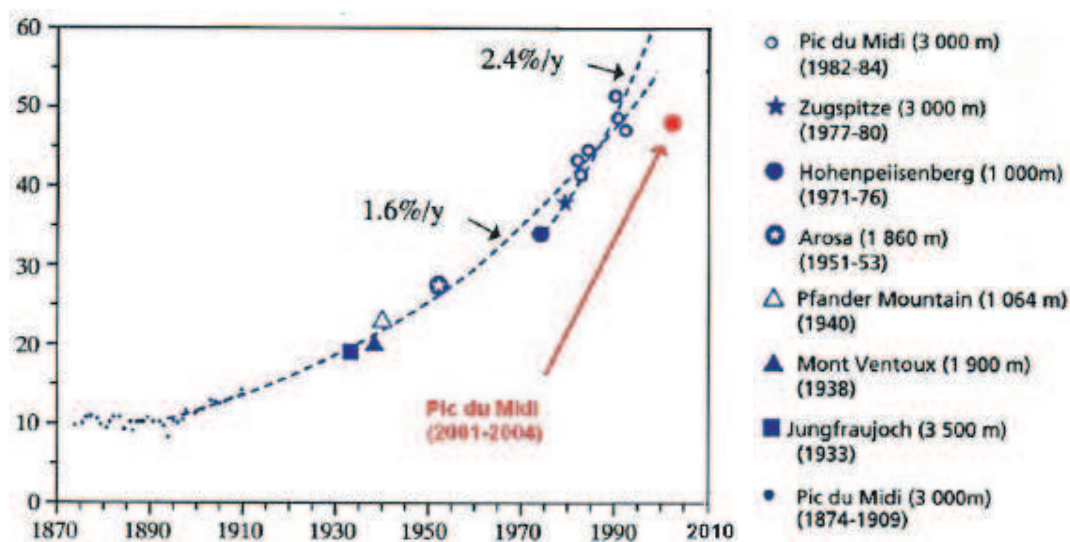


FIG. 4.1 – Mesures d'ozone depuis 1874 à la station du Pic du Midi et d'autres stations d'haute altitude, qui représentent une augmentation d'ozone troposphérique avec les temps. D'après Chevalier et al. (2007).

Outre la nécessité d'enregistrer les constituants atmosphériques pour créer des bases de données climatologiques, les mesures aux régions montagneuses sont indispensables aussi pour la compréhension des processus physicochimiques dans la troposphère libre ou dans les régions montagneuses elles-mêmes. Les campagnes aéroportées sont restreintes dans le temps et par conséquent elles n'offrent pas la possibilité d'une observation systématique des processus physicochimiques de la troposphère libre. Par contre les hautes montagnes se trouvent plus ou moins dans la troposphère libre, donc ils constituent un champ idéal de recherche permanent, facilement accessible, pour des études physicochimiques dans cet environnement. Par exemple, les campagnes des mesures comme MLOPEX (Ridley et al., 1992; Atlas and Ridley, 1996) ou FREETEX (Zanis et al., 2000a,b) ont été effectuées pour améliorer et valider la théorie chimique et les modèles chimiques dans la troposphère libre. Aussi des études ont été réalisées aux régions montagneuses, surtout près des centres urbains ou industriels, pour examiner l'exportation de pollution par eux et leur impact sur la qualité d'air aux régions comme les Alpes

(Steinbacher et al., 2004; Brulfert et al., 2005) ou la vallée Fraser en Amérique du Nord (Hoff et al., 1997; Steyn et al., 1997).

Cependant, une question émerge : jusqu'à quel point une station de haute altitude enregistre la troposphère libre, est-elle influencée par la couche limite locale ou régionale ? Vraiment, les mesures in situ de hautes montagnes sont très proches climatologiquement (différence moins de 8% pour une altitude plus haute de 2 km) aux mesures obtenues directement dans la troposphère libre par des ozonesondes ou des avions de programme MOZAIC (Chevalier et al., 2007). De l'autre côté, plusieurs études ont montré l'impact de la couche limite aux mesures d'ozone et de ses précurseurs dans un site de haute altitude (e.g. Lehning et al., 1996; Wotawa et al., 2000; Zellweger et al., 2003; Cristofanelli et al., 2007). L'influence de la couche limite pour le cas d'ozone aux hautes montagnes apparaît avec un cycle diurne d'ozone atypique, c'est-à-dire un cycle qui présente un minimum vers midi et non un maximum comme aux sites urbains ou ruraux. C'est le cas par exemple à Mauna Loa (3400 m) à Hawaii (Walega et al., 1992), à Mt. Mitchell (2006 m) aux Etats-Unis (Aneja et al., 1994), à Mt. Cimone (2165 m) en Italie (Fischer et al., 2003) et à Mt. Kenya (3678 m) en Afrique équatoriale (Henne et al., 2008b). Ce cycle inversé est plus marqué pendant la période estivale avec une diminution des quelques ppb d'ozone la journée par rapport de la nuit. La petite amplitude du cycle diurne inversé d'ozone peut expliquer la bonne comparaison climatologique trouvée par Chevalier et al. (2007). L'explication du cycle inversé, qui est donnée dans la majorité des articles susmentionnés, est l'influence des mesures d'ozone par le développement des brises orographiques, qui apportent des masses d'air pauvres en ozone à ces sites de haute altitude. Pourtant, le cycle inversé diurne d'ozone n'est pas observé dans toutes les hautes montagnes, comme par exemple aux montagnes de Colorado (3050 m) aux Etats-Unis (Fehsenfeld et al., 1983). De l'autre côté, on doit noter que les brises orographiques n'influencent pas seulement les mesures d'ozone aux stations d'haute altitude, mais aussi d'autres constituants atmosphériques (Parrish et al., 1990; Fischer et al., 1998; Lugauer et al., 1998; Forrer et al., 2000). Afin de mieux comprendre le cycle diurne d'ozone dans les régions montagneuses, il est important de comprendre tout d'abord le mécanisme des brises orographiques, quelque chose qui sera réalisée à la section 4.2.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact des brises orographiques sur les mesures d'ozone à la station du Pic du Midi (2875 m) qui se trouve aux Pyrénées. Pour Pic du Midi (PDM) il y a des mesures d'ozone depuis 1874 (Fig. 4.1), bien qu'avec des interruptions (Marenco et al., 1994). Par conséquent ce site est important aux études climatologiques d'ozone. Marenco (1986) a remarqué un cycle d'ozone inversé à cette station et il a supposé l'influence de la couche limite locale pour l'expliquer, mais sans disposer d'autres mesures hors celles de la station PDM. En vérité, dans la figure 4.2, laquelle présente le cycle diurne moyenne d'ozone et de monoxyde de carbone pendant l'été 2005, on peut constater un cycle d'ozone inversé avec un minimum vers l'après midi. La petite différence d'ozone d'environ 5 ppb entre jour et nuit n'est pas négligeable et elle n'est liée ni aux artefacts potentiels des mesures ni à une singularité éventuelle de l'année 2005. En même temps, le minimum d'ozone coïncide avec un maximum de CO pendant la journée.

Donc, ça nous paraît important de comprendre la variabilité d'ozone à cette station,

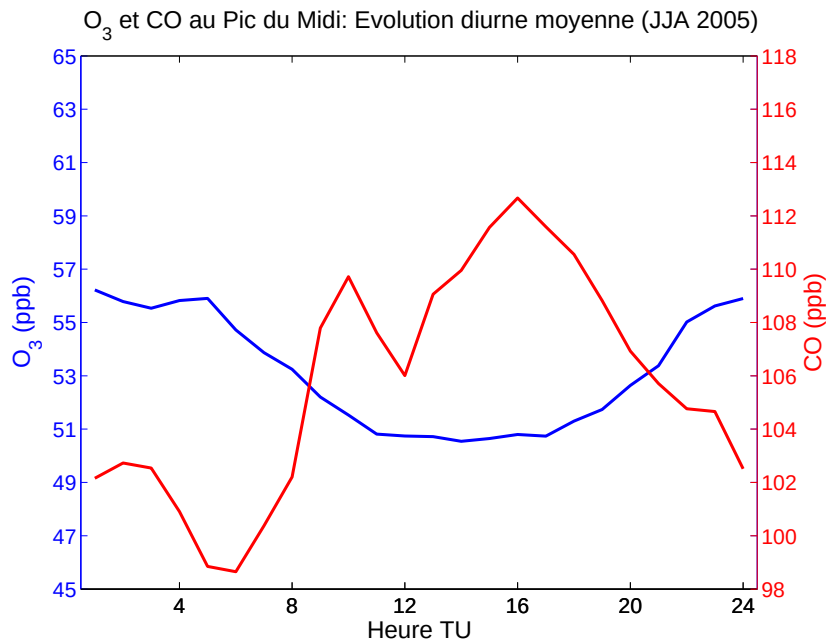


FIG. 4.2 – La variation diurne moyenne d’ozone et de CO au Pic du Midi pendant l’été 2005 (juin, juillet, août) [environ 90 journées pour l’ozone et 60 pour le monoxyde de carbone]. D’après Gheusi et al. (2007).

son cycle inversé et les facteurs potentiels qui influencent cette variabilité, afin qu’on puisse répondre à la question de quoi on mesure au Pic du Midi. Chevalier et al. (2007) ont déjà répondu climatologiquement que l’ozone de la station Pic du Midi est assez proche de celui de la troposphère libre. Toutefois on va examiner l’influence des processus locaux aux mesures d’ozone de cette station à court terme. Pour ces raisons, la campagne Pic 2005 a été organisée entre 13 juin et 7 juillet 2005 dans la région des Pyrénées françaises. La campagne a été concentrée autour de 6 journées-périodes d’observation intensive (POI). Le critère principal pour leur choix était la situation favorable ou pas pour le développement des brises comme la faible intensité du flux synoptique (voir la section 4.2) et l’absence des orages - nuages (les nuages empêchent l’ensoleillement d’arriver au sol, donc ils diminuent l’intensité de la brise et en même temps ne permettent pas le bon fonctionnement des lidars). Le deuxième critère était leur charge en ozone, parce que l’ozone était le traceur primordial des brises pour la campagne Pic 2005 et on voulait des journées relativement pauvres en ozone dans la couche limite pour tester l’hypothèse du pompage des minima d’ozone vers PDM.

Dans les sections, qui suivent la description des brises orographiques (section 4.2), on présente les articles de la campagne Pic 2005, où le premier a été soumis dans la revue *Atmospheric Research*, tandis que le deuxième est en préparation pour la même revue. L’approche méthodologique pour aborder les objectifs de la campagne a été exposée dans la section 2.2.

Le premier article (section 4.3) répond aux questions sur la variabilité verticale du champ d’ozone dans la troposphère libre autour de Pic du Midi et sur la représentativité

de cet observatoire en comparaison avec la troposphère libre régionale. Ma contribution personnelle dans cet article inclut le traitement des données de lidar ALTO, le calcul du transport à longue distance en utilisant le modèle FLEXPART et la création des cartes météorologiques. J'ai aussi contribué à l'interprétation des données correspondantes et à la rédaction de l'article. L'article présente la logique de la campagne Pic 2005 et les données principales acquises. En calculant les climatologies des mesures chimiques et météorologiques pour la période de la campagne Pic 2005, on met en évidence un cycle diurne inversé d'ozone au PDM qui peut être expliqué par le transport thermique des masses d'air propre en ozone depuis les régions plus basses en altitude. Ensuite, on examine la représentativité de la station PDM sur une demi-journée en comparant les résultats acquis pendant les 6 POI au PDM avec la troposphère libre mesurée par ALTO au dessus de CRA (situé à 600 m d'altitude dans le piedmont pyrénéen, à 28 km au nord-est du PDM) et les mesures du lidar ULCO au dessus de PDM. On conclut que sous des conditions anticycloniques la station PDM n'est pas représentative de la troposphère libre.

Le deuxième article (section 4.4) examine les processus chimiques et dynamiques qui influencent le cycle diurne d'ozone au PDM. L'objectif est de quantifier l'influence de la couche limite sur les mesures d'ozone au PDM en examinant le cas du 17 juin. Cette journée a été choisie parce qu'elle présente un cycle d'ozone inversé au PDM, des brises orographiques bien développées et une couche limite moins chargée en ozone. Cet article constitue le fruit de mon travail personnel, mis à part des simulations Mésos-NH et le traitement des données du lidar ULCO. On montre que le cycle diurne inversé au PDM n'est pas d'origine photochimique, car celle-ci produit de l'ozone au lieu de le détruire. En même temps il n'y a pas de transport direct des masses d'air depuis la couche limite au PDM, car la hauteur de la couche limite en plaine ne dépasse pas l'altitude de la station durant la journée. Afin de reproduire le cycle diurne au PDM, on crée un schéma photochimique lagrangien idéalisé en utilisant le modèle CITTICAT pour simuler la brise de plaine-montagne entre CRA (comme région source de la plaine) et PDM. En utilisant le mélange avec la troposphère libre, laquelle est plus propre que la couche limite selon les mesures d'ALTO de cette journée, on arrive à reproduire l'évolution du cycle d'ozone au PDM et à estimer la contribution de la couche limite à la détermination du cycle d'ozone.

4.2 Typologie des brises orographiques

Dans les régions montagneuses, on rencontre deux types des vents, les écoulements qui suivent la topographie et les brises. L'écoulement qui suit la topographie est le résultat d'interaction mécanique entre le flux synoptique et les montagnes, car les montagnes constituent des obstacles naturels pour le flux synoptique. Les facteurs qui influencent cet écoulement sont la stabilité d'air, la vitesse du flux synoptique et les caractéristiques de la topographie (comme les dimensions de la montagne) (Kleissl et al., 2007). En général, la brise est la circulation des basses couches déclenchée par un fort contraste thermique horizontal de mésoéchelle. Il y a deux types : la brise de mer (voir Simpson (e.g. 1994), laquelle ne nous intéresse pas dans ce travail) et les brises orographiques.

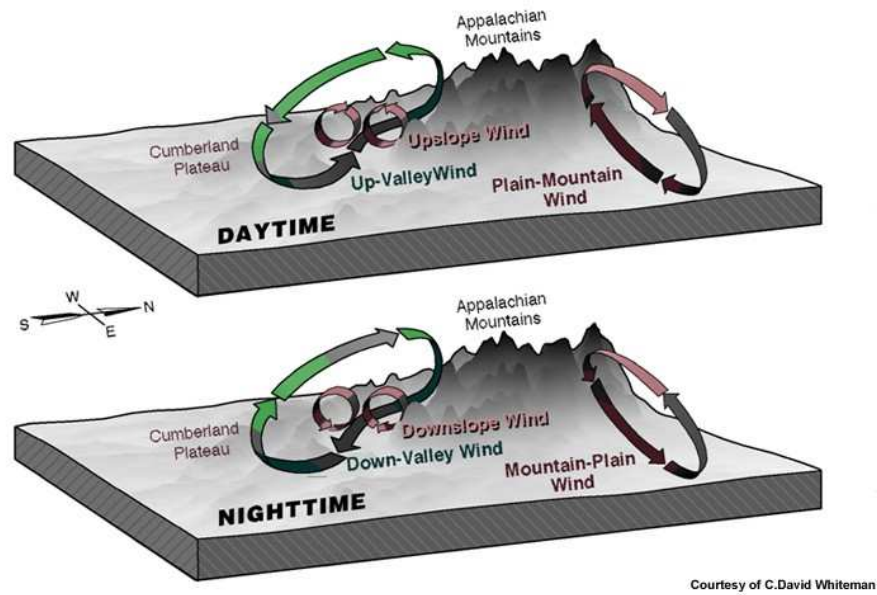


FIG. 4.3 – Les trois types des brises dans les régions montagneuses pendant la journée (en haut) et la nuit (en bas) avec leur flux caractéristique. Ce sont la brise de pente, de vallée et de montagne-plaine. Attention au changement de la direction de flux entre la journée et la nuit. D'après Whiteman (2000).

Les circulations de brise qui se mettent en place dans les régions montagneuses sont la conséquence d'un chauffage différentiel entre le sol le long d'une pente et l'atmosphère à une même altitude (Malardel, 2005). Les différences incidentes à la pression horizontale, à cause du chauffage différentiel, provoquent des vents près de la surface de la terre, qui soufflent des régions avec des basses températures et hautes pressions vers des régions avec des hautes températures et basses pressions. Ces circulations sont d'autant plus marquées que le vent synoptique est faible, parce que quand le flux synoptique est important l'interaction mécanique (l'écoulement qui suit la topographie) devient plus forte et comme résultat elle recouvre en intensité les brises. On distingue en général trois types de brises aux régions montagneuses par ordre croissante d'échelle : la brise de pente, de vallée et de montagne-plaine (Simpson, 1994) (Fig. 4.3). Whiteman (2000) mentionne encore un type de brise entre les deux côtés de la vallée (qui souffle perpendiculairement à l'axe de la vallée), quand il y a une différence horizontale de température entre les deux côtés (par exemple le matin ou le soir). La brise de pente se développe à une pente individuelle soit d'une montagne soit d'une vallée, tandis que la brise de vallée le long d'une vallée. Donc, une deuxième différenciation entre ces deux brises, sauf l'échelle, est l'orientation du vent par rapport à la vallée, la brise de pente souffle perpendiculairement à l'axe de la vallée alors que la brise de vallée souffle parallèlement à l'axe de la vallée. De l'autre côté, la différence entre la brise de pente et la brise de montagne-plaine est seulement l'échelle, qui se traduit par la différence d'intensité du vent. La brise de plaine-montagne évolue à l'échelle de 100 km ou plus c'est-à-dire plutôt à la mésoéchelle β (20-200 km) et en général elle est faible, avec une vitesse de vent en dessous de 2 m/s,

un événement qui signifie sa subordination facile par le flux synoptique. Néanmoins, elle est importante car sa convergence pendant la journée au dessus des montagnes produit les nuages et les tempêtes d'après midi (Demko et al., 2009), alors que sa divergence nocturne rassérène le ciel après le soir (Whiteman, 2000). La brise montagne-plaine se développe pendant la nuit tandis que la brise plaine-montagne pendant la journée et on alterne les deux mots pour montrer la direction du flux, mais hormis ça il n'y a pas d'autre différence et d'habitude on utilise le premier terme. Souvent dans la bibliographie on ne distingue pas entre la brise de pente et la brise de montagne-plaine en utilisant surtout le premier terme ou le terme flux montant.

Ensuite, on va présenter le mécanisme de la brise de pente, lequel est le même pour tous les types des brises montagneuses. Pour le décrire nous démarrons un cycle diurne au moment du coucher du soleil (Fig. 4.4a). Nous supposons que la situation synoptique est calme et que la couche limite au moment du coucher du soleil a été bien mélangée par la turbulence diurne. Après le coucher du soleil, le refroidissement radiatif des pentes entraîne également le refroidissement de l'air en contact avec la surface. Cet air plus froid que son environnement s'écoule vers le bas, créant un vent de pente subsident également appelé vent catabatique (Fig. 4.4b). La couche d'air soumise à ces vents catabatiques est généralement très mince (10 à 40 m) et les vitesses du vent sont de l'ordre de 1 à 4 m/s (Fig. 4.5a). La circulation de brise descendante est compensée par une ascendance faible au dessus de l'axe de la vallée (ou de la plaine) et une circulation divergente vers les crêtes au dessus (Fig. 4.3 en bas). Au cours de la nuit, l'air plus froid peut s'accumuler dans la vallée (plaine) et former un réservoir d'air froid. Le profil vertical de la couche limite monte alors une inversion caractéristique (Fig. 4.4 en bas l'intervalle c). Au lever du soleil, les pentes exposées au rayonnement solaire se réchauffent plus vite que l'air au dessus de la vallée (plaine) (l'air, quasi transparent au rayonnement solaire, ne sera réchauffé que plus tard lorsque la surface sera suffisamment chaude et que des flux verticaux turbulents se mettront en place). Des vents de pente ascendants, qui sont également appelés vents anabatiques, démarrent (Fig. 4.4d). Pendant la journée, la brise de pente est plus développée en altitude (50-150 m) en comparaison avec la nuit, ainsi que le maximum du vent se situe vers 10-20 m au dessus de la surface, pourtant son intensité reste de la même ordre de grandeur (Fig. 4.5b). Pour la brise de vallée, le vent est plus fort (surtout la nuit) entre 3 et 10 m/s avec un maximum situé entre 0.3-0.6 fois la hauteur de la vallée (Whiteman, 2000). Le réservoir d'air froid accumulé dans la vallée s'érode par le bas. Il peut, si la situation le permet, disparaître complètement, permettant ainsi à une couche limite convective bien mélangée de se mettre en place (Fig. 4.4e et f). Si la situation synoptique ne change pas, le cycle décrit précédemment peut alors recommencer à partir du coucher du soleil.

La brise de pente réagit instantanément aux changements d'ensoleillement et elle est caractérisée par un équilibre local et instantané à l'encontre des brises de vallée et de montagne-plaine, lesquelles ont besoin d'un décalage de temps par rapport au lever du soleil pour se mettre en place et elles sont expliquées plutôt par les conceptions de la couche limite et de l'entraînement conventionnelle (Vergeiner and Dreiseitl, 1987). Instantanément signifie la période temporelle des quelques minutes laquelle nécessite la brise de pente afin de se développer par rapport aux quelques heures qui exigent les

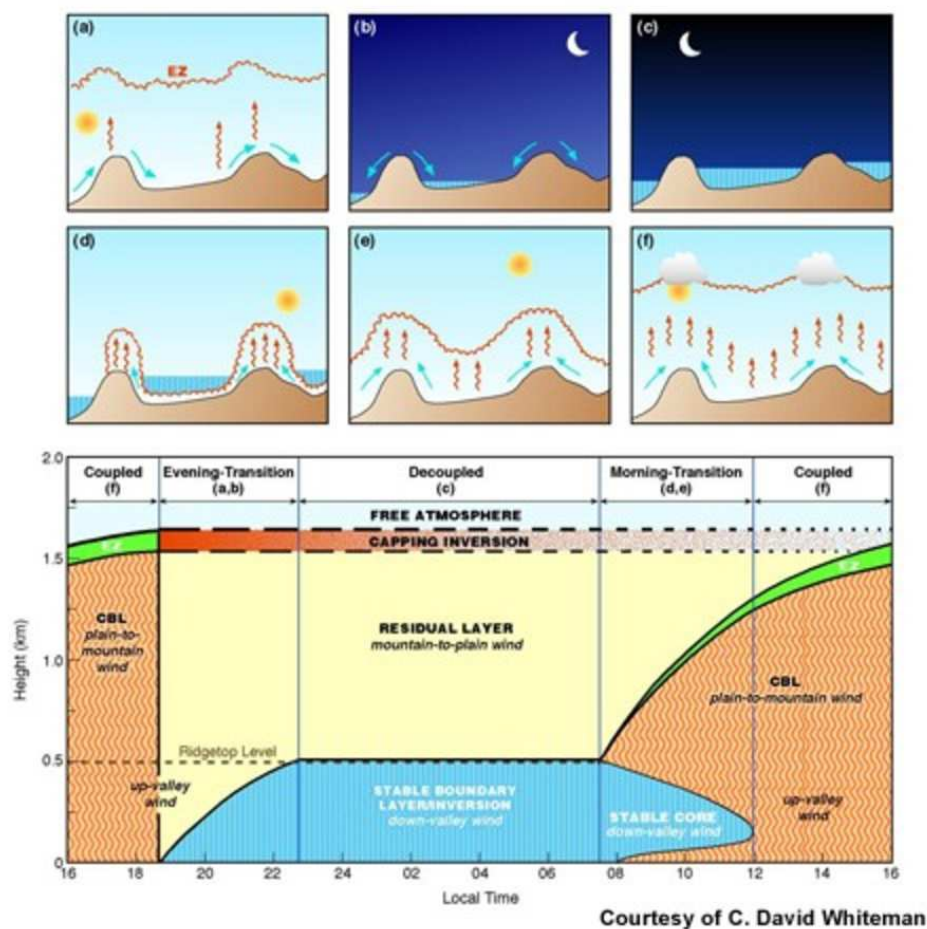


FIG. 4.4 – En haut : L'évolution de la brise de pente pendant la journée, du coucher du soleil (a) jusqu'à l'après midi (f). Les bleues lignes représentent les flux de la brise de pente, les lignes oranges ondulées verticales les courants de convection, les domaines bleus les inversions de la couche limite stable et les lignes oranges horizontales la zone d'entraînement au sommet de la couche limite convective. En bas : l'évolution correspondante de la couche limite. D'après Whiteman (2000).

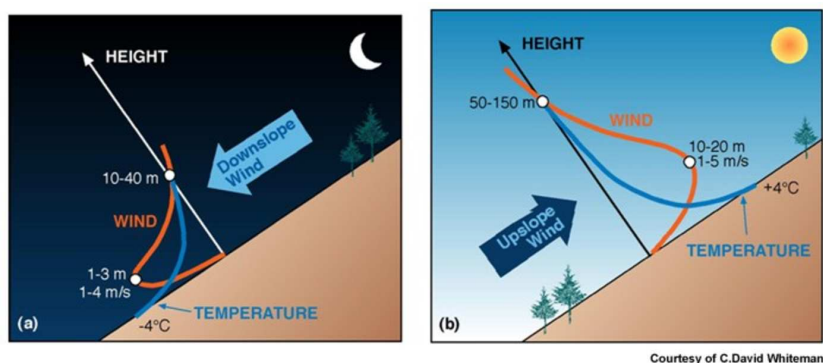


FIG. 4.5 – Le flux de la brise de pente et les profils verticaux idéalisés de température et de vent pendant (a) la nuit et (b) la journée. D'après Whiteman (2000).

brises de vallée et de montagne-plaine. En fait, les simulations numériques présentent que la brise de plaine-montagne a besoin une période temporelle plus des quatre heures (après le lever du soleil) pour arriver au sommet (de Wekker et al., 1998). Pourtant ça dépend aussi de la journée et les dimensions de la montagne, car Demko et al. (2009) reportent pour une petite montagne (diamètre 30 km et altitude 2 km) une période temporelle habituelle d'une heure qui peut être prolongée jusqu'à 5 heures. Au dessus la même petite montagne l'excès de la température potentielle virtuelle est 1-2 K par rapport à la plaine, qui est conforme hydrostatiquement avec le déficit de 0.5-1 hPa de la pression pendant la journée (Geerts et al., 2008), des différences qui sont typiques pour les brises de montagne. Haiden (2003) a dénoté que le gradient de la pression le long d'une pente est le résultat de la perturbation de température dû au chauffage différentiel et il ne constitue pas de motif initial de brises. Egger (1981) a résolu le problème bidimensionnel de la brise de pente en calculant la solution analytique pour l'état stationnaire, étant donné que pour le problème non-stationnaire il a utilisé des méthodes numériques. Il a montré que les circulations thermiques au dessus d'une irrégularité de la température de surface peuvent pénétrer profondément dans l'atmosphère. Ces circulations thermiques dans le cas d'une vallée s'enfoncent à son centre pendant la journée et de cette façon elles composent les contributeurs principaux du contraste thermique entre la vallée et la plaine adjacente (Rampanelli et al., 2004). Les simulations numériques ont montré que pour la description efficace des brises de terrain complexe la résolution horizontale du modèle doit être très fine (environ 150 m), avec une résolution similaire de la topographie et si possible de l'humidité au sol et de l'utilisation du terrain (Chow Katopodes et al., 2006). Même de nos jours on ne dispose pas facilement d'une telle résolution fine pour les montagnes réelles et non idéalisées, qui sont utilisées souvent pour les simulations numériques. Comme résultat les modèles ne sont pas toujours capables de simuler efficacement les brises orographiques de petite échelle (surtout la brise de pente), un événement qui entraîne des erreurs. Un autre facteur qui influence le flux aux montagnes et simultanément est influencé par lui est la hauteur de la couche limite (Reuten et al., 2005, 2007; de Wekker, 2008). Selon Kimura and Kuwagata (1993), la hauteur maximale de la couche mélangée est une paramètre critique car elle détermine si la brise de pente pourrait arriver au pic de la montagne et après de le dépasser (quand elle est plus petite de la hauteur de la montagne, la montagne évolue à une barrière pour cette circulation). Au contraire, de Wekker et al. (1998) ont montré que la brise de pente peut dépasser la montagne même si la hauteur de la couche mélangée est plus petite de la hauteur d'obstacle. En général, la hauteur de la montagne joue un rôle primordial pour la brise de pente comme indicative de la dimension d'orographie, car en plus aux hautes montagnes le vent anabatique est mieux développé et il dure plus longtemps en comparaison avec les basses montagnes (Lee and Kimura, 2001).

Dans notre étude autour de la station d'haute altitude Pic du Midi, on va s'occuper principalement avec la brise montagne-plaine ou plus correctement plaine-montagne, car nos mesures et nos résultats se concentreront pendant la journée. Pourtant, les autres deux types de brises seront aussi étudiés bien que moins. Pour ça une stratégie expérimentale était développée afin de permettre leur détection en prenant des mesures sur plusieurs sites où quelqu'un attend d'enregistrer des brises de montagne.

4.3 Article 1

Pic 2005, a field campaign to investigate low-tropospheric ozone variability in the Pyrenees

Gheusi F., Ravetta F., Delbarre H., Tsamalis C., Chevalier A., Leroy C.,

Augustin P., Delmas R., Ancellet G., Athier G., Bouchou P.,

Campistron B., Cousin J.-M., Fourmentin M., Meyerfeld Y.

submitted to *Atmospheric Research*

4.3.1 Abstract

The Pic 2005 field campaign took place in summer 2005 close to the high-altitude permanent atmospheric observatory Pic-du-Midi (PDM), located 2875 m asl in the French Pyrenees. The experimental set-up combined in-situ ground observations at PDM with ozone lidar measurements at two lower sites in close vicinity (600 m asl / 28 km away, and 2380 m asl / 500 m away). To our knowledge, such an experimental configuration is fully original, and appropriate to address the question of the vertical layering of the chemical atmosphere in a mountain area and above the plain nearby, and how this influences measurements conducted on a mountain summit under the influence of horizontal transport at regional scale, and vertical transport at local scale. Forecast tools made possible to plan and carry out 6 one-day Intensive Observation Periods (IOPs), mostly in anticyclonic conditions favoring local thermally-induced circulations, with and without local pollution in the lower troposphere.

It was thus possible to document i) ozone diurnal variations at PDM ; ii) correlation between ozone measurements at PDM and their counterparts at the same altitude in the free troposphere ; iii) ozone variability in the vicinity of PDM. The field campaign provided direct experimental evidence that at daytime when anticyclonic conditions prevail in summer, a mountain station fails in a large extent to be representative of the troposphere above the surrounding flat areas at similar altitude. First, ozone daily averages at PDM are lower than its free tropospheric counterpart. Thermally induced circulations and convection pumping clean air from the rural boundary layer can account qualitatively for the ozone depletion observed at PDM at daytime. However surface measurements show that direct lifting of near-surface air masses up to PDM is an oversimplified conceptual model, and that mixing with tropospheric air is needed to account quantitatively for the observed variations. Second, ozone variability is found to be much lower at PDM than in the free troposphere – again an indication of atmospheric mixing. In particular at daytime, the PDM observatory rarely allows detection of polluted layers of continental or inter-continental origin, which are simultaneously visible above the plain. Beyond these first results, the data set presented here paves way to detailed studies of the IOPs.

Keywords : Ozone, trace gases, mountain boundary-layer, high-altitude station, lidar.

4.3.2 Introduction

Measurements of ozone and other atmospheric constituents are often carried out at mountain sites with a view to collecting data representative of the background troposphere, the transport of polluted air masses at intra- to inter-continental scales, and the atmospheric change at global scale. Chevalier et al. (2007) and Chevalier et al. (2008) for instance, illustrate that ground-based measurements of ozone and carbon monoxide in the Alps and the Pyrenees remains close to airborne measurements at similar altitude in the free troposphere within few percents in relative value, providing they are carried out at high altitude (typically above 2000 m asl) and time-averaged over long periods (seasons or years).

In western Europe a number of high-altitude sites belong to the Global Atmospheric Watch (GAW) network (www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html). Some of them are classified as "global" stations (Jungfraujoch (46.55°N 7.99°E, 3580 m asl), Zugspitze (47.42°N 10.98°E, 2950m asl) and Hohenpeissenberg (47.80°N 11.02°E, 985 m asl)). In France, the national program PAES (French acronym for atmospheric pollution at the synoptic scale; see paes.aero.obs-mip.fr) started off in 2004. Continuous surface measurements of O₃ and CO are performed at four mountain stations situated in the main mountain areas of the French territory (Chevalier et al. (2007); Chevalier et al. (2008)).

Pic 2005 is a joint research effort associating three French laboratories (Dunkerque, Paris and Toulouse), based on an intensive observation field campaign led in summer 2005 in the area of Pic du Midi (2875 m asl), a high-altitude atmospheric observatory in the Pyrenees and one of the permanent monitoring stations of the PAES network. The goal of the present paper is to provide a general presentation of the campaign, an overview and first analysis of the collected data, and to serve as common introduction to the forthcoming studies related to Pic 2005.

Section 4.3.3 reviews the question of the observation of atmospheric composition at mountain sites, and presents the main objectives of Pic 2005. The experimental strategy and set-up deployed during the campaign are detailed in Section 4.3.4. A first overview of the collected data-set and an analysis of the ozone variability are given in Section 4.3.5. The representativity of the Pic du Midi observatory is discussed in Section 4.3.6. The conclusions and axes of ongoing research are

summarized in the final Section 4.3.7.

4.3.3 Scientific background and objectives of Pic 2005

4.3.3.1 Observation of atmospheric composition at mountain sites

Atmospheric composition measurements (especially of ozone) have been performed in many mountain areas over the world : the Alps (e.g. Jungfraujoch, Sonnblick, Zugspitze – many references are given thereafter), the Appenines (Mt Cimone, Bonasoni et al. (2000); Fischer et al. (2003)), the Appalachians (Zaveri et al. (1995) and references therein), the Rocky Mountains (Fehsenfeld et al. (1983); Parrish et al. (1990); Peake and Fong (1990)), Hawaii (Hahn et al. (1992); Atlas and Ridley (1996)), Japan (Mt Fuji, Tsutsumi and Matsueda (2000)), India (Mt Abu, Naja et al. (2003)), Kenya (Mt Kenya, Henne et al. (2008b)), etc.

The studies reporting in-situ measurements at mountain sites share a common concern. Even at altitudes above the fully-developed boundary layer over the surrounding flat areas, ground measurements may be subject to the influence of local or regional surface sources and sinks, and of boundary-layer meteorology and chemistry. Those measurements may hence provide values differing notably from the composition of the free atmosphere at similar altitude. For instance, systematic diurnal oscillations are observed at the Jungfraujoch station, especially under fair and warm weather conditions, in aerosol concentration records (Baltensperger et al. (1997); Lugauer et al. (1998); Lugauer et al. (2000); Nyeki et al. (2000)), but also in gas mixing ratios (water vapor, carbon monoxide, nitrogen oxides, ozone : Forrer et al. (2000); Schuepbach et al. (2001); Zellweger et al. (2000); Zellweger et al. (2003)). Those oscillations are interpreted by most authors as the result of various local transport processes (convective mixing, slope breezes, etc.) occurring in the diurnally evolving boundary layer in the mountain area and nearby.

Long-term monitoring and filtering techniques

To address the question of the background tropospheric composition, various filtering techniques

are used. The most common and simple one is to restrict the data set from the mountain observatory to a nocturnal time-window – typically from the middle of the night to sunrise (e.g. Hahn et al. (1992), Atlas and Ridley (1996) at Mauna Loa (Hawaii); Nyeki et al. (2000), Schuepbach et al. (2001), Zellweger et al. (2003) at Jungfraujoch). Such a filter is based on the idea that nocturnal katabatic (i.e. downslope) wind systems bring free-tropospheric air from aloft down to the measurement station. Thus, local surface deposition (e.g. for ozone) is compensated by a continuous supply of "fresh" air from aloft (Zaveri et al., 1995). Moreover, data contamination by the daytime upward transport of boundary-layer constituents by convection or anabatic (i.e. upslope) winds, is expected to be avoided. This is however not always the case. For instance Zaveri et al. (1995) show (by means of a numerical model) that ozone photochemically produced at daytime over a plain upwind of a mountain ridge is exported in altitude by convection to eventually form an elevated residual layer after the collapse of the convective boundary layer. At nighttime, this elevated ozone-rich layer is brought down to the mountain observatory by the katabatic wind. Observational studies confirm this idea. Lugauer et al. (2000) and Nyeki et al. (2000) show that pollution from the low levels (aerosols, in those studies) can also be detected at night at Jungfraujoch in situation of weak synoptic advection over the Alps and deep development of the boundary layer at the regional scale. Zellweger et al. (2000) evidence two distinct regimes in their observations of trace gas, depending on the strength of the synoptic mid-tropospheric flow. In cases of weak synoptic advection, Tsutsumi and Matsueda (2000) also provide observational evidence at the summit of Mt Fuji (Japan, 3776 m asl), of nocturnal polluted residual layer of regional origin.

More refined filters are described and used in the literature. Meteorological criteria are often used, based e.g. on wind strength or direction (Schuepbach et al., 2001), or on more complex combinations of parameters (e.g. Zellweger et al. (2003)). The used parameters come from either in-situ measurements or from meteorological analyses from weather services. Another strategy is to compute ensembles of backtrajectories ending at the measurement point (wind fields from meteorological analyses are needed in this case), then select

air masses which have not recently travelled below a certain level (e.g. Bonasoni et al. (2000)).

Measurements of chemical concentrations themselves can also be used to filter chemical databases. For instance water vapor, carbon monoxide, nitrogen oxides or particles are in general good markers of the boundary layer (e.g. Zanis et al., 2000a) but may be ambiguous in some cases (for instance in plumes from biomass fires transported over long distances). To discriminate local from remote pollution, a solution is to estimate the "chemical age" of an air mass – i.e. the maturation stage of the photochemical reactions that may occur after input of primary pollutants in the atmosphere. To this purpose, ratios of chemical species are often considered, e.g. toluene/benzene (Prevot et al., 2000a), or NO_x/NO_y ¹. In effect, photochemistry tend to convert NO and NO_2 into less reactive "reservoir" species, such as peroxyacetyl nitrates (PANs) and nitric acid (HNO_3), that dominate the speciation of NO_y in matured air masses, in which the NO_x/NO_y ratio is hence expected to be low. However, Zellweger et al. (2003) evidenced limitations in the interpretation of this ratio, which is appropriate rather close to sources (pollution plumes aged less than one day) but rarely at remote mountain observatories (due to possible deposition and/or decomposition of reservoir species). The authors demonstrate that the ratio NO_y/CO is more appropriate, because CO and NO_y usually have common sources (combustions) but CO has a much longer lifetime (few weeks) than NO_y (few days) in the free troposphere. A short revue of filtering methods is provided by Zanis et al. (2007) (their paragraph 2.2). Note that filters of several types can be applied simultaneously.

Intensive observation campaigns and process studies

Besides long-term monitoring, numerous research programmes in mountain atmospheric chemistry based on intensive observation campaigns were conducted in the past two decades, especially in the Alps. Most of them focused on air quality in the valleys or the surrounding low lands (e.g. POLLUMET, Lehning et al. (1996); the Mesolcina Valley campaign (as part of VOTALP), Furger et al. (2000); POVA, Brulfert et al. (2005)). A number of studies, however, investigated specifically the influence of the mountainous environment at different scales (local, regional) on the compo-

¹ NO_x represent the concentration in primary nitrogen oxides ($\text{NO} + \text{NO}_2$), and NO_y stands for all forms of reactive nitrogen in the atmosphere.

sition of the in-situ atmosphere at high observatories with respect to the free atmosphere at similar elevation. This question is closely linked to the structure and evolution of the mountain boundary layer. By means of airborne lidar measurements pointing at nadir along transect flights across the Alps, Nyeki et al. (2000) evidenced that the fully-developed boundary layer (actually the aerosol layer) is terrain-following only globally at the largest scales of the mountain chain ($>50\text{km}$), but its summit is almost flat above alternating valleys and ridges. de Wekker et al. (2004) further investigated the question of the Alpine boundary layer with high-resolution simulated wind-fields driving a particle dispersion model. They distinguish the convective boundary layer (CBL) from the aerosol layer (AL) – the latter being the layer under recent influence of the surface. Unlike over flat terrain, the AL over the Alps clearly differs from the CBL, especially in the morning and early afternoon. While the CBL remain terrain-following even at the scale of ridges and valley during the whole day, the AL is deeper (up to 4 km asl) and quasi uniform at this scale – as depicted by Nyeki et al. (2000) from airborne lidar observations. de Wekker et al. (2004) also found the AL to grow and reach its maximum height more rapidly than the CBL. They finally list several local mechanisms supplying the AL : mountain venting (upslope breezes), cloud venting (wet convection), advective venting (i.e. horizontal advection through the sloping top of the (terrain-following) CBL).

Results from the research programmes VOTALP I (Wotawa and Kromp-Kolb (2000) ; Furger et al. (2000)) and II ², as well as the climatological study by Henne et al. (2005b), also support the idea that the Alps modify the composition of the lower free troposphere at least at the regional scale. A finding from VOTALP I and II is the concept of mountain injection layer between the boundary layer below 2000 m and the free troposphere above 3500 m. In this injection layer, the wind is mainly driven by the synoptic flow but the air composition is strongly influenced by export from upslope thermals and/or boundary-layer convection. Henne et al. (2005b) compare humidity profiles (from operational soundings) upwind and downwind of the Alps, and evidence enhancement in water vapor of an elevated injection layer (up to 4 km asl) in the lee of the Alps. Above, up- and down-stream profiles reconnect. Henne et al. (2005a) further show that such injection layers,

that result from massive pumping of the lowest layers by the Alps, are also pollution vectors at continental scale and even farther, in which the photochemistry of the lower free troposphere is affected.

Seibert et al. (1998) and Steinbacher et al. (2004) studied the regional transport of pollution from the densely populated and industrialized Pô valley up to high Alpine observatories. Steinbacher et al. (2004) show a climatological enhancement of the nocturnal ozone values in case of southern advection. They explain this by the transport over the Alps of the residual layer formed over the Pô valley. They further underline that the cross-transport over the Alps occurs only at night, and propose a conceptual model for this.

The studies cited above (in addition to Zellweger et al. (2000) and Tsutsumi and Matsueda (2000) cited earlier) finally converge to the idea that, especially under weakly advective synoptic conditions, nocturnal free tropospheric conditions do not guaranty that high-altitude observations in mountain ranges like the Alps or the Pyrenees are free from the influence of local or regional pollution sources (unlike observatories on isolated islands like Mauna Loa, where nocturnal data are probably always representative of the free troposphere above the ocean). Sophisticated filtering is thus needed if one wants to discriminate remote pollution sources at the intercontinental scale from a regional continental "noise". Nevertheless the latter signal may be interesting in itself as it may correspond to sub-continental transport with potential influence on air quality (e.g. Steinbacher et al. (2004) ; Gangoiti et al. (2006)).

4.3.3.2 Objectives of Pic 2005

Whereas atmospheric composition and its variability in the area of the Alps has been extensively studied, it is not the case in the Pyrenees. To our knowledge permanent ozone monitoring has been carried out at only two altitude observatories in the Pyrenees : Iraty (1400 m asl in the western Pyrenees, an EMEP station) since 1999 and Pic du Midi (see 4.3.4.1) since 2001 (but data series at Pic du Midi sparsely cover all the 20th century, see Chevalier et al. (2007) ; Marengo et al. (1994) ; Marengo (1986)). Besides those references, we found very few publications in the international literature on atmospheric composition and air quality in the Pyrenees. We are only able to cite Ribas

²lac.web.psi.ch/LAC_Projects/VOTALP/VOTALP2main.html

and Penuelas (2006), who report measurements on the vertical stratification and temporal evolution of ozone and NO_x along the transect of a valley in the eastern Pyrenees. Beyond similarities with the Alps, the Pyrenees have also specificities owing to their location. They are several hundred kilometres south-west from the Alps, while evidence has been given of zonal and meridian gradients in the background concentration of tropospheric ozone (Fischer et al., 2006) and CO (e.g. Chevalier et al. (2008)) over western Europe. The Pyrenees are also often directly exposed (in case of north-westerly flux) to oceanic air masses potentially unaffected by European continental pollution. In case of south to south-westerly advection in contrast, the influence of the Iberian Peninsula may be detected on the Pyrenean summits. In anticyclonic condition, advections from northern Europe are also possible (Gangoiti et al., 2006).

Beyond filling a lack of observations in a poorly studied region, the Pic 2005 campaign targeted its own scientific objectives. Many studies cited in the previous sections illustrate that in and around mountain areas, the vertical distribution of atmospheric constituents is a key element to interpret data series from high-altitude observatories. This is especially the case for ozone for many reasons. First, mean ozone levels are steadily increasing with height in the lower troposphere, especially in the first kilometre above the ground (Chevalier et al. (2007) and references therein), due to the overall predominance of surface deposition and chemical destruction (by NO close to sources), with respect to photochemical production and stratospheric ozone inputs. At short time-scale however (below the synoptic time-scale, 1 day typically), the variability of tropospheric ozone around its smooth mean profile is very large. The ubiquity of thin (few hundred metres) quasi-horizontal layers with anomalous composition and bounded by very sharp concentration gradients, has been illustrated by many observations in the free troposphere : airborne measurements (Stoller et al., 1999; Thouret et al., 2001; Sauvage et al., 2007; Tressol et al., 2008) ; balloon soundings (Thompson et al., 2007) ; lidar measurements (Ravetta and Ancellet, 2000; Ancellet and Ravetta, 2005; Ravetta et al., 2007). It was even established from climatological point of view by Newell et al. (1999); Thouret et al. (2000); Colette et al. (2005).

Ozone is thus far from being vertically homogeneous in the troposphere, whatever the considered time-scale, and this is problematic for the observation of ozone from mountain stations to

many respects. As a first consequence, vertical advection may be a major source of ozone variability if observed from a fixed point of space. Zellweger et al. (2000, 2003) explicitly invoke thermally induced vertical transport acting on stratified fields of ozone and other constituents, to interpret the diurnal oscillation often observed at Jungfraujoch. This idea is also implicitly present in many other studies (e.g. Forrer et al. (2000); Bonasoni et al. (2000); Tsutsumi and Matsueda (2000) – among many others). Mountains are areas where air vertical motions are especially enhanced at all scales of the topography, through various dynamical processes : turbulence due to terrain roughness ; thermally induced circulations ; favoured shallow and deep convection ; direct orographic lifting of synoptic flows. As a result, vertical mixing of the lowest tropospheric layers also occurs over mountains at a shorter time-scale than over flat terrain, and the mountain mixing layer is usually deeper (de Wekker et al., 2004).

It is thus of primary importance, with a view to correct interpretations of data from mountain stations, to : (i) characterize the vertical structure of the chemical troposphere close to – but off – the mountain chain ; (ii) better know how the vertical redistribution by mountain dynamics and associated chemistry at various scales, affects that stratification. In relation to these concerns, the main scientific questions addressed by the campaign Pic 2005 are the following :

- What is the vertical structure of the ozone field and its variability in the regional free troposphere near Pic du Midi ?
- What is the representativity of this observatory with respect to the regional free-tropospheric environment ?
- What chemical and dynamical processes do account for the observed variability ?
- In particular, to what extent vertical exchanges between the boundary layer and the free troposphere, under the action of mountain convection and breezes, do impact the ozone measurements at Pic du Midi ?

The present article provides an overview and a first analysis of the campaign. It mainly focuses on the first two issues.

4.3.4 Experimental strategy

4.3.4.1 Geographical context

The Pyrenees extend zonally over 400 km from the Atlantic to the Mediterranean, between 42° and

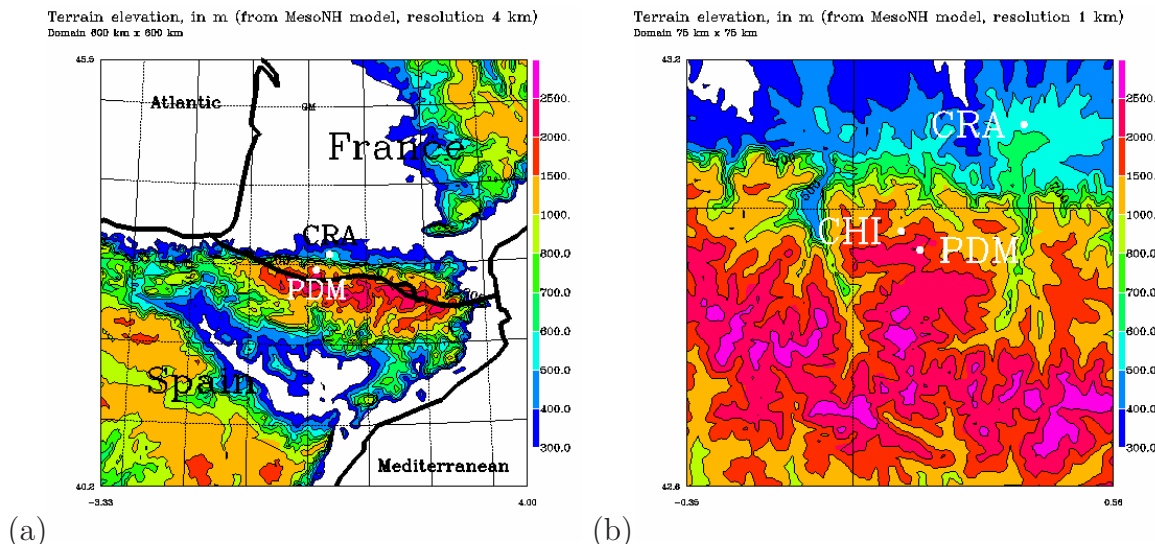


FIG. 4.6 – Geography of the Pic 2005 campaign (GM (Greenwich Meridian) marks the longitude 0° ; extreme latitudes and longitudes are indicated in the domain corners) : (a) regional map; (b) target area and location of the measurement sites PDM, CHI and CRA (see text for details). Note that in the target area UTC time and local (solar) time are equivalent.

43°N . They mark a natural frontier between Spain and France (figure 4.6a). The main divide peaks above 2500 m over a great part of the chain. The Pyrenean chain has many similarities with the Alps. Except glacier areas, which are rare in the Pyrenees, both mountain chains have similar environments (morphology of the mountains, vegetation, etc.). The mountain boundary layer meteorology, and the accompanying mountain venting of low-level constituents, are thus presumably similar. Like the Pô valley to the south of the Alps, the Ebro valley lies at the Spanish (i.e. southern) foot of the Pyrenees. With the exception of the urban area of Zaragoza (650,000 inhabitants), the Ebro valley is not as densely populated and industrialized as northern Italy. Nevertheless the Ebro valley appeared to play an important role in the regional transport of ozone and precursors emitted on the Mediterranean north-eastern coast of Spain (especially from the area of Barcelona – Gangoiti et al. (2002); Gangoiti et al. (2006)). Another major source region in northern Spain and south-western France is the Basque Country, on the north-eastern Atlantic coast (see also the latter references). The French side of the Pyrenees (the Garonne valley) is much less densely populated than Switzerland (north of the Alps). However, there are two urban areas of about 1 million

inhabitants around Bordeaux and Toulouse. Low-altitude pollution from both sides of the Pyrenees is susceptible to be pumped into the free troposphere by the chain, as do the Alps (Henne et al., 2004).

The field campaign Pic 2005 took place in June and July 2005 in the area of Pic du Midi, a high altitude observatory for astronomy and atmospheric sciences, and the highest station of the PAES network (Chevalier et al. (2007); paes.aero.obs-mip.fr). Permanent monitoring of O_3 , CO and meteorology is being performed since 2001. Pic du Midi (42.9°N , 0.1°E , 2875 m asl) is an isolated summit in the central Pyrenees (Figure 4.6a). Its location well to the north away from the main divide is unique in the Pyrenees (Figure 4.6a and b). The peak thus forms a promontory jutting out over the French plain. This site is located 150 km to the east of the Atlantic coast and thus is often exposed to oceanic westerlies or north-westerlies. However advection of continental air from the Iberian Peninsula flowing over the Pyrenees is not rare and occurs when the mid-tropospheric flux has a southerly component, in general ahead of a thalweg or a cyclonic core over the Atlantic approaching the west coast of the peninsula. Such situations often lead to south foehn on the north side of the chain.

Pic du Midi is located away from major ur-

ban or industrial areas. The population in radii of 10 and 50 km amount to 13,104 and 411,567 inhabitants, respectively (see <http://geomon.empa.ch/index.php?id=PDM>), concentrated in two main cities : Pau (217,000 inhabitants) and Tarbes (110,000 inhabitants), situated 55 km and 30 km away to the northwest, respectively. Outside of these two cities, countryside and mountain areas are sparsely inhabited.

4.3.4.2 Experimental set-up

Observation network

During the campaign various observation instruments were deployed around Pic du Midi to complement the measurements of the permanent monitoring station. Involving ozone lidar systems and ground monitoring stations at different elevations within a small area, the experimental set-up of Pic 2005 was designed to characterize the vertical structure of the atmosphere in the vicinity of Pic du Midi (Figure 4.7). The observation network was composed of :

- 3 ground stations of in-situ measurements settled at various elevations : on the high summit Pic du Midi (PDM, 2875 m asl); in a valley bottom nearby (site CHI, 1100 m asl); at a piedmont site to the foot of the mountain chain (site CRA, 600 m asl);
- two ozone lidars, referred to as ULCO and ALTO in the following, to scan the vertical structure of the boundary layer and the lower free-troposphere, respectively.

The locations of the three sites are displayed in Figure 4.6(b). Station Chiroulet (CHI) was located in the Lesponne valley, 4 km north-west of PDM. The site was expected to be representative of the low-level atmosphere in the surrounding valleys. The valley axis is south-west/north-east oriented (Fig.4.6b). The flanks of this narrow valley are almost all covered by deciduous forest. A local road at the bottom leads to the hamlet Chiroulet where a small meteo station was settled, as well as O₃ and CO monitors.

The Atmospheric Research Center of Lanne-mezan (CRA) belongs to the University of Toulouse. This piedmont site, located on a plateau (600 m asl) 28 km north-east of PDM, is expected to be representative of the low-level atmosphere over the French plain to the foot of the Pyrenees. This countryside campus is devoted to experimental atmospheric research. It hosts big permanent instruments such as wind profiler radars (see below), but also temporary experiments (e.g. ins-

trument testing). It was chosen as operation center for Pic 2005. A number of instruments were concentrated at CRA during the campaign : in-situ surface measurements of meteorology and chemistry (ozone (O₃) and carbon monoxide (CO)); two ozone lidars ALTO and ULCO (see details below); two wind profiler radars (in UHF and VHF bands).

The two lidars were (most of the time) settled at CRA. On 2 and 3 July 2005 however, the lidar on wheels ULCO (see below) performed measurements at Col de Sencours, a saddle-point at 2380 m asl, located just to the foot of the south face of Pic du Midi (40-45° slope), less than 500 m away from the summit (horizontally). The measurement set-up of Pic 2005 is summarized in Table 4.1.

Instruments

The O₃ in-situ measurements were performed using standard commercial analyzers (Thermo Environmental Instruments (TEI), model 49C) based on UV absorption. CO was measured using TEI 48CTL gas filter correlation analyzers. The CO analyzers were previously improved as detailed in Nedelec et al. (2003) to enable low CO concentration measurements. Achieved performances were of the order of ± 5 ppb ($\pm 5\%$) of precision for a 30s response time (instead of ± 20 ppb ($\pm 10\%$) for the original CO analyzer). The concentration in PM₁₀ particles (i.e. of diameter $< 10 \mu\text{m}$) was measured at PDM using a Condensation Particle Counter (CPC), Model 3010 by TSI Inc. The particles are detected by condensing butanol vapor onto the particles, causing them to grow into droplets. These particles (in the droplet form) are then counted by optical absorption. The meteorological measurements were performed with standard instruments.

ALTO (Airborne Lidar for Tropospheric Ozone, Ancellet and Ravetta (1998)) is a lidar based on differential UV absorption to measure vertical ozone profiles. It was developed at the Service d'Aéronomie of CNRS, and proved its ability to characterize narrow layers (< 500 m) with a good accuracy ($\delta\text{O}_3 < 5\text{--}10$ ppb) in the free troposphere and the planetary boundary-layer, in both airborne or ground-based modes (Ancellet and Ravetta, 2003). Based at CRA during Pic 2005, ALTO investigated the vertical distribution of ozone between 1 and 5 km above the ground, with a vertical resolution of few hundred meters and a temporal resolution of few minutes.

The laboratory of atmospheric physics and chemistry (LPCA, Université du Littoral-

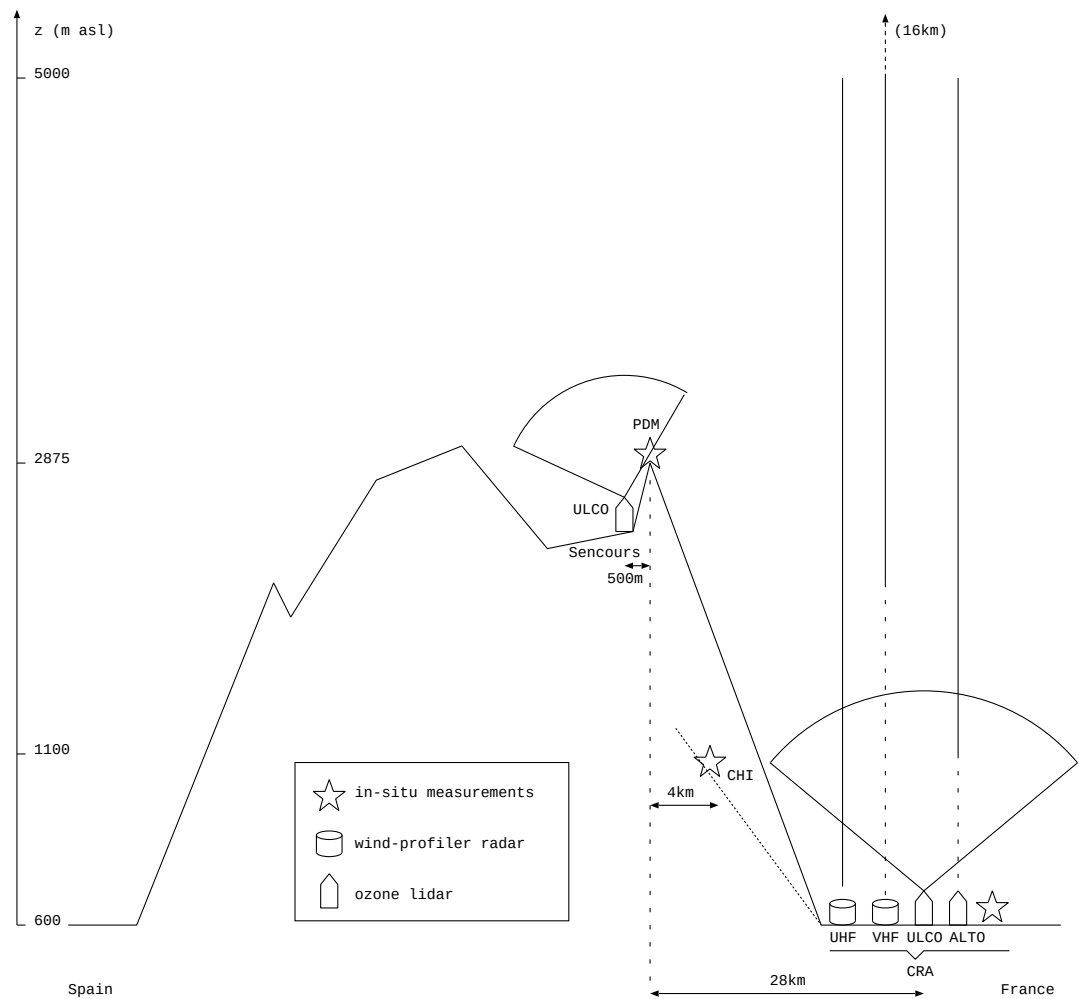


FIG. 4.7 – Schematic of the instrumental network during Pic 2005. The vertical lines or sectors are rough indications of the observation ranges of each lidar or radar (dashed lines mark blind regions).

	CRA	PDM/Sencours	CHI
O ₃ analyzer	X	X	X
CO analyzer	X	X	X
PM10 counter	-	X	-
Wind, P, T, U	X	X	X
ALTO O ₃ lidar	X	-	-
ULCO O ₃ lidar	X (except 2-3 July)	2-3 July	-
VHF profiler	X	-	-
UHF profiler	from 23 June	-	-

TAB. 4.1 – Summary of the instrumentation during Pic 2005. See Figure 4.6 for the location of the measurement sites and the text for details on the instruments.

Côte d'Opale, Dunkerque, France) operates a differential-absorption lidar with the 282.5 and 286.3 nm operational wavelengths for the ozone detection. This system is mobile (aboard a truck) and a periscope allows angular scans of the lower atmosphere beyond a 250-m blind distance, with an approximate 1-km range and an angular resolution of 5 or 10 °. Beyond the measurement of the ozone distribution, the lidar signals may also be used to determine the atmospheric stratification. Further details on this lidar can be found in Delbarre et al. (2005) and references therein. The acronym ULCO – Université du Littoral Côte d'Opale – is used in this paper to refer to this lidar.

A UHF (1280 MHz) wind-profiler radar (DEGREWIND PCL1300, manufactured by Degreane, France) was in continuous operation at CRA from 23 June 2005, in order to provide vertical profiles of the wind in the lower atmosphere (up to 6 km) with high temporal and spatial resolution in clear air or precipitating conditions. In order to obtain the three components of the wind, the profiler sequentially uses five beams, one vertical and four oblique, with an off-zenith angle of 17°. Doppler spectra analyses allow to retrieve the radial component of wind for each beam. The zenith-pointing beam radial velocity provides air vertical velocity. Horizontal wind components are inferred from the measurements of the oblique and vertical beams under the assumption of horizontal wind local homogeneity. Finally vertical profiles of the three components of the wind, and for each beam spectral width and radar reflectivity, are obtained every 20 min. More technical details can be found in Jacoby-Koaly et al. (2002) and Delbarre et al. (2005).

A VHF (45 MHz) wind profiler was settled at CRA in 1993 and has been performing continuous measurements since 2001 in the framework of the European network of stratospheric profilers CWINDE (www.metoffice.gov.uk/research/interproj/cwinde). The physics of the measurement and the method to retrieve the three wind components are almost similar to the UHF profiler. The vertical range is 2-16 km above the ground with a resolution of 375 m. A wind profile is obtained every 15 minutes.

4.3.4.3 Strategy of Intensive Observation Periods.

Unlike ground stations, the lidar systems used during the campaign could not work in continuous

automatic mode, and a human operator was needed. Clear sky was also a mandatory condition. These constraints imposed a strategy of a few Intensive Observation Periods (IOP) of about one day each, during which lidar measurements were simultaneously performed. As a consequence, a forecast support was needed to anticipate the IOPs. The next two paragraphs describe the main forecast tools that were used and provide an overview of the synoptic conditions during the campaign, especially the IOPs.

Weather forecasts and conditions during the IOPs

In addition to forecasts in public access provided by operational meteorological services (Météo-France, ECMWF, etc.), the MesoNH system was run in forecast mode in a configuration specifically designed for the campaign. MesoNH is a mesoscale non-hydrostatic model jointly developed by Météo-France and Laboratoire d'Aérodynamique (CNRS, 2009). The configuration had 2-nested model domains centred around Pic du Midi and covering areas of 600 x 600 km² for the outer domain, and 108 x 108 km² for the inner domain. The horizontal resolutions were 12 and 3 km, respectively. Both model shared a common vertical grid with 72 terrain-following levels up to 26 km. The vertical resolution was stretched from 40 m near the ground to 500 m in the highest levels. The horizontal resolution of the inner model is fine enough to resolve the main Pyrenean valleys and peaks, in particular to represent Pic du Midi as an isolated peak north of the main divide, separated from it by a saddle point (resolutions of the order of 10 km – typically used in operational models – miss this feature). The used horizontal and vertical resolutions, in association with appropriate radiation and surface parametrizations (Morcrette (1991); Noilhan and Planton (1989)), allowed to capture the thermal circulations (thermal breezes) in the mountain area.

Non-standard diagnostics were also designed specifically for the campaign. In order to characterize the influence of the low-levels at Pic du Midi, boundary-layer tracers undergoing (on-line) passive transport in the model were emitted from each side of the Pyrenees. To track the origin of the air masses sampled at the measurements sites, back-trajectories driven (on-line) by the model wind fields (including at both 10 and 3-km resolutions) were also systematically computed.

MesoNH was run daily and provided, on day

Weather type	Occurrence
sunny, shallow cumuli	55% (14 days)
perturbed	17% (4 days)
cold sector weather	13% (3 days)
south foehn	8% (2 days)
thunderstorms	8% (2 days)

TAB. 4.2 – Occurrence of different weather types during Pic 2005 (in % of days from 13 June to 7 July 2005).

D, a 48-hour forecast for days D+1 and D+2. The outermost model was initialized and driven at its lateral boundaries (coupling every 6 hours) by the operational forecast of Météo-France (Arpege) started daily at 00 UTC. The model computations were performed on a Linux-PC cluster at Laboratoire d'Aérodynamique. MesoNH was started from the +24h Arpege output (corresponding to day D+1, 00 UTC) in the early morning of day D. The computation took about 5 hours so that the MesoNH forecast was available for an afternoon briefing, where the opportunity of IOPs in the coming days was discussed.

The weather conditions during the campaign were considered day-by-day, based on analyzed geopotential fields over Europe as well as direct observations (e.g. permanent webcams at PDM). They are summarized in Table 4.2. The dominant weather type was fair weather with weak mid-tropospheric pressure gradient, favoring thermal circulations and convection in the mountains, as well as active photochemistry in the boundary layer.

Figure 4.8 gives an overview of weather conditions prevailing during the six IOPs of the field campaign. On 17 and 19 June, and 2 and 3 July, the Pic 2005 area was embedded in a large scale anticyclonic pressure system. The pressure gradient was weak. As shown by the wind field at 500 hPa, the synoptic flux was weak, which favored development and observation of local thermally-induced circulations such as mountain breezes. As expected from the synoptic pressure field, cloudiness was low – a mandatory requirement for good lidar measurements. IOPs were launched on these four days to document the influence of the uphill transport of air masses on in-situ measurements at a high altitude station.

The meteorological context was different on 23 and 27 June. The campaign area was located ahead

of a meso-scale thalweg on 23 June, and a cut-off low on 27 June. Despite less favorable conditions for lidar observations (clouds), IOPs were launched on these two days to document the chemical troposphere in conditions of rapid southerly advection. The pressure gradient was much larger than for the other IOPs, especially on 27 June. On the latter day, the wind speed exceeded 20 m/s at 500 hPa. The synoptic flow was mostly southwesterly. This is typical of a south foehn event in the region. The cloud cover was important, especially over the southern side of the Pyrenean barrier. No breeze systems developed in the valleys nor the piedmont, but southerly downslope bursts frequently reached the surface in the piedmont and the northern valleys.

On 23 June, the south-westerly flux was not as strong as on the 27th, and no foehn event occurred. There were even evidences of developing thermal breezes, until deep convection and thunderstorms developed in the afternoon over the mountains, then overflow over the piedmont.

Chemical forecasts. Regional pollution during the IOPs.

The chemical context had also to be taken into account before launching IOPs. Indeed, to observe any chemical signature of transport from the boundary layer in the measurements performed at PDM, contrasting compositions in the boundary layer and the free troposphere are needed. Daily forecasts of photo-oxidant pollution episodes over France and Western Europe were provided by the operational chemical and transport model PREVAIR (Rouil et al., 2009) (<http://prevair.ineris.fr>). This model is also run afterwards to take into account ground-based observations at air quality stations and provide analysis maps. Figure 4.9 shows the surface ozone peak field over France for the six IOP days. These maps provide an es-

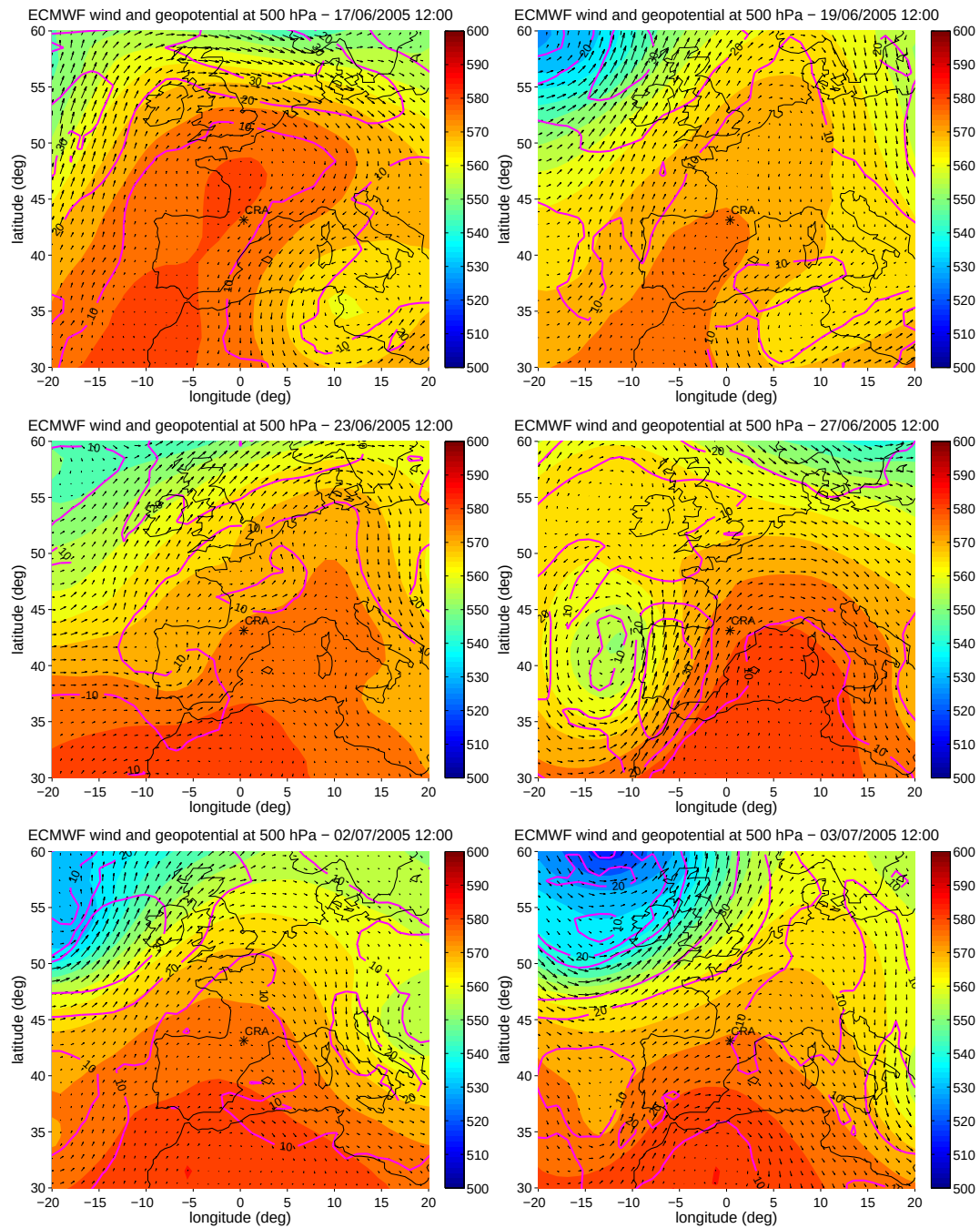


FIG. 4.8 – ECMWF weather analyses for the IOP days : 500 hPa geopotential height (colorscale, in dam) and wind vector field. The isotachs (in m s^{-1}) are plotted as thin red lines. The CRA location is marked with a star in each panel.

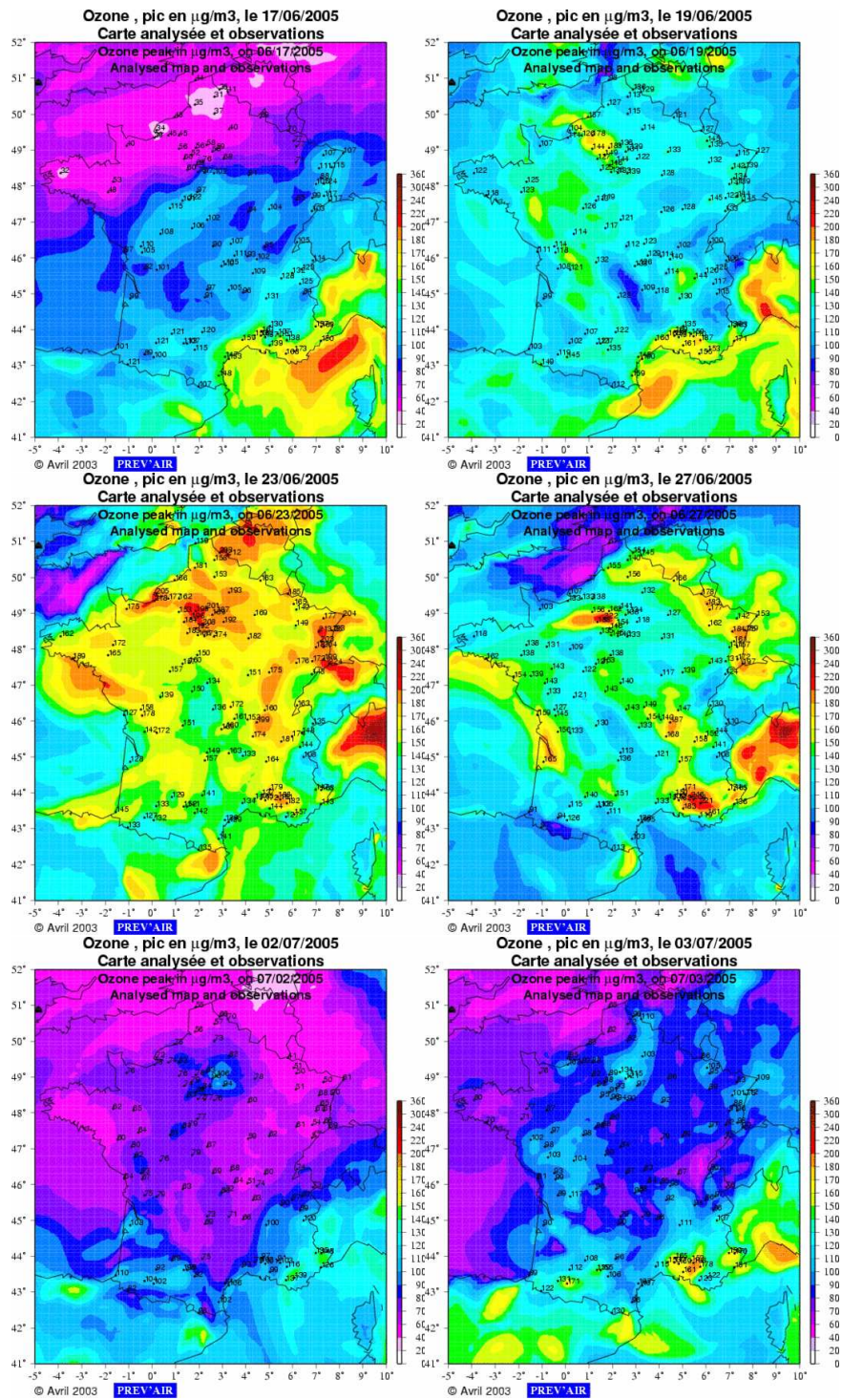


FIG. 4.9 – Surface ozone daily maximum maps from Prevoir analyses on 17 June (upper left panel), 19 June (upper right panel), 23 June (middle left panel), 27 June (middle right panel), 2 July (lower left panel) and 3 July (lower right panel). Ozone mass concentrations (color code right of each panel) are in the range 0-360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \approx 0.5$ ppbv).

timate of the pollution at regional scale. South-western France turns out to be a relatively clean area, even in summer under anticyclonic conditions. This is striking in comparison to south-eastern France, on 17 and 19 June for instance. Among the six IOP days, the Pic 2005 area was affected by a regional pollution episode only on 23 June. Thus, pumping of boundary layer air with relatively low ozone content from the plain to PDM should not lead ozone concentration to increase at PDM, but on the contrary to decrease. Regarding the anticyclonic IOPs (17 and 19 June, 2 and 3 July), one can also notice a contrast between very clean days in the CRA region (17 and 2 July), and somewhat polluted days (19 June and 3 July). On 23 and 27 June, the mid-tropospheric flux advected air masses from Spain to France. In particular, large scale PREVAIR forecasts (not shown here) reveal intense ozone production in Spain the day before 23 June, and hence suggest that this advection may have increased the low-tropospheric ozone background north of the Pyrenees on this day.

4.3.5 Ozone variability observed during Pic 2005

4.3.5.1 Vertical stratification and variability as seen by in-situ surface measurements

Meteorology and air composition were monitored continuously during the campaign at the ground stations PDM (peak), CHI (valley) and CRA (piedmont, see Fig.4.6). All measurements were finally averaged into a synchronized dataset on a 15-min time base. A statistical summary of the campaign (of about 1 month) is provided for each variable in Table 4.3 (data coverages supporting the statistics are given in Table 4.4).

The clear predominance of radiation-driven dynamics in the low levels is evident when considering the diurnal evolutions of mean wind direction and speed. At the low altitude stations (valley station CHI and piedmont station CRA), there is a clear switch around 9 UTC from downhill to uphill wind (Fig.4.10a), and a reverse one at sunset (20 UTC). These rotations are accompanied by transient wind drops (Fig.4.10b). At CHI the opposite wind direction during day and night are parallel to the valley axis. At CRA, where the flow is not channeled, the wind turns more progressively from northwesterly to southwesterly after 16 UTC. It is

nevertheless clear that the dominant component is northerly (uphill) at daytime and southerly (downhill) at nighttime. PDM is a convergence point for upslope winds, so that the signature of the thermal breezes is most evident in the wind strength, which is minimum (and quite weak) during the warmest hours between 10 and 15 UTC. Note that the wind starts to weaken as soon as the sun rises (at 4 UTC), whereas at low altitude (CHI and CRA) the wind turns uphill later in the morning (9 UTC). The delay probably corresponds to the time needed for the temperature inversion formed during the night in the valley, to be progressively eroded. According to Whiteman (1990), upslope winds are indeed the result of local buoyancy effect and occurs within thin layers (50-150 m) above the surface, as soon as slopes are heated by the sun. In contrast upvalley winds occur at larger scale (few km at least), when the whole valley atmosphere is warmer than at similar altitude over the plain, and thus a pressure gradient exists along the valley axis. Thus in the morning hours, upslope winds at the valley walls might coexist with downvalley flow in the bottom during a certain time. Shadowing effect by the valley walls might also delay further the onset of upvalley wind at CHI.

The day-by-day consideration of weather during the campaign revealed more than 50% of sunny days with weak mid-tropospheric pressure gradient (see Table 4.2), which clearly are favorable conditions for the development of thermal breezes. Including less obvious cases (more clouds or stronger mid-tropospheric flow), a clear down-/up-valley wind switch at CHI was actually observed for 75% of days during the campaign (18 out of 24).

The ozone mixing ratios recorded at PDM range around a mean value of 53 ppb – a typical tropospheric background in summer (e.g. Furger et al., 2000; Chevalier et al., 2007). Lower mean ozone levels prevail at lower altitude (CRA and CHI). This was expected with regard to climatological ozone profiles in the lower European troposphere (Chevalier et al., 2007). Note however that during the VOTALP Mesolcina Valley campaign 1996 in the Alps (Furger et al., 2000), low-level air advected from the the Pô plain was characterized by ozone values well above the free-tropospheric background and caused ozone peaks at both valley and mountain stations. This was not the case during Pic 2005, the O₃ levels at the piedmont site CRA being most of the time lower than at PDM. The pollution episode on 23 June was a noticeable exception. The ozone concentrations at the val-

			Min.	1st Qu.	Med.	Mean	3rd Qu.	Max
PDM	O ₃	all	18	48	54	53	59	77
		n	23	49	56	54	61	72
		d	18	45	53	51	57	72
	CO	all	53	92	100	102	109	453
		n	53	90	96	97	103	325
		d	58	95	105	105	113	453
	PM10	all	2	863	1440	1869	2260	25790
		n	81	561	1114	1413	1810	20930
		d	2	1204	1820	2377	2642	20500
	q _v	all	1.1	5.7	6.7	6.6	7.6	10.8
		n	1.5	5.0	6.0	5.8	6.9	8.7
		d	3.1	6.6	7.4	7.6	8.6	10.8
	ff	all	0.4	1.9	3.2	3.7	5.2	13.8
		n	0.8	2.8	4.3	4.8	6.2	13.3
		d	0.4	1.5	2.2	2.8	3.8	8.9
CHI	O ₃	all	2	12	19	21	29	57
		n	2	7	12	12	16	39
		d	10	23	31	31	38	57
	CO	all	22	102	116	121	135	245
		n	79	97	102	104	111	165
		d	78	112	133	135	152	245
	q _v	all	5.4	8.1	9.6	9.7	10.9	16.1
		n	5.4	7.5	8.2	8.6	9.8	12.0
		d	5.8	9.0	10.4	10.6	12.3	16.1
	ff	all	0.0	0.6	1.1	1.1	1.6	4.0
		n	0.0	0.6	1.1	1.2	1.7	4.0
		d	0.1	1.1	1.5	1.4	1.8	2.9
CRA	O ₃	all	12	33	41	42	50	76
		n	14	28	34	35	41	65
		d	12	43	51	51	58	76
	CO	all	8	93	108	(120)	122	(896)
		n	8	94	109	(131)	126	(896)
		d	43	92	106	(115)	117	(598)
	ff	all	0.5	1.7	2.4	2.7	3.2	10.4
		n	0.5	2.0	2.6	2.9	3.5	10.3
		d	0.5	1.8	2.4	2.6	3.1	8.5

TAB. 4.3 – Statistics of surface measurements during Pic 2005 at stations PDM, CHI and CRA (see Fig.4.6 for locations) : ozone (O₃) and carbon monoxide mixing ratios (CO) are in ppbv, PM10 particle concentration (number) in m⁻³, water vapor mixing ratio in g/kg, wind speed (ff) in m/s. The statistics are calculated over the period 13 June - 7 July 2005, including either all data (lines marked "all"), nighttime data between 00 and 06 UTC ("n"), or daytime data between 12 and 18 UTC ("d"). Min. denote the minimum value, 1st Qu. and 3rd Qu. the first (25%) and third (75%) quartiles, Med. the median, Max. the maximum value. Bracketed values (CO at CRA) are spurious due to local contamination.

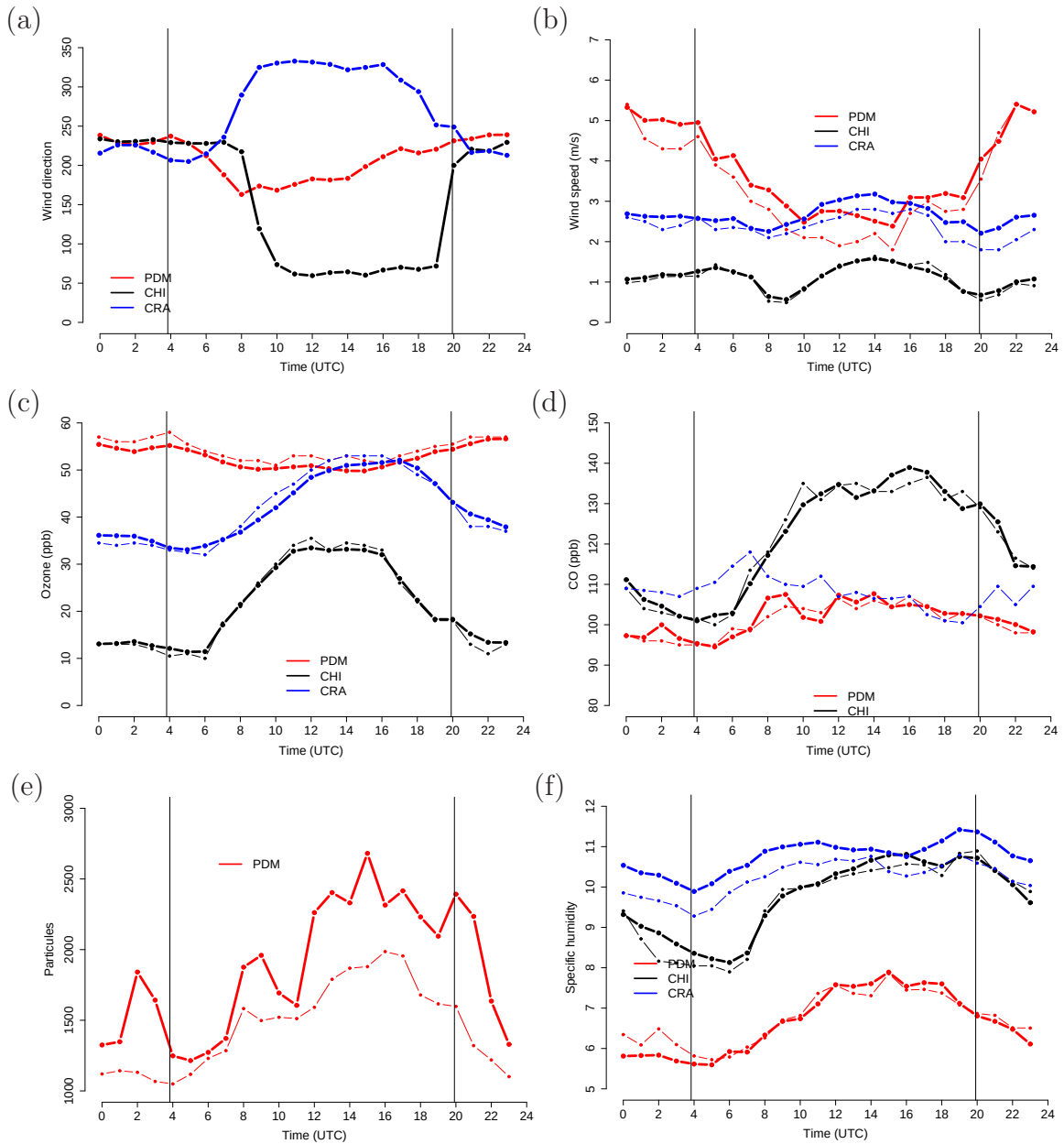


FIG. 4.10 – Diurnal evolutions of (a) wind direction, (b) wind velocity, (c) O_3 , (d) CO, (e) PM10 and (f) WV mixing-ratio. Bold and thin curves represent the mean and median values, respectively, calculated over the period 13 June - 7 July 2005. Vertical lines at 4 and 20 UTC mark sunrise and sunset, respectively. (Mean CO is not represented for CRA because engines working close to the station caused brief but intense peaks of CO which bias the mean values. In contrast, median CO appears to have trustable values and evolution.)

	PDM	CHI	CRA
O ₃	99	97	86
CO	97	66 ^(a)	90
PM10	98	-	40 ^(b)
P,T,U,wind	75 ^(c)	98	97 ^(d)

TAB. 4.4 – Data coverage (%) for the ground stations over the period 13 June - 7 July 2005. Notes : ^(a) Missing data from 27 June to 5 July. ^(b) Long data holes render the data unexploitable for statistics. ^(c) Missing data are sparse and well distributed in time (at least one 15-min averaged value available (out of 4 possible) in each hour of each day, most often 3). ^(d) Missing pressure data at CRA. A constant pressure of 940 hPa was assumed in the calculation of water-vapor mixing ratio from temperature and relative humidity.

ley site (CHI) were very low, especially at night (around 10 ppb). This agrees with valley bottom observations during VOTALP (Furger et al., 2000). It is probably attributable to enhanced surface deposition caused by the dense forest cover. Ozone values at CHI are in general 20 ppb below those at CRA, consistent with a conclusion of the VOTALP project that deep valleys are globally net sinks for ozone despite in-situ photochemical production at daytime (Wotawa and Kromp-Kolb, 2000; Furger et al., 2000).

At Pic du Midi a diurnal oscillation of the ozone level is clearly visible (Fig.4.10c, PDM), mean daytime values being 2-3 ppb lower than at night. For some individual days (e.g. 2 July) the amplitude of this oscillation was as large as 8-10 ppb. For the low stations (CHI, CRA) in contrast, mean hourly means follow a classical diurnal cycle for ozone in the boundary layer, showing daytime production / nighttime destruction (amplitude of 15-20 ppb). The maximum ozone concentrations at the three sites were all recorded on 23 June, during a pollution episode affecting northern Spain and southern France (Fig.4.9 and also Chevalier, 2007).

Regarding the atmospheric constituents that can be considered as markers of the boundary layer (namely carbon monoxide (Fig.4.10d), aerosols (Fig.4.10e) and specific humidity (Fig.4.10f)), their diurnal evolutions at PDM all exhibit low nocturnal values and a maximum in the afternoon. In particular the median PM10 particle concentration (Fig.4.10e) reaches its maximum by the end of the afternoon (16-18 UTC), in agreement with a climatology established at Jungfraujoch (Baltensperger et al., 1997, their Figure 3 for summer

months). This is an indication that the influence of boundary layer air is maximum at PDM in the afternoon. Forrer et al. (2000) made comparable observations at Jungfraujoch, especially in summer, and came to the same conclusion. In the valley (CHI), CO increases by more than 50 % during the day. This may be due to import of low-level air from the plain at daytime, while at night, the valley atmosphere is supplied with clean air from higher levels. In the piedmont (CRA) however, the CO median mixing ratio is never as high as the maximum observed at CHI. Therefore local traffic in the confined volume of the valley may be an additional contribution to the daytime CO maximum observed at CHI.

To interpret comparable diurnal oscillations observed at high-altitude stations, many authors mention the role of upward transport by slope breezes and convection, of low-level air with a composition contrasting with the tropospheric background. Some of them stress the vertical stratification of the considered species as a key element. For instance Forrer et al. (2000), Zellweger et al. (2000) mention explicitly the link between diurnal cycles and the vertical gradient of ozone and CO. In a stratified background of O₃ and CO (Table 4.3, and Chevalier et al. (2007); Chevalier et al. (2008)), the vertical transport is indeed sufficient to explain qualitatively the diurnal ozone evolutions observed at PDM. Even if this explanation is plausible to account for the ozone cycle at PDM, a study is still missing, specifically devoted to the mechanisms driving the ozone cycles. In particular, direct upward pumping of air with CO contents as measured in the valley at CHI do not account quantitatively for the CO diurnal va-

riations at PDM.

To summarize, the in-situ data revealed a vertical positive gradient of the median ozone concentrations. Daytime ozone levels at Pic du Midi were found lower than at nighttime, and this can be explained by upward transport of ozone poorer air from below, as confirmed by the diurnal evolution of boundary layer markers (CO, aerosols, specific humidity). However, given the strong ozone deposition and CO emissions that the air mass should experience in the valleys, direct terrain-following advection of air from the piedmont should lead at Pic du Midi to daytime ozone values much lower, and CO values much larger, than observed. Mixing with free tropospheric air, and also possibly for ozone photochemistry and surface deposition, are hence required ingredients to account for the observations. Tropospheric ozone variability thus needs to be characterized from the local to the regional scale around Pic du Midi.

4.3.5.2 Tropospheric ozone variability around Pic du Midi

Ozone in the close vicinity of the summit

Thanks to the mobility of the ULCO lidar system, the ozone distribution has been studied in the close vicinity of the PDM monitoring station, on 2 and 3 July 2005. Both days were chosen under anticyclonic conditions with development of slope breezes and convection. The lidar was located at the saddle point Col de Sencours (2380 m), approximately 500 m south of Pic du Midi, and 500 m below the summit (fig.4.7). This is, as far as we know, the first time the spatial distribution of ozone is scanned so close to a high altitude station. The measurement procedure consisted in a combination of one-dimensional lidar beams pointing to PDM, alternating with vertical scans in a north-south vertical plane. The typical 1-km lidar range then allowed to scan both the region below the ozone-monitoring station along the southern slope and the region just above it. In practice however, the lidar beam did not allow to point exactly the summit of PDM, but 100 m above. The lidar measured ozone concentration all day long, except periods with dense cumuli around the summit in the afternoon, generated by upslope winds and convection. This led to unavoidable data holes during these periods. Lidar measurements were again possible in the evening.

Figure 4.11 shows a comparison between in-situ measurements at PDM and lidar data at the

same altitude for 2 and 3 July. The lidar well captures the reverse ozone cycle observed at PDM on 2 July. A slight oscillation of the lidar data around the in-situ values is visible, but remains within the error bars, except for a few points in the morning. On the contrary, the oscillation in the morning on 3 July has an amplitude as high as 10 ppb, well outside the error limits. Thus, ozone concentrations at PDM's top might significantly differ from measurements within air masses around the summit, even very close to it. This difference is not yet explained but ongoing investigations focus on the fine time-space structure of the ozone field close to the summit, as well as its link to the variability observed in-situ at the summit.

Ozone layering in the regional free troposphere and link to long-range transport

Associated with continuous in situ measurements, the two lidar systems located at CRA during (most of) the campaign made possible during IOPs to observe the ozone field variability from the ground up to an altitude of 5 km. The corresponding height-time maps can be seen in Figure 4.12. Each map is a composite of data from both lidars, as well as the in-situ ozone measurements at PDM and CRA. We will first discuss the vertical variability of the ozone field at CRA, before focusing on the altitude of PDM to analyze its temporal variability.

A global look at Figure 4.12 clearly reveals that day-to-day and vertical variabilities of the ozone field are quite large above CRA with mixing ratio ranging from 20 ppbv up to 100 ppbv. Close to the ground and in the lower troposphere (up to 2 km, depending on the boundary layer height), this variability is mostly driven by photochemistry and ozone transport at the regional scale. From this point of view, there is a fair agreement between PREVAIR analyses and ozone observations at CRA (Fig.4.9). 23 June was the most polluted day in France during the campaign. This was also the case at CRA. Concerning IOPs in anticyclonic conditions, the contrast between clean days (17 June and 2 July) and polluted days (19 June and 3 July), already mentioned in section 4.3.4.3, is clearly visible in both in-situ and lidar measurements. Ozone production in the boundary layer at CRA is much larger on 19 June and 3 July, than on 17 June and 2 July. The agreement between in-situ and lidar measurements is also quite good, with similar temporal evolution and ozone maxima

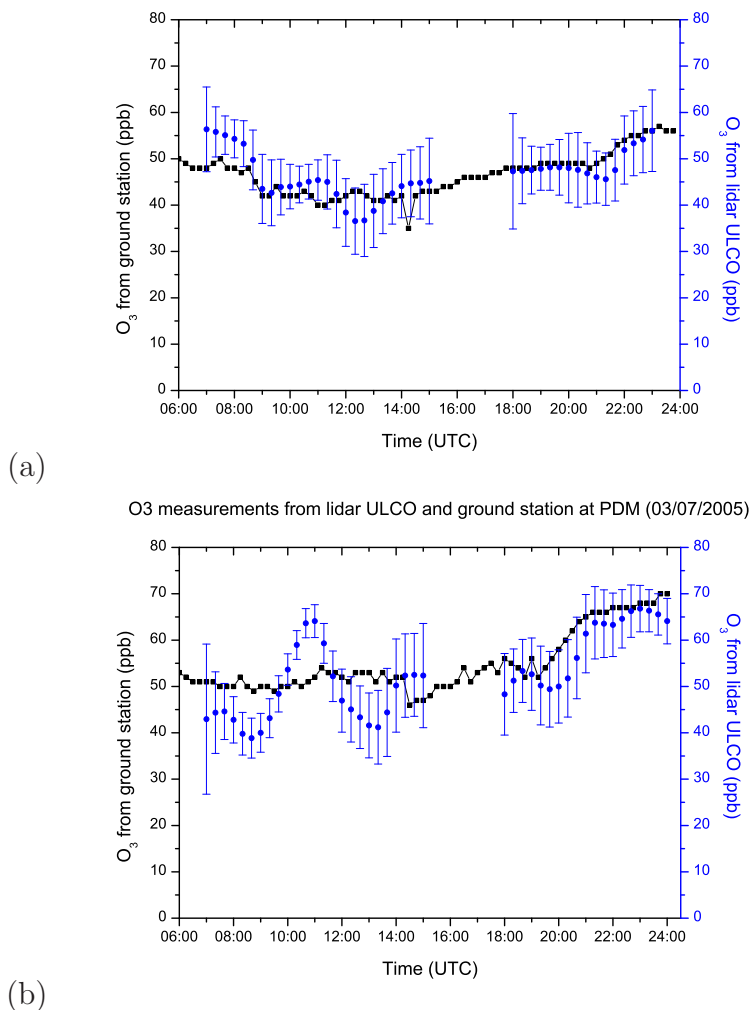


FIG. 4.11 – Time-series of ozone concentration on 2 July (a) and 3 July (b) 2005, from in-situ data at PDM (black) and from the ULCO lidar settled 500 m below, at Col de Sencours (blue). The data corresponding to the altitude of PDM were extracted from the lidar profiles to be displayed here as a time-series.

observed between 16 and 18 UTC on 19 June and 3 July. This also gives an indication of the height of boundary layer at CRA. On 3 July for instance, the agreement between in-situ and lidar measurements suggests homogeneous ozone concentration in the first 1400 meters above the ground, and therefore that the boundary layer reached the height of 2.0 km asl in the afternoon.

Above the boundary layer, it is well-known that the variability of the ozone field over Europe is also driven by long range transport of polluted air masses or stratosphere-troposphere exchange. A detailed analysis of such processes for

another field campaign and related references can be found e.g. in Ravetta et al. (2007). Here we use FLEXPART, a Lagrangian particle dispersion model (Stohl et al., 1998, 2002, 2005), to determine which air masses have experienced long range transport. It is driven by 6-hourly ECMWF ERA-40 reanalyses (T106L60) interleaved with operational forecast every 3 hours. In addition to classical advection, the model includes turbulent diffusion, as well as parametrizations of subgrid-scale convection and topographic processes. It works with large numbers of stochastically perturbed trajectories to account for the fact that an air sample

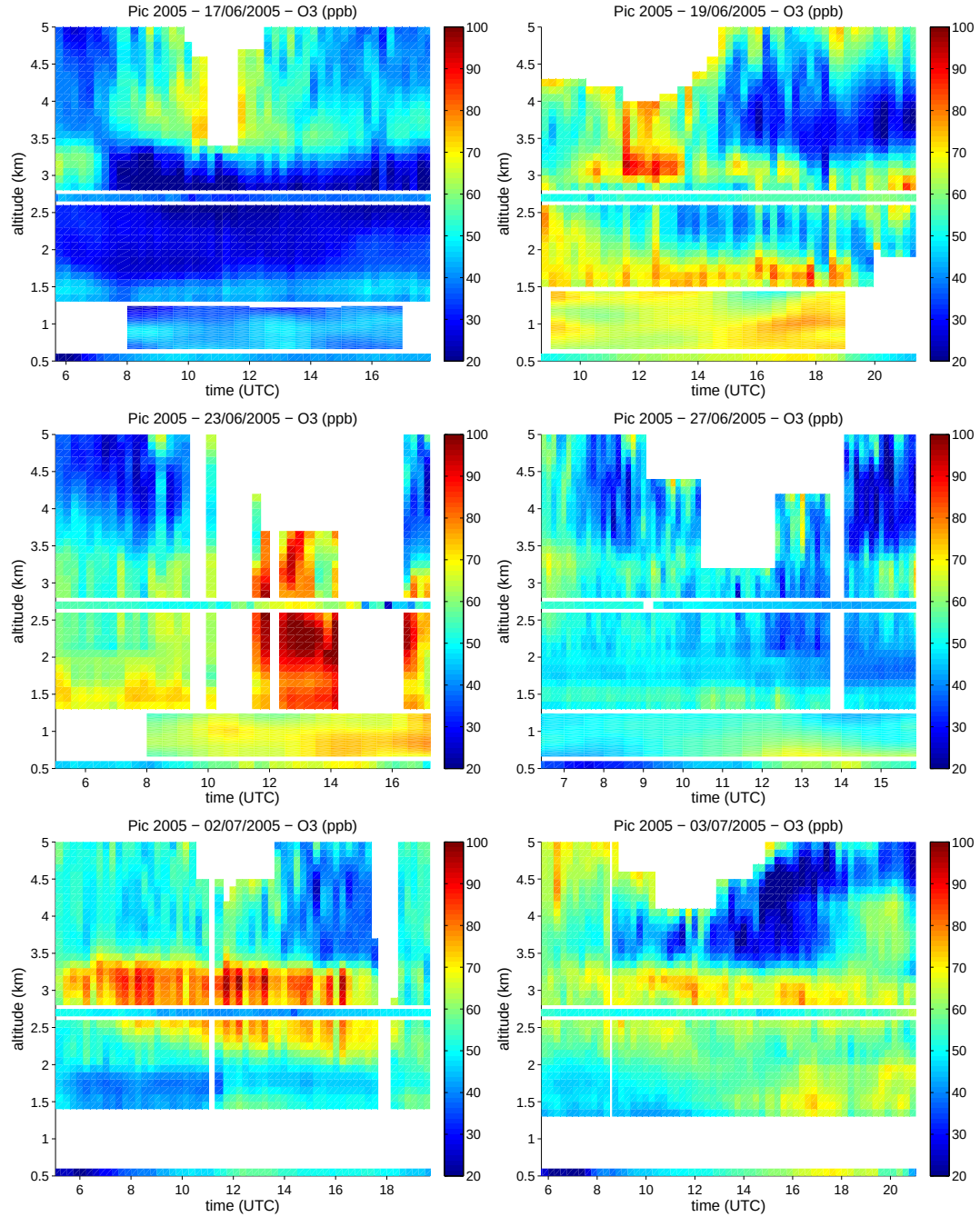


FIG. 4.12 – Altitude-time plots of ozone mixing ratio (in ppbv) above CRA during the six IOPs. Each panel combines in-situ ozone data series and lidar profiles (from ULCO below an altitude of 1.5 km, and ALTO above). ULCO observations are not available on 2 July and 3 July since this lidar system had been moved to Sencours. In-situ data series at CRA and PDM have been superimposed to the lidar data. They correspond to the separate colored lines visible at altitudes of 600 m and 2.8 km, respectively.

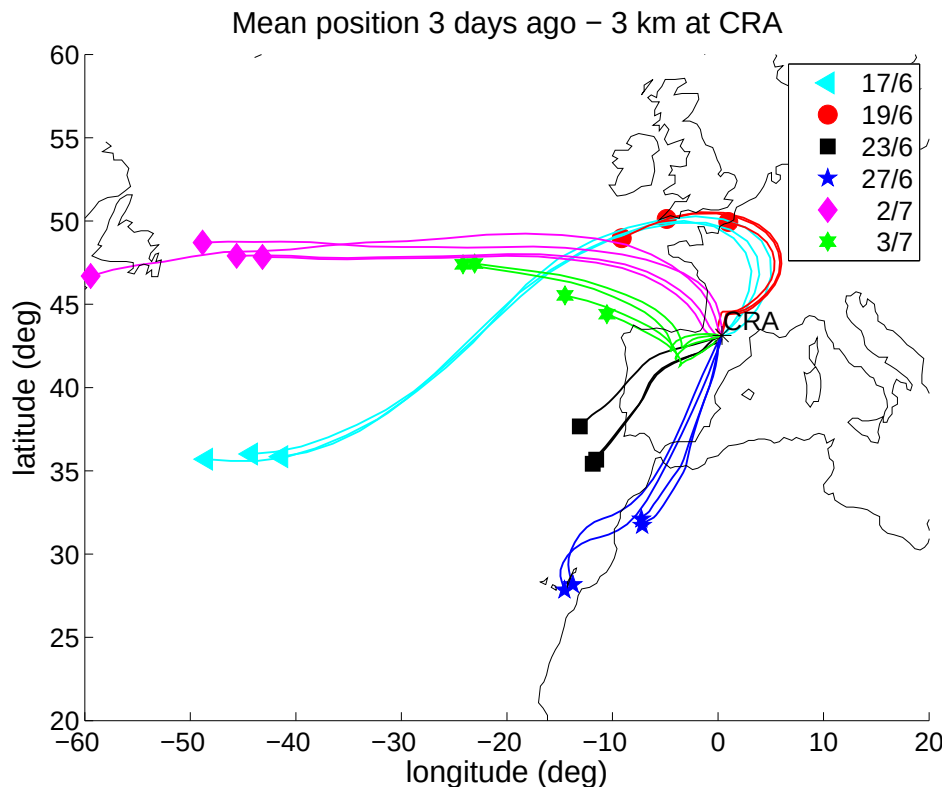


FIG. 4.13 – FLEXPART mean backward trajectories arriving at CRA 3 km asl. Each color (and associated symbol) corresponds to a specific lidar IOP. Three or four mean trajectories have been computed for each IOP for three or four different arrival dates during the lidar observation period. Each mean backward trajectory is an average of 5000 backtrajectories released during 30 minutes around the arrival date, within a layer of 500 m around 3 km asl. Each trajectory runs over 3 days. The symbols (specific to each IOP) mark the mean position of the particles 3 days before arrival at CRA.

at a receptor point is a mix of air parcels from different origins. In our study, the atmosphere above CRA (at 600 m asl) was gridded in 500 m-deep layers. From each layer, a bunch of 5000 trajectories was launched backwards in time. The arrival times of the particles were distributed over an interval of 30 min centred on the mentioned date (Table 4.5). An average trajectory was finally computed from all the trajectories of a given bunch (Figure 4.13).

In this study, we used FLEXPART mostly to diagnose which air masses had experienced the influence of the boundary layer recently before arrival above CRA. At each timestep, FLEXPART computes its own estimate of the boundary layer height. This way, it is possible to diagnose whether a given particle is in the boundary layer or

not. This can of course vary along a given trajectory. For a given bunch of trajectories, it is thus possible to estimate for each particle the fraction of the total travel time (3 days in this analysis) spent in the boundary layer. Then, the averaged fraction of time is an estimate of the percentage of boundary-layer influenced air in a given altitude range. Low values are an indication of long-range transport.

The results are summarized in Figure 4.13 and Table 4.5. A (arbitrary) threshold of 5% was adopted here to conclude to long-range transport. Table 4.5 shows very contrasting transport processes to account for the observed ozone field. For instance, the influence of boundary layer processes is negligible above an altitude of 1.6 km asl in the morning and above 2.6 km asl in the afternoon on 17

Altitude km a.s.l.	Date (mddhh)											
	61706	61716	61911	61922	62307	62317	62707	62716	70207	70217	70307	70316
1.1 - 1.6	12.2	14.2	25.7	34.7	22.5	25.3	27.8	18.0	19.1	16.5	15.0	26.3
1.6 - 2.1	0.9	13.6	25.7	34.3	20.0	25.5	27.2	18.2	4.5	16.3	8.4	26.3
2.1 - 2.6	0.1	11.0	25.9	29.1	17.7	25.2	27.3	18.0	0.0	14.2	9.2	26.4
2.6 - 3.1	0.0	2.5	15.3	16.8	13.0	25.3	27.6	17.9	0.0	6.6	14.7	26.2
3.1 - 3.6	0.0	0.5	2.6	5.3	11.8	23.6	27.8	17.8	0.0	0.0	13.5	23.2
3.6 - 4.1	0.0	0.3	0.4	0.5	9.4	22.1	23.2	17.3	0.0	0.0	1.9	22.4
4.1 - 4.6	0.0	0.2	0.0	0.7	3.4	17.4	10.3	17.6	0.0	0.0	0.1	16.5
4.6 - 5.1	0.0	0.3	0.3	1.7	0.0	6.6	1.8	19.1	0.0	0.0	0.0	4.0
5.1 - 5.6	0.0	0.2	0.6	1.4	0.0	2.4	1.2	16.4	0.0	0.0	0.0	0.4

TAB. 4.5 – Fraction of time (in %) in the last 3 days (72h) spent in the boundary layer by air masses arriving at CRA. For example, the air mass arriving at CRA on June 17 at 6 UT between altitudes of 1.1 and 1.6 km above sea level spent 12.2 % of its 72-hour travel time in the boundary layer.

June. This means that the ozone rich layer observed that day before noon around 4 km (Fig.4.12) results from long-range transport. On 23 June on the contrary, all ozone-rich layers can be attributed to local ozone production and regional transport in the last 3 days. We already pointed important regional ozone production on this day (Fig.4.9). We have now clear indication that the layer seen in the morning at an altitude of 1.5 km correspond to a residual layer and that the ozone maximum seen in the afternoon is linked to pollution from Spain (Fig.4.13), but not to intercontinental transport of old (< 3 days) polluted or stratospheric air masses. Combining in the same way the information from Table 4.5 and Figure 4.12 for the six IOP days, we see that long range transport of polluted air masses accounts for ozone-rich layers on June 17 at 3-4 km asl, on June 19 around noon at 3 km asl and on July 2 (deep layer between 2.4 and 3.5 km asl).

This particle dispersion analysis also helps us in the next section to discuss the variability of ozone in the free atmosphere above CRA at the altitude of PDM.

4.3.6 Representativity of the Pic du Midi observatory

The representativity of the Pic-du-Midi observatory with respect to the regional free tropospheric background and variability can be investigated from the Pic 2005 database, since in-situ measurements at PDM can be compared to ozone lidar measurements (ALTO) at the same altitude above CRA (less than 28 km away from PDM). PDM and ALTO data are superimposed in Figure 4.12.

The comparison is first discussed for each IOP. Because of possible connections between measurements at the altitude station and in the boundary layer, we also depict ozone variability in the low levels above CRA. This day-to-day analysis will in addition provide the general context for forthcoming detailed studies on IOPs of the Pic2005 campaign. In a second step, we discuss more globally the correlation between in-situ measurements at PDM and lidar data at the altitude of this station.

4.3.6.1 IOP analysis day by day

On 17 June, local pollution is negligible. Long-range transport accounts for most of the ozone variability above an altitude of 2 km, especially for the two layers observed at altitudes of 3 and 4

km (Table 4.5). Figure 4.13 shows that these air masses have crossed the Atlantic ocean. They are likely residuals from North American pollution. No ozone rich layer is observed at the altitude of PDM (2875 m) and both PDM and lidar measurements show weak ozone concentrations.

On 19 June, ozone concentrations in the boundary layer are high, with a maximum between 16 and 18 UTC. In the morning, the ozone-rich layers below 2.5 km asl are residual layers. The ozone layers above 3 km are linked to medium-range transport from Northern Europe (Table 4.5 and Fig.4.13). However, these transported ozone layers are not detected at PDM. There is better agreement with lidar measurements in lower levels (2-2.5 km).

Because the weather conditions were favorable to thermal pumping of the boundary layer by the mountains, the latter two IOPs are currently under investigation in order to estimate the impact of transport by breezes and convection on ozone observations at PDM.

On 23 June, the influence of the boundary layer is important at 3 km asl as early as the morning (Table 4.5). The evolutions are qualitatively similar for in-situ ozone measurements at PDM and lidar data above CRA at the same altitude, with a maximum observed around 13 UTC by both instruments. However ozone value are 10 to 20 ppbv smaller at PDM than above CRA. A preliminary analysis of this day is provided by Chevalier (2007). Ozone variability at PDM turned out to result from synoptic scale transport of Spanish pollution (Fig.4.13) above the Pyrenean barrier and from thermally-induced pumping of local pollution (Fig.4.12).

On 27 June, local pollution is weak compared to 23 June (Fig.4.12). The ozone field is rather homogeneous around the altitude of PDM, and the temporal variability is small. The agreement is good between in-situ measurements at PDM and lidar observations at the same altitude above CRA. This is consistent with south foehn conditions, where air masses originating from Northern Africa and Spain (Fig.4.13) have been lifted and mixed (Table 4.5) while flowing above the Pyrenees.

On 2 July, local pollution is weak and long range transport from North America accounts for the large ozone layer observed in the free troposphere between 2.5 and 3.5 km (Table 4.5; Fig.4.13). Given this range of altitudes, it should have been observed at PDM as well, but this was clearly not the case. In contrast, the comparison

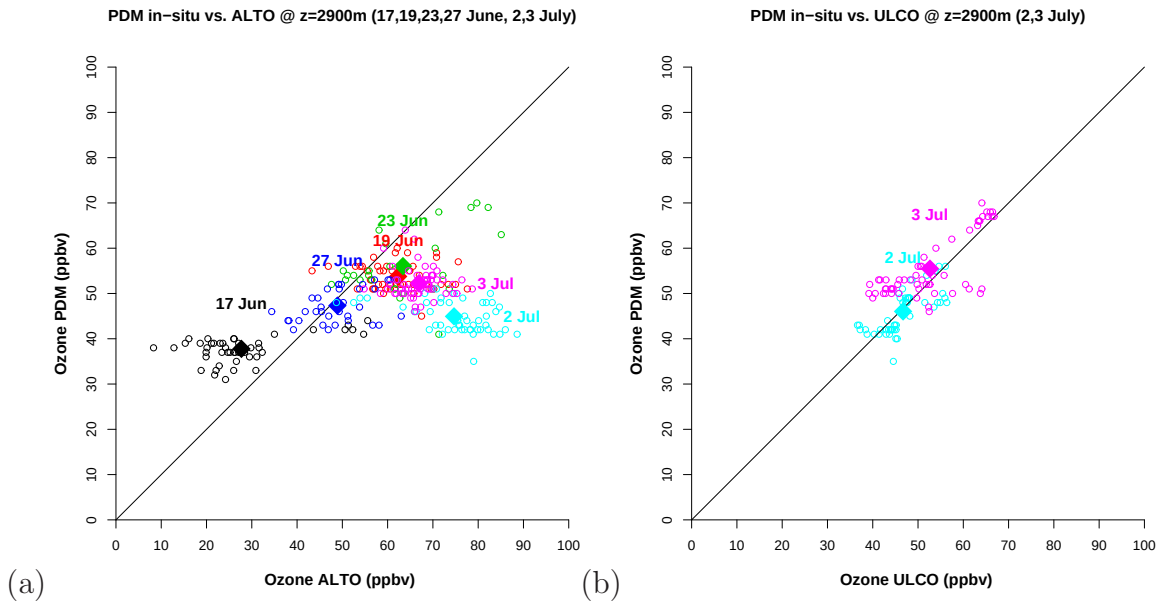


FIG. 4.14 – Correlation diagrams of in-situ ozone data (ppbv) at PDM vs. : (a) ALTO lidar data at $z=2.9\text{km}$ asl (all IOPs); (b) ULCO lidar data at $z=2.9\text{km}$ asl (2-3 July). The data from each IOP are represented in different colors (17 June : black; 19 June : red; 23 June : green; 27 June : blue; 2 July : cyan; 3 July : magenta). The dots represent 15-min averaged data. The bold diamonds represent values averaged over the whole duration of each IOP. The diagonal line marks the 1 :1 correlation.

between in-situ measurements and lidar measurements in the vicinity of the summit is much better (see Figure 4.11(a) and section 4.2.1). On this sunny day, thermal pumping of low-level air by the Pyrenean barrier was likely and prevented the ozone layer to reach the PDM station, which instead was much more representative of the clean boundary layer.

On 3 July long range transport cannot fully account for ozone variability above CRA at the altitude of PDM (Table 4.5). The agreement between lidar measurements at CRA and in-situ measurement at PDM is quite poor. However, as on the day before, the in-situ measurements at PDM are in good agreement with lidar measurements made close to the summit (Fig.4.11b). Only in the late evening, ozone concentrations (around 70 ppbv) corresponding to the ozone-rich layer detected all day long between 2.5-3 km asl above CRA by the lidar, are eventually measured at PDM.

4.3.6.2 Global correlation

Figure 4.12 reveals a global poor agreement between in-situ measurements at PDM, and in the

free atmosphere at similar altitude by the ALTO lidar. In particular PDM failed to detect several ozone-rich layers shown around 3 km asl by ALTO, although the persistence of these structures above CRA reveal their horizontal extension at regional scale. To assess more precisely how representative was PDM for the regional free-atmosphere at similar altitude during the lidar IOPs, Figure 4.14 provides correlation diagrams between PDM measurements on the one side, and the lidar measurements around 2.9 km asl on the other side. Almost no correlation is found between PDM in-situ data and ALTO data above CRA (Fig.4.14a). Even if the data are time-averaged over the whole duration of each IOP, PDM and ALTO do not rank the episodes in the same order. In particular the high-ozone values above CRA on 2 and 3 July (corresponding to ozone-rich layers) were not recorded at PDM, and more generally, Figure 4.14(a) also shows that ozone background value and variability is much larger in the free-atmosphere above the piedmont than as seen at PDM. Indeed, if one considers statistics calculated from the daytime data at PDM over the six IOPs, ozone has a mean value of 48 ppb and a standard deviation of 7 ppb.

As seen by the lidar above CRA in the PDM altitude range (2850-2950 m asl), the comparable statistics are 57 and 17 ppb, respectively. Nevertheless the lidar measurements (ULCO) close to the summit on 2 and 3 July are in much better agreement with the in-situ data as shown by Fig.4.14(b) as well as 4.11. This is an observational evidence that the structure of the chemical atmosphere may be very different in the mountain boundary layer and in the low free-troposphere above the neighboring foreland (at least during daytime).

4.3.7 Conclusions and research axes

The Pic 2005 field campaign took place in summer 2005 in the vicinity of the high-altitude permanent atmospheric observatory Pic du Midi (2875 m asl) in the French Pyrenees, with an experimental set-up designed to address the question of the influence of horizontal transport at regional scale, and vertical transport at local scale, on measurements conducted on a mountain summit, in the context of a vertically layered chemical atmosphere. The observation network was composed of :

- in-situ ground-based measurements settled at strategic locations : on a high summit (Pic du Midi) ; in a valley bottom nearby (1100 m asl) ; at a piedmont site to the foot of the mountain chain (600 m asl).
- two ozone lidars able to scan the vertical structure of the boundary layer and the lower free-troposphere, respectively. The two lidars were (most of the time) settled at the piedmont site, 28 km away from Pic du Midi.

Forecast tools enabled to plan and carry out 6 IOPs in order to sample different situations in terms of dynamics (anticyclonic conditions with weak advection, favoring local thermally induced circulations ; southerly synoptic advection) or air composition (with or without local pollution). It was thus possible to document and discuss i) ozone diurnal variation at PDM ; ii) how ozone values measured at PDM correlate with their counterparts at the same altitude in the free troposphere ; iii) ozone variability in the vicinity of PDM.

The in-situ data revealed a stratification of the regional background in ozone, median concentrations at the ground being significantly higher at Pic du Midi (54 ppbv) than at the piedmont site (41 ppbv). Concentrations in the valley bottom

were especially low (median of 19 ppbv), confirming the role of valleys as net sinks for ozone through intense deposition (Wotawa and Kromp-Kolb, 2000; Furger et al., 2000), in spite of ozone photoproduction in the boundary layer during the day, as recorded by the two low-altitude stations. Diurnal variations of ozone were also observed at Pic du Midi, in relation with the development of thermally-induced mountain circulations (breezes and convection) that dominated the local meteorology during the campaign. Daytime ozone levels were found lower than at nighttime (day/night difference of 3 ppbv for the median values, and up to 10 ppbv for individual days), as the result of upward transport of ozone-poorer air from the lower levels, as suggested by the diurnal evolution of boundary layer markers (CO, aerosols, specific humidity) exhibiting maximum concentrations during the day. However surface transport from the piedmont of boundary layer air masses could not account quantitatively for the cycle observed at PDM. Clearly, mixing of boundary layer air with free-tropospheric air is needed before reaching PDM. Part of the ongoing research activity focuses on the diurnal variability of in-situ data at PDM during the campaign. The observation of a diurnal ozone minimum will first be put into its climatological context, in order to validate the Pic 2005 data as representative of the summer season. An ensemble of 21 high-resolution numerical simulations covering all days of the campaign is allowing to investigate in a semi-statistical approach the role of small-scale transport in this variability, especially due to thermally-induced circulations, by use of appropriate tracers in the model. A coupled chemistry/Lagrangian transport model will enable to investigate to what extent ozone photochemistry and mixing with free-tropospheric air may account for the observed variability at both CRA and at PDM. Detailed case studies of IOPs are under investigation and will allow to characterize the mechanism of upward lifting and mixing of boundary layer air masses in contrasting situations : ozone minimum observed at PDM with a clean boundary layer at CRA on June 17 ; unusual ozone maximum at PDM with a polluted boundary layer on June 23.

Lidar scanning of the boundary-layer and the lower free-troposphere over the Pyrenean piedmont enabled to put the in-situ measurements at Pic du Midi in their regional tropospheric context. The lidars revealed a large vertical variability of ozone in the lower troposphere in the range 20-100 ppbv. In particular ozone-rich quasi-horizontal

layers bounded by very sharp concentration gradients were frequently observed, as noted in previous studies (Thouret et al. (2001); Ancellet and Ravetta (2003, 2005); Ravetta et al. (2007)). A number of them passed at the altitude of Pic du Midi. Particle dispersion analyses showed that these layers arose from either long-range transport of polluted air-masses, or sub-continental to regional transport of more recently formed boundary-layer pollution, especially from Spain. Generally speaking, daytime data at PDM during 6 lidar observation days failed to capture the variability observed over the piedmont at similar altitude, whatever the direction of the mid-tropospheric flux. Enhanced vertical mixing over the mountains is the most probable explanation for this failure. Daytime measurement at mountain observatories were already thought to be poorly representative of the free-troposphere by many authors (at least at short time scales). The presented dataset provides a clear experimental evidence of this statement. Unfortunately nighttime lidar measurements were too sparse during the campaign to assess the representativity of the PDM data at night (expected to be better). Nevertheless on 3 July 2005, ozone concentrations around 70 ppbv – well above the seasonal background – were recorded in the early night at Pic du Midi by both the in-situ analyzer and the mobile lidar settled only 500 m away from the summit. This value corresponds well with an ozone layer observed all day long and also in the evening over the piedmont between 2.5 and 3 km asl.

The boundary-layer lidar (a system on wheels) was brought for a two-day observation period on

2 and 3 July 2005 to the very foot of the Pic du Midi, to a saddle-point located just below its southern face, at 2300 m asl. For the first time, a height-time mapping of the ozone field was performed in the close vicinity of a mountain observatory, with measurements covering altitudes few hundred metres below and above it. On 2 July, there is a good agreement between lidar observations and in-situ measurement except early in the morning. The comparison is not as good on 3 July, especially in the morning. Instrumental errors cannot account for such discrepancies. This hence deserves further analysis of the structure and dynamics of the atmosphere at the very local scale (few hundred meters).

Finally, the Pic2005 database can only partly address the issues regarding the representativeness of an altitude station with respect to the regional tropospheric background. First, the variability of ozone measurements at PDM has to be compared with boundary layer and free tropospheric ozone measurements over the long term. Second, it is often assumed that the influence of the boundary layer is negligible at night, and hence that nighttime in-situ data are representative of the free-troposphere. Direct experimental evidence of this statement is still needed, however, and a nighttime campaign similar to Pic 2005 would be appropriate to this goal.

Acknowledgements. The Pic 2005 campaign was supported by the French public organizations INSU-CNRS (National Institute of Universe Sciences) and ADEME (national agency for environment and energy control).

4.4 Article 2

Chemical signature of thermally-driven anabatic flow on ozone in situ measurements at a high altitude station : a case study

Tsamalis C., Ravetta F., Gheusi F., Delbarre H.

to be submitted to *Atmospheric Research*

4.4.1 Abstract

The high altitude stations are an important tool in probing the free troposphere. However usually, they are influenced by the mountain breezes, mostly during the day, having as result the mixing of free tropospheric air with the local boundary layer. The Pic du Midi (PDM) high altitude station (2875 m a.s.l.) is located in south west France, at the Pyrenees mountains. For the PDM station, there are sporadic measurements of ozone from the end of the nineteenth century, which automatically converts it in an interesting site for the observation of human impacts on the climate. In order to evaluate the outcome of thermally anabatic flows in the ozone measurements of the PDM station and to investigate the ozone diurnal cycle, the Pic 2005 campaign was realized in the summer of 2005. The ozone measurements at PDM present an opposite diurnal cycle with a minimum around noon. A case study with opposite diurnal ozone cycle at PDM and good development of upslope flow was chosen in order to investigate in more details the modulating processes. During this day PDM does not sample the free atmosphere, as revealed from the comparison with the ozone measurements of the lidar ALTO at 2.9 km, situated 28 km north east of PDM at a plain station (CRA). Also, its opposite ozone cycle is not caused by photochemistry, as there is slight ozone production according to the photochemical model CITTYPAT. At the same time, the local boundary layer at CRA does not overpass the altitude of 2 km a.s.l. meaning that PDM does not sample directly neither the air masses from the boundary layer. Using the photochemical model and idealized trajectories connecting the plain with the summit for simulating the upslope flow, it was found ozone production due to chemistry of 4-8 ppb, which was not possible to explain the opposite cycle. By taking into account the dilution with the background atmosphere an export of 20-50% was calculated from the boundary layer.

Keywords : Ozone, lidar, upslope thermal flow, mountain boundary layer, atmospheric mixing.

4.4.2 Introduction

Tropospheric ozone is a short-lived greenhouse gas produced by chemical reactions of precursor species in the atmosphere, which displays large spatial and temporal variability (IPCC, 2007). It is known that the ozone concentration in the troposphere increased considerably since the turn of the 19th century (Volz and Kley, 1988; Marenco et al., 1994). For this reason, many studies have been

realised in order to investigate the ozone trends (e.g. Logan, 1994; Ancellet and Beekmann, 1997; Oltmans et al., 1998; Colette and Ancellet, 2005). Ozone trends are better demonstrated in the free troposphere, because there the influence by the local boundary layer is minimized.

High altitude stations are very important in the study of the free troposphere, as they measure the ozone concentration continuously. Also,

these stations are not constrained to function under clear sky conditions and with restrictions of earth's reflectivity or topography, problems that appear in the derivation of tropospheric ozone by satellites (Newchurch et al., 2001) or more generally by remote sensing instruments. Nevertheless, high altitude stations are influenced by thermally induced upslope flows during daytime mainly in summer. The thermal flows are circulations caused by inhomogeneities of surface temperature along the slopes of the mountain terrains (Mendonça, 1969; Vergeiner and Dreiseitl, 1987; Schumann, 1990; Haiden, 2003). They extend to the whole mesoscale with the upslope winds (Vergeiner and Dreiseitl, 1987), the up-valley winds (Rampanelli et al., 2004) and the plain-mountain winds (Bosser and Cotton, 1994). Egger (1981) showed that thermally direct circulations penetrate deeply into the atmosphere near mountainous regions affecting this way its stratification. Also, two dimensional numerical simulations revealed that mountain breezes are more developed and maintained for a longer time as the mountain height is increasing (Lee and Kimura, 2001). Due to their nature, the thermal upslope flows are better developed during the summer period when the solar heating is maximized (Zaveri et al., 1995).

The effects of upslope flows to the high altitude stations were established either by climatological studies or by dedicated campaigns. Baltensperger et al. (1997) performed continuous aerosol measurements at the high alpine site Jungfraujoch (3450 m a.s.l.) and their data have shown that even sites at very high elevation cannot be assumed to be in the free troposphere all the time. At the same site, the observed carbon monoxide mean diurnal variation shows a maximum at late afternoon, that consists a signature of occurrence of thermally induced processes, which are most pronounced in summer during anticyclonic conditions (Forrer et al., 2000). The same diurnal variation in the number concentration of condensation nuclei (diameter > 10 nm) was observed at Mt. Lemmon, Arizona (2790 m a.s.l.), with a strong maximum occurring in the afternoon and minimum in the early morning due to thermal currents (Shaw, 2007). Moreover, the elevated moisture layers in the lower free troposphere over the Alps seemed to be provided by additional water vapour from the daytime thermally driven flow systems (Henne et al., 2005b). Generally, the upslope flow is a mix of free tropospheric and perturbed boundary layer air, the latter containing higher water vapour, aerosols and gaseous anthropogenic and natural emissions (At-

las and Ridley, 1996).

The thermal flows affect also the ozone stratification and its diurnal cycle among the other atmospheric constituents near complex terrains (Couach et al., 2003). The most pronounced characteristic is the opposite diurnal ozone cycle observed at the mountain stations especially during the summer period, with minimum concentrations in the middle of the day and maximum during night (Aneja et al., 1994; Fischer et al., 1998; Bonasoni et al., 2000; Schuepbach et al., 2001; Fischer et al., 2003; Naja et al., 2003; Henne et al., 2008b). At the rural or urban stations the typical ozone daily cycle exhibits a maximum in the middle of the day (e.g. Kleinman et al., 1994; Kalabokas et al., 2000; Millan et al., 2000), which is piloted by the photochemical production, especially under fair weather conditions. This typical cycle is observed also in low altitude mountain locations (Glavas, 1999; Millan et al., 2002; Ribas and Penuelas, 2004), while it seems that the inversed ozone diurnal cycle appears above about 1500 m (e.g. Mt. Abu 1680 m a.s.l. (Naja et al., 2003)). Fischer et al. (2003) presents a comparison of the opposite ozone cycle among five high altitude sites, while it must be noted that its amplitude is less important in comparison with a rural or an urban station. Even so, the existence or not of this inversed ozone cycle does not depend only on the altitude of the site and in some sites is not significant (e.g. Pico mountain, Azores 2225 m a.s.l. Kleissl et al. (2007)). Also, the proximity of high altitude stations to urban centers may prevent the occurrence of the inversed ozone cycle due to photochemical production from ozone precursors during the transport (e.g. Niwot Ridge, Colorado mountains 3050 m a.s.l. Fehsenfeld et al. (1983); Parrish et al. (1990)). While, under strong prevailing synoptic winds, either there is not inversed ozone cycle or it is statistically insignificant (e.g. Mt. Fuji 3776 m a.s.l. Tsutsumi et al. (1994)). Indeed, another condition for the development of thermally upslope flow, except the high insolation, is the prevailing of weak synoptic flux, while both of them are usually satisfied under anticyclonic conditions.

As it was stated, the thermal anabatic flow that carries air from the boundary layer occurs during daytime, for this reason a common method to study ozone trends in the troposphere is the restriction of data to night time in order to achieve free tropospheric measurements. However, this simple filtering method presents some drawbacks. Sometimes, the catabatic flow from the free troposphere transports residual ozone rich air

masses, formed during the daytime, to high elevation locations (Zaveri et al., 1995). For example, at the Mt Kenya (3678 m a.s.l.), residual layers are measured during 24% of all nights (Henne et al., 2008a). In the case of the Alps, the night time measurements are strongly influenced by the wind direction, as an increase of ozone was observed during southerly advection due to enhanced pollutant levels from the residual layer of the Po Basin (Furger et al., 2000; Prevot et al., 2000a; Steinbacher et al., 2004). Also, Hahn et al. (1992) reported that free tropospheric air could usually be sampled not only through the night, but also for about 2 hours after the morning wind shift at the Mauna Loa observatory (3.4 km a.s.l.). Upon the whole, a discrimination between free tropospheric and boundary layer influenced periods at a mountain observatory cannot be based only on the restriction to a certain period of the day or on the diurnal variation of a tracer, except may be for isolated mountain stations like Mauna Loa (Lugauer et al., 1998). Therefore, sophisticated filters are needed for the discrimination of free tropospheric measurements at high altitude stations that conflate meteorological or chemical parameters or even combinations of them, (see for example Zanis et al. (2007)). The availability or not (at least for the old ozone measurements) of such filters to high altitude stations makes the impact of thermally anabatic flows to these stations an important theme for investigation, because the above indicated studies depict clearly the influence of thermally driven upslope flows to high altitude sites, which also entails modification of ozone measurements registered there.

The Pic du Midi (PDM) observatory is a high altitude station (2875 m a.s.l.), for which there are ozone data (with gaps) from the second half of nineteenth century (Marenco et al., 1994). The influence of the local boundary layer on the measurements of ozone and carbon monoxide (CO) was depicted for this station by Marenco (1986). He reported an opposite daily ozone cycle mostly during the summer season, accompanied by a CO maximum around noon. Although, he hypothesized that the air measured in the course of the day at the observatory was a mixture of free atmosphere and air rising from the boundary layer, he disposed only the PDM measurements, so he was not able to demonstrate it. The existence of the oldest known ozone data sets in high altitude at the PDM makes logical the question of understanding to what extent PDM probes the free troposphere and finally that was the spunk for the Pic 2005 campaign. The scope of this article is to explain

the opposite diurnal ozone cycle at PDM and to estimate the influence (in terms of mixing) of the lower atmosphere on the measurements of PDM by examining in details a case study. Firstly, there will be a short description of the Pic 2005 campaign, followed by the meteorological situation and the development of the anabatic flow. Next, the ozone observations of the case study will be presented and analysed. Then, the chosen case will be explained by using a chemical-Lagrangian box model of the anabatic flow and the article will be completed with the conclusions.

4.4.3 The June 17 case study

4.4.3.1 The Pic 2005 campaign

The Pic 2005 campaign and its rationale are presented in details by Gheusi et al. (2010). The PDM observatory is located in the northern side of Pyrenean Mountains at south-western France (Figure 4.15). The Pyrenean Mountains extend approximately zonally over 400 km from the Atlantic to the Mediterranean, between $42^{\circ}N$ and $43^{\circ}N$, and form a natural frontier between Spain and France. The region around PDM is mainly rural, little industrialized and with low population density. The PDM observatory belongs to PAES (French acronym for atmospheric pollution at synoptic scale) national network, which is devoted to photo-oxidant pollution at synoptic scale (Chevalier et al., 2007).

The Pic 2005 field campaign took place in June and July 2005 in the area around PDM. The aims of the campaign, which will be emphasized in this study, were the research of chemical and dynamical processes that account for the ozone variability near PDM and the better understanding of the influence of vertical exchanges between the boundary layer and the free troposphere. The two main sites of the Pic 2005 campaign were the PDM observatory and the Atmospheric Research Center of Lannemezan (CRA), a piedmont site on a plateau (600 m a.s.l.) 28 km north-east of PDM, expected to be representative of the low-level atmosphere over the French plain to the foot of the Pyrenees (Figure 4.15). The plateau of Lannemezan is influenced by local thermal breezes due to vicinity to the Pyrenean Mountains, which denotes the dominance of a south flux during night replaced by a northern wind during the day (Noilhan et al., 1982).

At both sites, in situ measurements of ozone, carbon monoxide and typical meteorological pa-

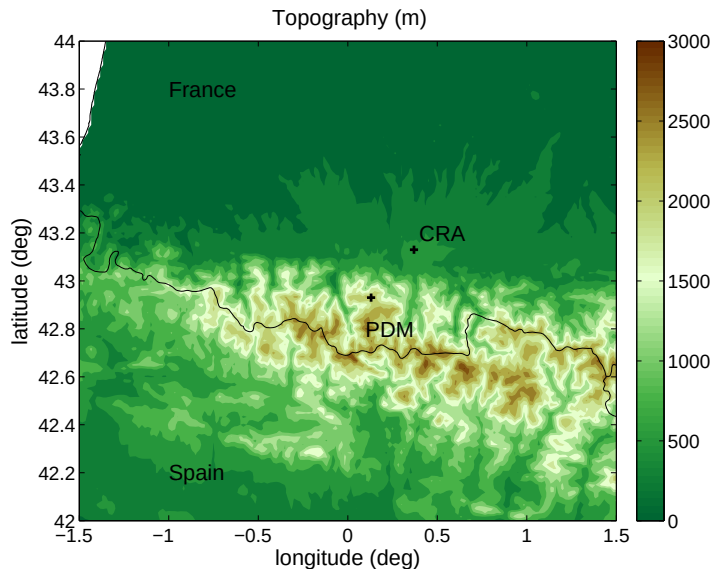


FIG. 4.15 – Topography (in meters) around the PDM and the CRA sites.

rameters were registered. Also, at CRA were placed 2 radars and 2 lidars during the campaign. The vertical profiles of the wind were provided by the UHF (1238 MHz) mobile radar (Jacoby-Koaly et al., 2002) (after 23 June) in the lower atmosphere and by the VHF radar (45 MHz) (Campistron et al., 1999) in the free atmosphere. The two lidars measured the ozone and aerosols vertical distributions. The ULCO angular mobile lidar (Delbarre et al., 2005) scanned mostly the boundary layer, while the lidar ALTO (Ancellet and Ravetta, 1998) mainly the lower free troposphere.

The lidar ALTO (Airborne Lidar for Tropospheric Ozone) is the main remote sensing instrument of this study. ALTO uses a Nd :YAG laser in combination with a Raman cell to generate three wavelengths that are transmitted simultaneously to the atmosphere (Ancellet and Ravetta, 2003). It uses the Differential Absorption Lidar (DIAL) technique for the calculation of ozone at two separate wavelength pairs : 266-289 and 289-316 nm. The first pair is very well suited for measurements at short distances (< 1.5 km), while the second pair is used for measurements up to 4-5 km during the day. Even though the transmitted laser beams are coaxial with the receiver telescope axis, differences in the divergence of the three laser beams do not allow reliable measurements below a range of 500 m. The temporal resolution during this study is usually 15 min and the ozone concentration is calculated with an accuracy of 10% (Ancellet and Ravetta, 2005). This lidar not only computes ozone

vertical profiles, but also the aerosol extinction at 316 nm, as the absorption of the ozone can be neglected at this wavelength (Ravetta et al., 2007). The aerosol vertical profile is studied using the scattering ratio, which is the ratio of total backscattering (by molecules and by aerosols) to molecular backscattering. So, the scattering ratio is always larger than 1, with 1 to denote the absence of aerosols in the atmosphere.

During the campaign, six intensive observation periods (IOP) have been organised on June 17, 19, 23, 27 and July 2, 3. Nevertheless, in the next of the article only the case of June 17 will be considered. The reasons for this choice are the good development of the thermal upslope flow and the existence of an obvious inversed ozone cycle at PDM during this day, as it will be demonstrated in the following sections.

4.4.3.2 Thermal anabatic flow development

During 17 June, anticyclonic conditions were prevailing on the area of the campaign, which was embedded in a ridge, as it can be observed from the weather map of ECMWF at 700 hPa (Figure 4.16a). Anticyclonic conditions favour the development of mountain breezes, as it was already mentioned. Also, the synoptic flux was weak due to absence of pressure gradient near the area of the campaign, which constitutes a prerequisite for

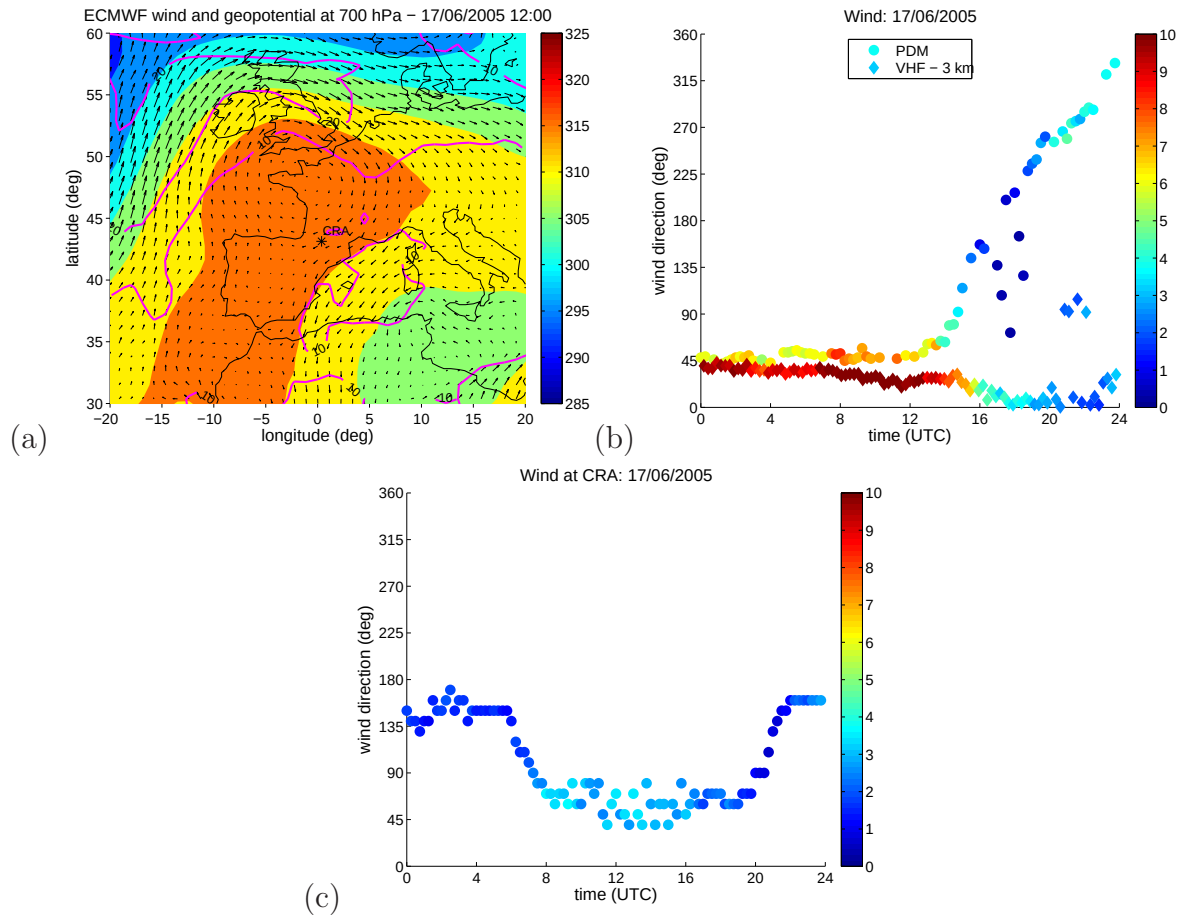


FIG. 4.16 – (a) The ECMWF weather map for 17/6/2005 at 700 hPa geopotential height (colourscale in dam) and wind vectors whose isolines (in m/s) are plotted as thin magenta lines. The location of CRA is plotted with a star. (b) The wind direction and speed (colourscale in m/s) at PDM (circles) and from the radar VHF at 3 km a.s.l. (diamonds) located at CRA during the same day. (c) The same as (b), but for CRA.

the good development of thermal flows and subsequently facilitates their observation. Figure 4.16a shows that the flux was north-easterly at the region of the campaign. This observation was confirmed by the instruments at both sites (Figure 4.16b). More precisely, at CRA the VHF radar at 3 km a.s.l. (diamonds in figure 4.16b) shows that the flux was north-easterly up to 15 UTC and then turned mostly to north. Similarly, at PDM (circles in figure 4.16b) the wind direction was north-easterly up to the same time and then began to turn gradually to north also, but clockwise. This variation in the wind direction between the two sites after 15 UTC denotes the influence of the PDM by the mountain breeze, due to weak synoptic flux, as then the wind speed dropped to 2 m/s or less.

By reminding that the location of CRA is north-easterly of PDM (Figure 4.15), one expect that the air masses sampled above CRA should have also been sampled at PDM at least up to 14-15 UTC. The distance of 28 km between the two sites can be covered in about 1 hour with the wind speed of 8 m/s measured at CRA by the radar (colourscale of figure 4.16b). This remark will be useful in the next section, when the ozone measurements at PDM will be compared with the respective measurements of the ALTO lidar.

The establishment of thermally induced upslope flow in the campaign region for this day can be verified in figure 4.16c, which represents the wind direction and speed (colourscale in m/s) measured at CRA. It can be clearly observed the

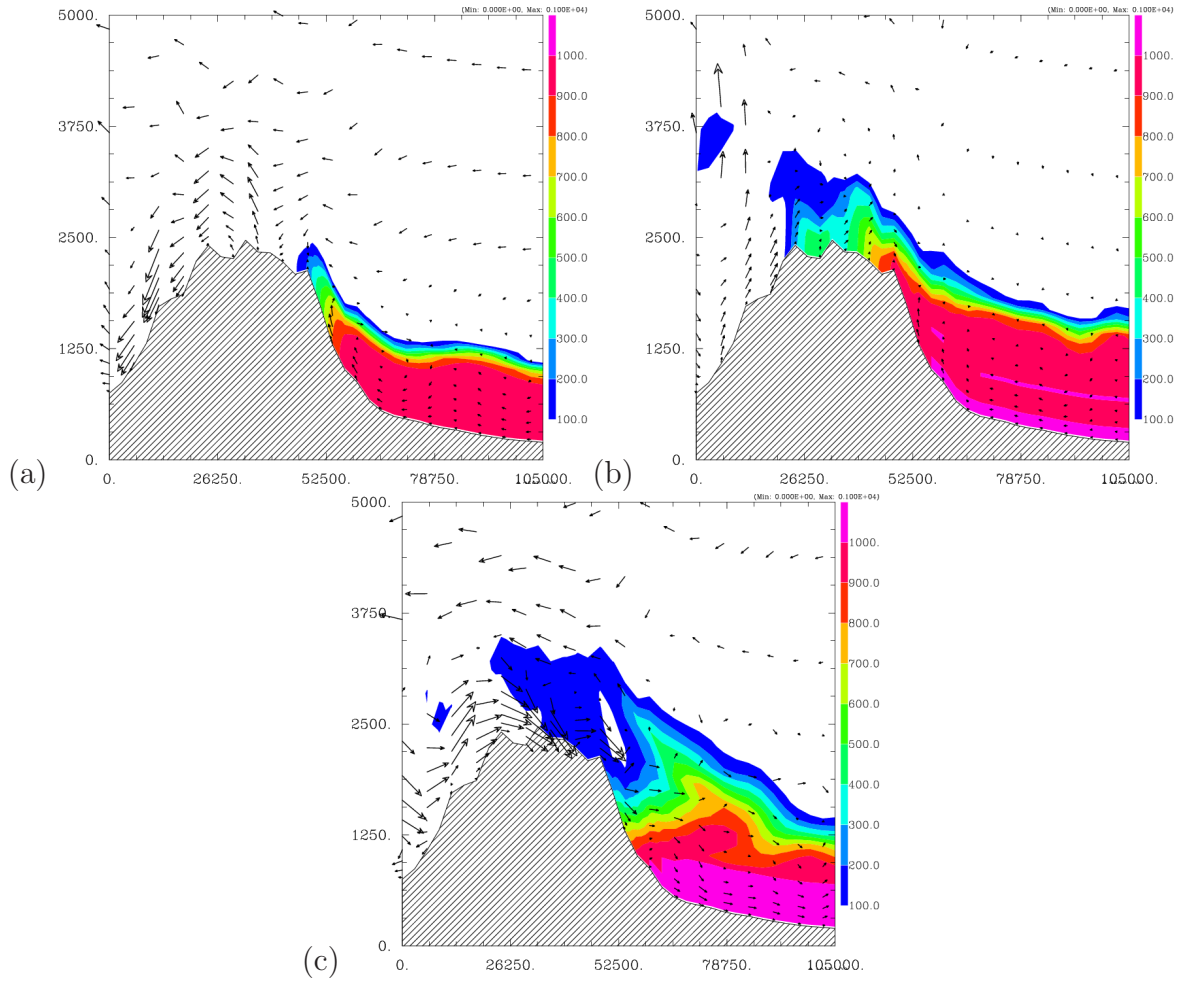


FIG. 4.17 – Vertical south-north profile of the French PBL tracer from MesoNH model the 17/6/2005 at (a) 11 UTC, (b) 17 UTC and (c) 21 UTC.

change in the wind direction from south-east during the night to north-east during the day. This indicates the existence of a plain-mountain wind system during day bringing air from the plain to the mountain, replaced by a mountain-plain system the night, with the reverse transport of air masses. Also, it should be noticed that the change of the wind direction at CRA does not commence exactly after the sunrise (about 5 UTC), but 1-2 hours later indicating a time lag that allows to the low troposphere to be heated. However, this remark applies mostly for the plain-mountain winds, as normally the upslope and up-valley winds begin sooner due to their smaller scale nature (Vergeiner and Dreiseitl, 1987). By reminding that the sunset occurs about 20 UTC, follows that the transitional periods at CRA between the two wind regimes hold almost 2 hours for both after sunrise (6-8 UTC)

and sunset (20-22 UTC).

The evolution of the plain-mountain system can be also observed at figure 4.17, which depicts the breeze evolution using a tracer of the French Planetary Boundary Layer (PBL) simulated by the mesoscale non-hydrostatic model MesoNH (CNRS, 2009). The horizontal resolution of the simulation is 3 km, while the vertical resolution is stretched from 40 m near the ground to 500 m at about 26 km, with a terrain-following grid. The time resolution is one hour, while more information about the simulation can be found in Chevalier (2007); Gheusi et al. (2010). The tracer of the French PBL is forced to take the value of 1000 inside the PBL at every time step, by assuming as PBL the first 500 m from the ground and without surmounting 1500 m, while outside the PBL initially is zero. Figure 4.17 presents the south-north vertical pro-

file of the tracer at three times of 17 July (11, 17 and 21 UTC), indicating respectively the arrival of the upslope breeze at PDM, the maximum of the phenomenon and the beginning of the catabatic flow. The Pic du Midi is the first peak north of the main divide, while the wind vectors are also presented. From figure 4.17a, it can be noticed that the upslope flow arrives for the first time at PDM 5-6 hours after the sunrise (at 10 UTC the upslope flow has not reached yet the summit). Also, de Wekker et al. (1998) find duration of more than 4 hours for the upslope thermal flow to arrive at the summit with their numerical simulations for idealised topographies. While in the idealised numerical simulations of Kimura and Kuwagata (1993), the temporal interval for the upslope flow to attain the mountain summit from the plain was 3 hours. It must be underlined that this time interval depends on the meteorological conditions of the day and certainly on the geometrical characteristic of the complex terrain, while it refers to the plain-mountain circulation and not to the smaller scale upslope or up-valley flows. Indeed, Demko et al. (2009) mention for a small mountain (diameter 30 km and altitude 2 km) a typical time interval of 1 hour, which can be extended to 5 hours according to the meteorological conditions. When the maximum of the anabatic flow occurs at about 17 UTC (Figure 4.17b), it can be observed that the majority of the air masses being at PDM come from the French PBL, thus indicating the strong influence of the plain air to the measurements at the summit. While, even after the sunset at 21 UTC (Figure 4.17c) when the opposite process of catabatic flow has begun, someone can observe that PDM is not completely outside the influence of boundary layer air masses. Actually, these were injected during the day above the mountains creating residuals, which come down to the observatory with the catabatic flow after sunset and thus affecting the night time measurements, in accordance with the results of Zaveri et al. (1995).

From the results presented, it becomes obvious that the PDM station is influenced to some extent by air masses from the boundary layer, at least during the day, due to the development of the thermally driven upslope flow. The next step is to find out the effect of this flow to the ozone measurements at PDM, while it should be kept in mind that the plain-mountain flow attains the PDM summit 5 to 6 hours after the sunrise for this day and that it should be a connection of the air masses detected by ALTO and PDM at least up to 14-15 UTC.

4.4.4 Ozone observations

Figure 4.18a presents a synthetic image of the ozone measurements at the region up to 3.5 km during this day. In this figure, the baseline represents the ozone in situ measurements at CRA, above are the results from the ULCO lidar (0.6-1.0 km) and then the measurements of the ALTO (1.3-3.5 km). At the altitude of 2.7 km the ALTO measurements are interrupted and the ozone measurements at PDM are plotted for comparison with the lidar. The magenta diamonds signalize the top of the aerosol layer (indicative of the PBL, it will be explained later). This figure shows that from the ground up to the top of the aerosol layer (around 1.5 km) the ozone concentration is about 40-45 ppb, while above the top of the aerosol layer it drops to 20-30 ppb. In addition, two ozone layers can be seen above 3 km (6-7 and 10-14 UTC), which are linked to long range transport as it was demonstrated by Gheusi et al. (2010). Also, except the low concentration of ozone for this day, it should be noticed the absence of aerosols at least above 2 km, as the scattering ratio of ALTO is close to 1 there (Figure 4.18b).

From figure 4.18a it can be seen a significant difference between the ozone measurements at PDM and ALTO at the same altitude of about 10 ppb, while also PDM measurements present a minimum about 12 UTC. These two remarks become more obvious from figure 4.19a, which presents the ozone measurements at PDM (red line) and the ALTO measurements (green diamonds) at 2.9 km a.s.l. above CRA (28 km away from PDM at the same altitude). Indeed, figure 4.19a shows that the ozone measurements at PDM present a minimum around noon in accordance with Marengo (1986) and the majority of high altitude stations : Mt. Mitchell, USA 2006 m a.s.l. (Aneja et al., 1994), Mauna Loa, Hawaii 3400 m a.s.l. (Oltmans and Levy II, 1994), Izana, Canary Islands 2370 m a.s.l. (Fischer et al., 1998), Jungfraujoch, Switzerland 3580 m a.s.l. (Schuepbach et al., 2001), Mt. Cimone, Italy 2165 m a.s.l. (Bonasoni et al., 2000), Mt. Abu, India 1680 m a.s.l. (Naja et al., 2003), Mt. Kenya, Africa 3678 m a.s.l. (Henne et al., 2008b). By taking the temporal intervals 8-18 UTC and 22-5 UTC as representative of the day time and the night time measurements (sunrise about 5 UTC and sunset about 20 UTC), the difference between day time and night time ozone measurements at PDM for June 17 is 4 ppb (Table 4.6). At the same time the ALTO ozone measurements at 2.9 km a.s.l. above CRA are lower than PDM, there

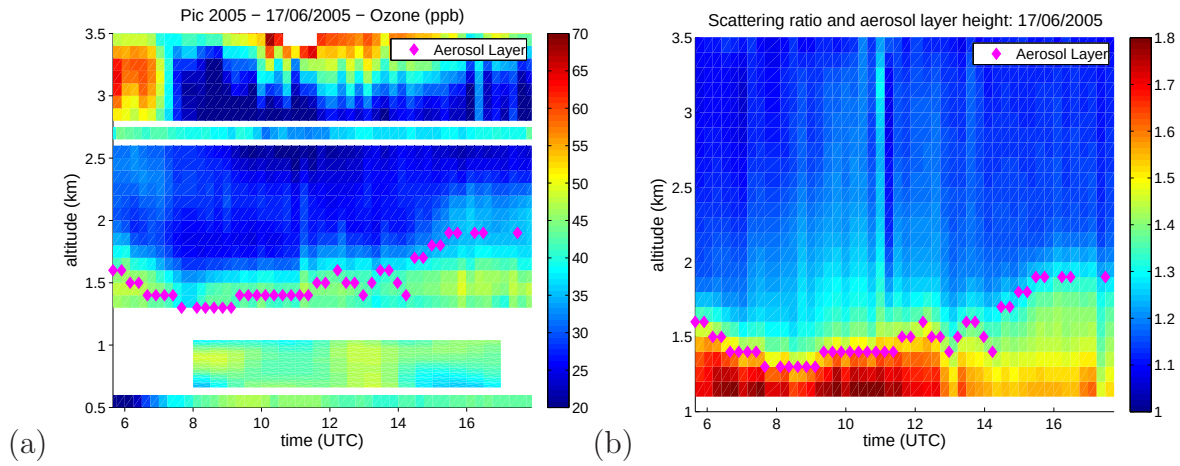


FIG. 4.18 – (a) Ozone mixing ratio in ppb measured at CRA from lidars ULCO (0.6-1.0 km) and ALTO (1.3-3.5 km) during 17/6/2005. The baseline presents the ozone in situ at CRA, while at the altitude of 2.7 km there are the corresponding measurements at PDM, for comparison with the of ALTO. The magenta diamonds indicate the top of the aerosol layer (indicative of the PBL height). (b) Aerosols scattering ratio at 316 nm and the top of the aerosol layer (magenta diamonds) by the lidar ALTO the same day.

Period	PDM			CRA			ALTO	
	night	day	all	night	day	all	2.9 km	1.3 km
June 17	41 ± 2	37 ± 3	40 ± 4	27 ± 8	43 ± 2	37 ± 10	24 ± 6	42 ± 2
Pic 2005	55 ± 10	50 ± 9	53 ± 10	36 ± 9	47 ± 12	42 ± 10		

TAB. 4.6 – Mean values of ozone (ppb) with standard deviations at PDM and CRA, during night (22 - 5 UTC), day time (8 - 18 UTC) and all day, with comparison with the ALTO measurements during day time at 2.9 km and 1.3 km for June 17 and all the period of the Pic 2005 campaign. For ALTO measurements taking into account all the available measurements for June 17 from 5.6 UTC, the result stays unchanged at 1.3 km, while at 2.9 km it becomes 28 ± 11 .

is a mean difference of about 10 ppb (Table 4.6), except for early morning (around 6 UTC). The lidar at this altitude measures the free troposphere, as it will be justified later in this section. By taking into account the result of figure 4.16b that the wind direction is almost the same at this altitude for the two sites, this means that the air masses detected by ALTO should have been also sampled at PDM at least up to 14 UTC. From figures 4.18a and 4.19a becomes obvious that the ozone concentrations at PDM and above CRA do not coincide even with a shift of 1-2 hours in the time series. Of course, there is a distance of 28 km between the two sites, but nevertheless a mean ozone difference of 10 ppb is high enough to be produced by photochemistry, because as it is obvious

from figure 4.18a, this day can be characterized as clean. This remark is also strengthened by the low ozone concentrations at regional scale (see figure 4 of Gheusi et al. (2010)). So, this suggests that PDM does not measure directly the free troposphere and indicates that the thermal anabatic flow influences the ozone measurements at PDM. As the thermal flow comes from the plain, the source area around CRA will be examined in details.

The site of CRA is thought to be representative of the whole French plain close to the PDM area. CRA is a typical rural site as appears from the comparison of the mean ozone concentration of 42 ppb during Pic 2005 (Table 4.6) and other worldwide rural sites during the summer season (Oltmans and Levy II, 1994; Scheel et al., 1997).

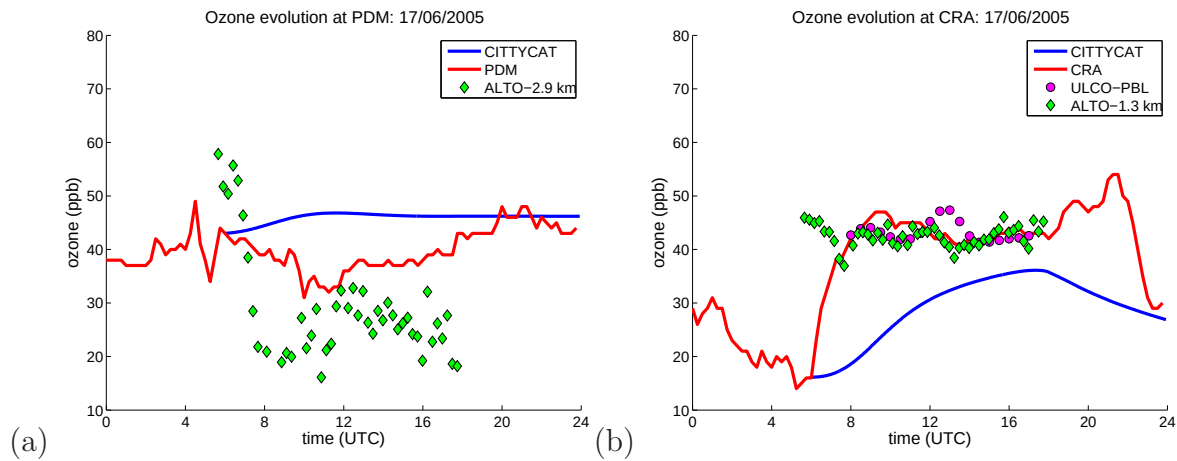


FIG. 4.19 – (a) Ozone comparison on June 17 among in situ measurements at PDM (red line), the simulations of CITTYPAT model at PDM (blue line) and ALTO measurements above CRA at 2.9 km (green diamonds). (b) Same as figure (a) but for CRA. The magenta circles present the ULCO mean measurements within the PBL (0.6-1.0 km), while the ALTO measurements are now at 1.3 km.

The surface ozone measurements at CRA (Figure 4.19b, red line) during June 17 present a typical diurnal cycle, with maximum during the day and mean daytime ozone concentration about 16 ppb higher than night (Table 4.6). Comparison of the ozone measurements between the two stations reveals that during June 17 the ozone concentration at CRA is more elevated than PDM for day time observations about 6 ppb, while during night time the situation is inverted (Table 4.6, Figure 4.19). On the other hand, comparison of all daytime measurements during the whole campaign between the two stations indicates that at CRA the ozone mean concentration is lower than PDM. This is not surprising as climatologically, the ozone vertical profile increases with altitude (Ribas and Penuelas, 2006; Chevalier et al., 2007), which in turn provides the preponderant explication of the inversed ozone cycle. Air poor in ozone from the adjacent boundary layer is transported vertically via the thermally driven anabatic flow to the high altitude stations, while during the transport it mixes with the free troposphere (Atlas and Ridley, 1996; Fischer et al., 2003). However to our best knowledge, this explication has been established only with climatologic studies, as them presented to introduction, and not with case studies. From figure 4.19b, someone can observe also the coincidence between the ALTO measurements at 1.3 km and ULCO mean measurements within the PBL (0.6-1.0 km) with the ozone surface measurements after 8 UTC.

The difference of about 6 ppb between ULCO and the other instruments around 12.30 UTC is within their accuracy, so it is not important. This coincidence signifies the good mixing within the boundary layer, which in turn indicates that it should have been developed at least up to this altitude.

The height of the planetary boundary layer at CRA is important to be examined for two reasons. Firstly, it affects the ozone concentration in the boundary layer, since it determines the effective volume in which ozone and its precursors are dispersed and designates the deposition velocity (Beyrich et al., 1996; Athanassiadis et al., 2002). Also, it is important to find out if the PBL height surpasses the altitude of the PDM during the day, something that will mean the directly influence of the local boundary layer to this high altitude station. This hypothesis is not astonishing, because as already observed over the Alps the summer aerosol layer attains a near uniform height up to 4.2 km a.s.l. by early afternoon, thus contaminating with local pollutants most of the summits (Nyeki et al., 2000; de Wekker et al., 2004). While, in the case of Mt. Washington (1910 m a.s.l.), which usually experiences a reversed diurnal ozone cycle, a secondary afternoon ozone peak is observed when the PBL reaches the summit (Fischer et al., 2004). de Wekker et al. (2004) have demonstrated that the aerosol layer (AL) height, usually detected by lidar systems, does not coincide with the convective boundary layer (CBL) above complex terrain,

as there is a considerable difference between the AL and the CBL heights caused by mixing and transport processes between the CBL and the free troposphere. Nevertheless, the AL height can be used as an upper limit of the PBL height. In the case of CRA, the site is located at the plain near to the Pyrenean Mountains, so the AL should coincide with the PBL height. Nevertheless, in order to avoid the misclassification of the PBL height from ALTO, afterwards only the expression aerosol layer will be mentioned. For the determination of the AL height, the inflection point method (Menut et al., 1999) is used and more exactly the minimum of the first derivative by applying it to the scattering ratio and not to the lidar range squared corrected signal. It was found that they are not important differences between the results of the two data sets. This is presumable as the scattering ratio is a product of the initial signal, which clearly depicts the aerosol load in the atmosphere, which in turn is the determining factor for the detection of the boundary layer height with lidar (Seibert et al., 2000). Except the scattering ratio for 17 June at figure 4.18b is also presented the height estimation of the AL drawn with magenta diamonds, where it is evident that the aerosol layer is not developed beyond 2 km a.s.l. This is in accordance with the findings of Dubosclard et al. (1983), who reported PBL heights up to 1.8 km a.s.l. for afternoon measurements at CRA during June by means of radiosondes. The morning hours up to 8 UTC the algorithm detects mostly the residual layer and hence its height is decreasing. This is in accordance with the discrepancy between the ALTO at 1.3 km and the CRA surface ozone measurements before 8 UTC seen in figures 4.18a and 4.19b. In contrast with Alps, at CRA the boundary layer does not develop above the altitude of PDM and thus does not influence directly the measurements at the observatory. This happens because PDM is high enough to avoid a direct influence as is the case for Mt. Washington and in the same time it is situated at the edge of Pyreneans over a plain and not in valleys, as is the case in the abovementioned studies of the Alps, where the radiative heating of the atmosphere is more efficient due to closed air volume of the valleys.

From the above results becomes clear that PDM presents an inversed ozone diurnal cycle during this day and that does not sample directly the free atmosphere during daytime, while in the same time is not placed in the local boundary layer. These remarks with the results of the mesoscale model of the previous section indicate that there

is mixing of the boundary layer air masses with them of the free troposphere. This will be studied afterwards by using a box chemical model.

4.4.5 Box modelling of the inverse cycle

4.4.5.1 Model description

In order to examine the role of the photochemistry in the modulation of the opposite diurnal cycle the Lagrangian photochemical trajectory model CITTYCAT (Wild et al., 1996) is used. This model is considered as an isolated air parcel that runs along trajectories already calculated, while it can be also used in the stationary mode. It contains a detailed chemical scheme including hydrogen, oxygen, nitrogen and methane chemistry, while in total 88 chemical species are treated. At each 5 min timestep the chemical composition is updated considering the following processes : photochemistry, surface emissions, deposition and mixing with the background atmosphere (Evans et al., 2000). Also, a simple parameterization for the diurnal variation of the boundary layer is included. The ozone's estimations of the model have been validated against observations from previous campaigns (Evans et al., 2000; Real et al., 2007). The CITTYCAT model was initialised with the ozone, carbon monoxide, temperature and water vapour mixing ratio in situ measurements.

For the chemical initialisation of the model is used mostly the chemistry-transport model CHIMERE. CHIMERE calculates given the emissions, meteorological variables and lateral boundary conditions, the concentrations of 80 gaseous species using a chemical mechanism that describes more than 300 reactions (Vautard et al., 2001). The emissions are taken from the EMEP data base for 1998, the meteorological fields are computed by MM5 model, while the boundary conditions are provided by the monthly climatological data of LMDz-INCA global chemistry-transport model. The model was validated for the area of Paris (Vautard et al., 2001) and that of Western Europe (Schmidt et al., 2001), where was found a root mean square error of about 10 ppb. In the present article, CHIMERE uses 12 vertical layers up to 500 hPa, described in hybrid sigma-p coordinates, with the majority of them being in the boundary layer. The simulation holds continuously between 11 June and 5 July, while it covers a domain larger than France with 101x111 horizontal

grid cells and resolution 0.15° in longitude and 0.1° in latitude (approximately 15 km). The results of the CHIMERE model are used in order to initialise the concentrations of : methane, nitrogen oxides (NO_2 and NO), nitric acid, hydrogen peroxide, PAN, ethane, butane, ethene, propene, isoprene, formaldehyde and acetaldehyde. The hydroxyl, propane, ethanol and acetone were initialised by their mean concentrations taken from the simulations of chemical-transport model MOZART (Brasseur et al., 1998) during June and July of 2001 for the region of the study. For the rest of the VOC that were initialised, values from the bibliography were used : benzene and toluene from Parra et al. (2006), hexane, acetylene and butene from Derwent et al. (2000) and finally pentane from Guo et al. (2004). All the other 63 chemical species were initialised to zero.

CITYCAT may include mixing with the background tropospheric air. This is realized by considering dilution with constant background concentrations for the ozone and the species initialised by the CHIMERE model, except from methane, butane and isoprene. These background concentrations were approximated with values at the PDM level, which were between the results of the MOZART model and the mean values of CHIMERE simulations for the total duration of the campaign. The dilution is modelled by exponential relaxation to background concentrations, where its intensity is controlled by a mixing time constant (τ_{mix}) :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{mix} = \frac{C_{back} - C}{\tau_{mix}} \quad (4.1)$$

where C is the concentration and C_{back} is the background concentration of the atmosphere.

4.4.5.2 The role of photochemistry

Firstly, the role of photochemistry is examined without mixing with the background atmosphere. Figure 4.19a presents also the results of the CITYCAT model for June 17 June at PDM (blue line). It should be noted that deposition is not included for this simulation, but it is not an important factor during the day. Also, the emissions are not activated. It is obvious that the photochemistry can not be presumed responsible for the opposite diurnal cycle, as there is a net ozone production. Tests were realised in order to check the robustness of this result, by doubling or reducing in the half all the concentrations of the species that are not measured. The net ozone production

remains by changing the amplitude of the ozone cycle. The simulation starts at 6 UTC but this parameter does not alter the results. The period of ozone production begins around 5 UTC and ends around 12 UTC, followed by an inappreciable reduction. The daily average net ozone production rate is 0.2 ppb/h, in accordance with previous studies at high altitude sites. At Mt. Cimone (2165 m a.s.l.), which also presents an inverse diurnal ozone cycle, Fischer et al. (2003) found a positive net ozone production of 0.2-0.3 ppb/h during June, which is tantamount with our results. At Jungfraujoch, which is influenced by slope winds, Zanis et al. (2000b) calculated a net ozone production of 0.27 ppb/h from their model and 0.13 ppb/h from their observations during spring. On the contrary, at Mauna Loa during late spring, Ridley et al. (1992) reported a small ozone loss of 0.47 ppb/d, which nevertheless it was not capable to explain the observed opposite cycle of few ppb. Furthermore, Henne et al. (2005a) reported a net ozone production of 4.33 ppb/d by using a Lagrangian box model for the estimation of the ozone chemistry of the lower free troposphere in the Alps. Their result is comparable with our build up of 3.2 ppb per day.

It is clear that photochemistry cannot account for the ozone minimum about noon, contrary it produces ozone. The only explication that rests is the vertical transport of poorer in ozone air masses from the adjacent areas. For this reason it is important to examine the photochemical cycle at CRA, which serves as a source via the thermal upslope flow.

As for PDM, the CITYCAT model is used in the stationary mode, but now with the surface emissions and the deposition activated. The amplitude of ozone diurnal cycle observed at figure 4.19b is reproduced by the model for June 17 (blue line). The ozone production at CRA begins around 7 UTC and there is a net average daily ozone production of 0.7 ppb/h. The diminution of ozone after 17 UTC comprises the result of deposition due to collapsing of the boundary layer. The discrepancy between the model and the measurements is due to the influence of the transport processes in the boundary layer, which is more intense during the morning hours when the vertical mixing process is the sole mechanism for increasing the ground level ozone concentration (Neu et al., 1994; Zhang and Rao, 1999). Indeed, the abrupt increase of ozone from 6 UTC to 8 UTC is due to vertical mixing of the residual ozone layer of 45 ppb sampled by ALTO (see also figure 4.18a up to 1.8 km

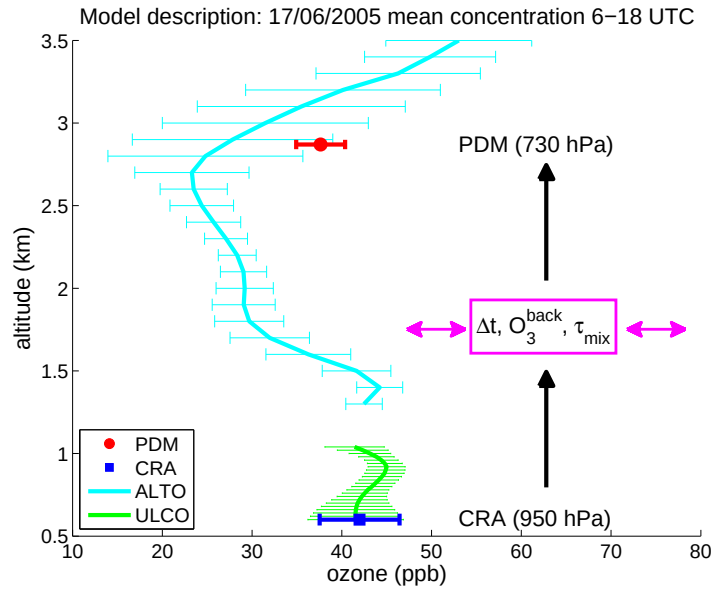


FIG. 4.20 – Idealised model of the thermally driven anabatic flow. The model box moves from CRA (950 hPa) to PDM (730 hPa) with variable trajectory duration (Δt). In the case of mixing with the background atmosphere, two other important parameters are the ozone of the background atmosphere (O_3^{back}) and the time constant (τ_{mix}) for the mixing (see equation 4.1). The mean ozone concentrations between 6 and 18 UTC of PDM (red), CRA (blue), ALTO (cyan) and ULCO (green) with their standard deviations are also displayed in order to better explain the choices for the ozone background concentration.

for this period) with the surface ozone, as at this time the photochemistry is not well activated yet and anyway it cannot produce such an increment of 25 ppb in a rural environment during a clean day. After 8 UTC, as stated also in the previous section, the ALTO measurements at 1.3 km and the ULCO mean measurements in the PBL coincide with the surface ozone, thus indicating the good mixing that prevails within the boundary layer. This concurrence between the ground and the lidars measurements reflects the significant role of transport in the determination of the ozone diurnal cycle at CRA, which is at least equal to this of photochemistry. The determinant role of transport is also confirmed by realised sensitivity tests in the time initialization, which indicated that independently of the initial time photochemistry produces ozone during the day, so for the explication of the diurnal cycle at CRA remains the transport's impact.

4.4.5.3 Lagrangian box modelling of upslope flow

After excluding the possibility of the creation of the opposite diurnal cycle by photochemistry, the next step is the development of a model, which simulates the vertical transport of ozone from the CRA at PDM, in order to reproduce the mechanism of thermally driven vertical transport and to quantify the export percentage of the boundary layer air to the summit. The model CITYCAT is used with idealised vertical trajectories between 950 hPa and 730 hPa that were the mean pressure levels of CRA and PDM, respectively, during the campaign (Figure 4.20). The water vapour mixing ratio is held constant at the value of CRA during the idealized trajectories, while the temperature evolution between the 950 hPa level and the 730 hPa level is adiabatic. The different trajectories get off the ground every hour between 5 and 20 UTC and their duration holds between 1.5 hour and 10 hours with a time step of half an hour for trajectory duration up to 4 hours and afterwards a time

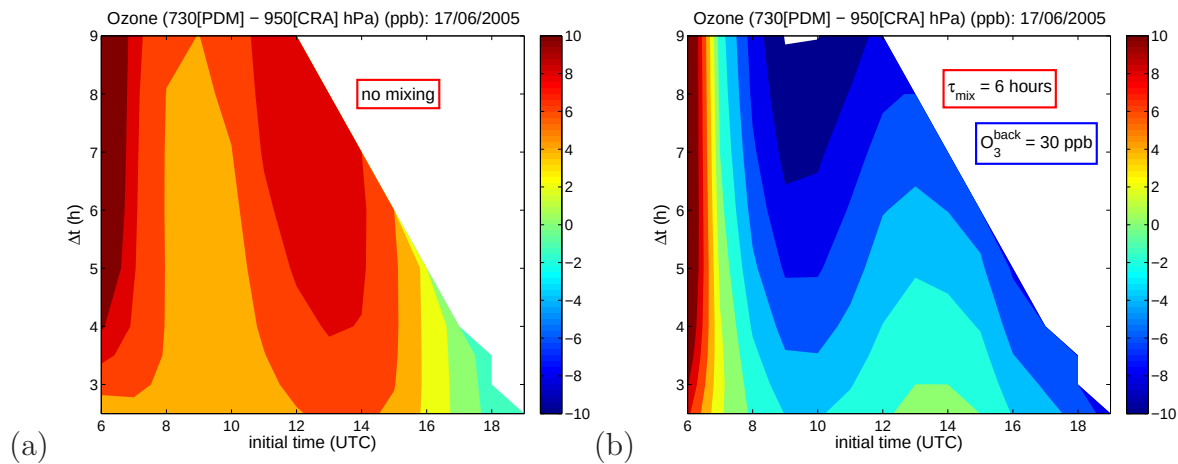


FIG. 4.21 – Ozone difference between 730 hPa (PDM) and 950 hPa (CRA) for different initial times and duration of trajectories at 17/6/2005 between (a) when only photochemistry is taken into account without mixing with the background atmosphere and (b) when the time constant for the mixing with the background atmosphere is 6 hours and the background ozone is 30 ppb.

step of one hour.

For the majority of initial times and durations of the trajectories there is ozone production as can be seen in figure 4.21a, which presents the ozone difference between the level of 730 hPa (representing PDM) and 950 hPa (representing CRA). Slight ozone destruction of about 2 ppb is noticed only after 17 UTC. By reminding that the ozone concentration during the day at CRA is greater than PDM about 2 ppb (Table 4.6, Figures 4.19 and 4.20), this leads to the conclusion that is not possible to reconstruct the ozone cycle at PDM only by taken into account the photochemistry, as it produces ozone. While, the ozone destruction after 17 UTC comes too late for the explication of the inverse ozone cycle at PDM. In order to check the impact of water saturation, which may be performed during the ascent, a test was realised by diminishing the water vapour ratio to half of its measured value. The results (not shown) display a slight modification, which is less than 3 ppb and mostly it increases ozone, while the regime of ozone production does not change. This modification is greater than the ozone change calculated by the photochemistry model for mountain venting of Henne et al. (2005a), which was less than 1 ppb/d for a variation by $\pm 50\%$ of the relative humidity. Also, it should be noticed that the final potential temperature at 730 hPa was in all cases at least 5 K lower than the corresponding temperature measured at PDM, thus meaning that the model underes-

timates the impact of temperature during the idealized upslope transport. Therefore, a simple transport of an air mass from the plain to the summit by taking into account the photochemistry cannot explain the ozone cycle at PDM for this day and the interaction with the background poorer in ozone atmosphere has to be included in the model. Although, it can be noticed that an ozone chemical production of 4-8 ppb during the ascent (Figure 4.21a) is compatible with the mean daytime difference of 3 ppb between PDM and CRA during the campaign (Table 4.6).

Figure 4.21b presents the ozone difference between the two levels, but now with the mixing activated. The background ozone for this simulation is 30 ppb, taken from the ALTO measurements in the free troposphere (Figure 4.20 and Table 4.6), while the mixing constant is 6 hours (these choices will be justified later). It can be seen that ozone diminishes at the level of 730 hPa in comparison with the level of 950 hPa after 7 UTC (initial time) for all trajectory durations. Thus, by taking into account the mixing with lower ozone from the background it is possible to attain a reduced ozone level at PDM. In order to better explain the factors that contribute to the ozone reduction during the vertical transport, figure 4.22 presents the model results for duration of 5 hours (green squares) and the results in the case of taking into account only the dilution with the background atmosphere, without photochemistry (cyan circles). At the beg-

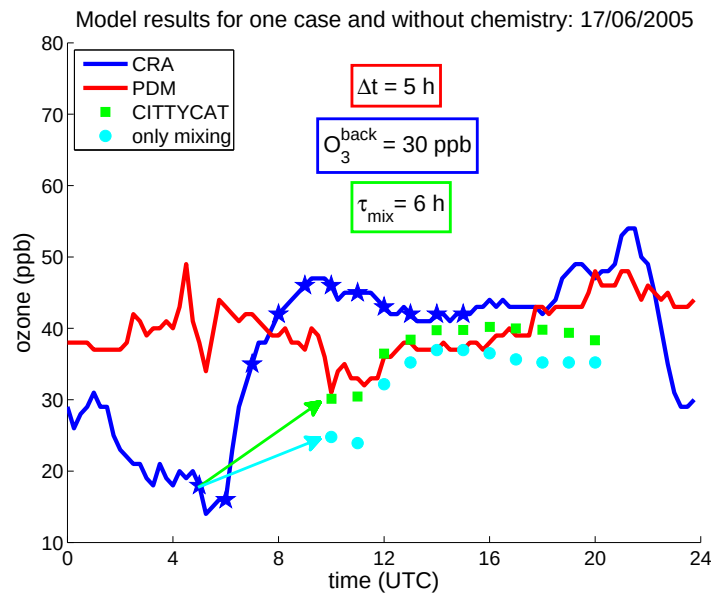


FIG. 4.22 – The model results for trajectory duration of 5 hours and dilution by the background atmosphere with ozone at 30 ppb for 17/06/2005. The green squares present the results with the photochemistry activated and the cyan circles by taking into account only the mixing (without photochemistry). For comparison the PDM (red line) and the CRA (blue line) measurements are plotted. The blue stars in the CRA measurements indicate the initial time of each idealized trajectory, for example the 5 UTC measurement becomes either the square or the circle (depending on the case) at 10 UTC.

ging (before 7 UTC), when the ozone at CRA is below 30 ppb, the mixing adds ozone to the box thus creating net ozone production. After 7 UTC, the ozone at CRA is above 30 ppb, so the mixing reduces the ozone concentration and for this reason there is ozone destruction. Independently of the initial time the photochemistry produces ozone (in every case the green squares are above the cyan circles), although this production is not constant. Generally, the photochemistry produces ozone and the diminution of the ozone at the level of PDM is realized by the dilution with the poorer in ozone background atmosphere. Also, it can be seen that the model (green squares) reproduces rather successfully the inversed cycle at PDM.

In order to check the stability of the model and its variability under the different options of the mixing constant, the background ozone concentration and the trajectory duration further tests are realised. Figure 4.23a presents the model results by varying the ozone background between 25 and 35 ppb, which are the concentrations measured by ALTO in the free troposphere (Figures 4.18a and 4.20) and by maintaining the trajectory duration

to 5 hours and the mixing constant to 6 hours. The results do not sustain large variance (less than 6 ppb between the extreme cases), while the best results obtained when the background ozone is between 25 and 30 ppb. In the second test, the trajectory duration varies between 4 and 7 hours, while the mixing constant is 6 hours and the background ozone 30 ppb (Figure 4.23b). The trajectory duration is based on the results of the PBL tracer from MesoNH model (section 4.4.3), which needs 5-6 hours to attain the summit. Indeed, the best results are obtained for these duration trajectories. Figure 4.23c presents the variability of the free parameter of mixing constant, which takes the values 3, 6 and 9 hours, by using trajectory duration of 5 hours and background ozone of 30 ppb. It can be seen that the mixing constant should be between 3 and 6 hours in order to retain the ozone difference between PDM and 730 hPa to a few ppb. Even if the time constant of 9 hours can not be retained for this case, it should be noticed that the maximum difference from the results of 3 hours does not overpass 7 ppb. Generally, it can be said that the model captures successfully the diurnal variation of ozone

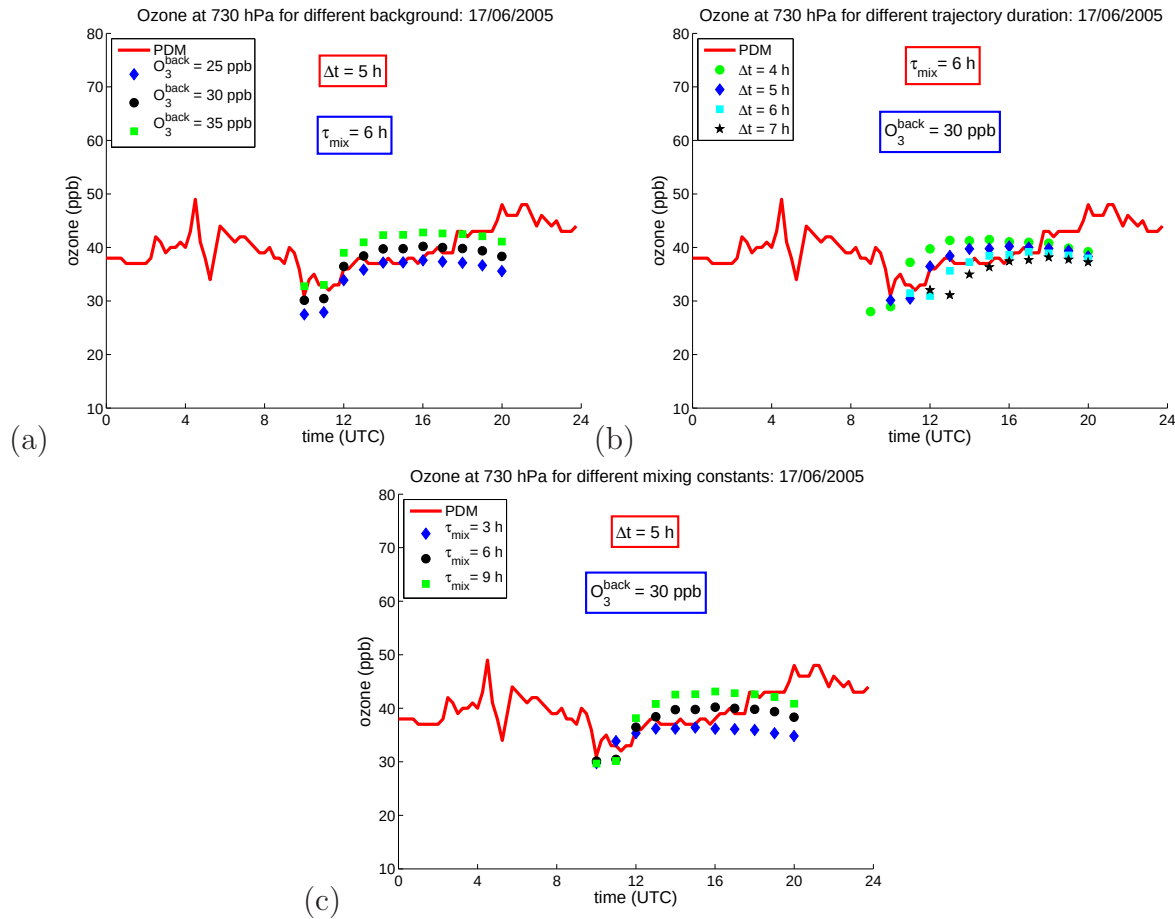


FIG. 4.23 – The ozone simulated by CITTYPAT at 730 hPa (PDM) the 17/6/2005 for different options of : (a) background ozone (25, 30 and 35 ppb) for mixing with time constant of 6 hours and trajectory duration of 5 hours, (b) trajectory duration (4, 5, 6 and 7 hours) for mixing with time constant of 6 hours and background ozone of 30 ppb and (c) time constants (3, 6 and 9 hours) for mixing with the background atmosphere, where ozone is 30 ppb and trajectory duration is 5 hours. Also, the ozone measurements at PDM are plotted for comparison.

at PDM for the time period 10-18 UTC with an error less than 4 ppb and without great variability among the possible solutions. Of course, the model is not perfect as it cannot describe the ozone cycle at PDM before 10 UTC, but this was predictable as it examines mostly the plain-mountain component of the upslope thermally driven flow.

Nevertheless, the stability of the model results permits to estimate the percentage of the air export from the plain boundary layer around the mountains to the summit of PDM. By taking into account that the trajectory duration should be between 4 and 6 hours, the ozone background between 25 and 30 ppb and the ozone difference between

PDM and the model at 730 hPa less than 3 ppb, follows that the mixing parameter should be between 3 and 6 hours. By using the equation 4.1 under these logical assumptions comes up that the contribution of the background atmosphere is between 50 and 80%, which is translated to an export from the local boundary layer of 50 to 20%. The results of the box model come somehow in contrast with the percentages of MesoNH in figure 4.17, which indicate influence from the boundary layer up to 80% at 17 UTC. The MesoNH percentages should be treated as an upper limit and not as actual values, because of the hypotheses used for modelling of the PBL tracer and the lower alti-

tude difference between the plain and the summit (the PDM is placed to 2.3 km a.s.l.). During previous studies, mainly at the Alps, an export from the boundary layer to the free troposphere was established from 15% (Seibert et al., 1998; Zellweger et al., 2000) to 30% (Prevot et al., 2000b; Henne et al., 2005b) for the summer period. While Henne et al. (2005a) used a percentage of about 40% for the air export from the boundary layer in order to model the ozone chemistry above the Alps. Therefore, despite the larger interval of our estimation this is in accordance with previous results, although higher.

4.4.6 Conclusions and perspectives

The high altitude stations are important tools for the study of the free troposphere and more generally for the appreciation of the human impact to the atmosphere. However, they are influenced by the thermally driven upslope flows, which transport vertically air masses from the adjacent boundary layer and hence perturbing the registration of the free atmosphere, mainly during the summer days under fair weather conditions. A gas trace important in the atmospheric system is the ozone, which is chemically and radiatively active. The impact of the vertically thermal driven flow to the high altitude stations is translated usually to an opposite ozone diurnal cycle with minimum around noon. The Pic du Midi (PDM) is a high altitude station (2875 m a.s.l.) at which there are sporadic ozone measurements from the second half of the 19th century. Thus it is important to estimate the influence of the local boundary layer to the ozone measurements at PDM and for this reason the campaign Pic 2005 was organised during June and July of 2005.

One day, the June 17, was chosen in order to investigate in more details the ozone cycle at PDM. The criteria for its choice were the clear opposite diurnal ozone cycle at PDM and the good development of the anabatic flow. The measurements reveal that the PDM station does not sample directly the free troposphere, as it demonstrates less variability than free troposphere registered by the ALTO lidar 28 km north-east of PDM at the site of Atmospheric Research Center of Lannemezan (CRA) (600 m a.s.l.) and because its ozone measurements are generally higher than ALTO about 10 ppb (Table 4.6), while the two sites are directly connected by the synoptic flux at least up to 14

UTC. This indicates the interference of another factor in the determination of the ozone cycle at PDM, which is possibly the influence from the local boundary layer. Nevertheless, the observatory is not placed in the local boundary layer, a fact that could mean that the station does not measure at all the free troposphere for the corresponding period. Indeed, the boundary layer height at CRA does not overpass the altitude of 2 km a.s.l. during this day. Also, the opposite diurnal cycle cannot be attributed to photochemistry; in contrast it reveals a small ozone production of a few ppb during the day. After excluding the possibilities for PDM to measure only the free troposphere or the local boundary layer, a Lagrangian box model is used in order to simulate the chemical vertical transport from the plain to the altitude of PDM. The model CITYCAT reveals ozone production of 4-8 ppb, which is not possible to explain the opposite cycle at PDM as the initial ozone concentrations at CRA are already higher than PDM. The only process that can deplete the ozone concentration during the vertical transport is the mixing with poorer air masses in ozone. By using the ALTO low ozone measurements in the free atmosphere as background, the model captures the ozone cycle at PDM, while an export of 20-50% from the boundary layer, that arrives to PDM, is revealed from the chemical and dynamical constraints.

Although, that the model and the reasoning function for this day, nevertheless it stays a case study which is constrained mainly by the occurrence of low ozone concentrations in the free troposphere. Indeed in general the ozone augments with altitude (Chevalier et al., 2007). Additional, the ozone production of at least 4 ppb during the vertical transport means either that the CRA ozone cycle should be lower by this concentration or that there is another source of poor ozone air masses or that a combination of both is realized. The low ozone concentrations could be provided by the valleys around PDM, as according to Furger et al. (2000); Wotawa and Kromp-Kolb (2000) the valleys act like net sinks of air pollutants. Also, there is need of additional tracers like carbon monoxide in order to further constrain the export from the boundary layer. During the campaign the carbon monoxide was measured at the two sites, but the absence of measurements in the free atmosphere do not permit its further utilization in constraining the influence of the boundary layer. Unfortunately, the rest of the intensive observation periods either do not fulfil the criterion of the opposite diurnal ozone cycle or present lack of

demanding measurements, so it is rather difficult to test the Lagrangian box model for these days. Hence, a new campaign should be organised in order to quantify more efficiently the factors that influence the ozone measurements of PDM.

Acknowledgements. We thank G. Curci for providing MM5 data to drive CHIMERE simula-

tions. E. Real is acknowledged for assistance regarding CTTYCAT. We similarly thank C. Granier for providing the MOZART data. B. Campistron is also acknowledged for providing the VHF radar data. C. Tsamalis is grateful to A. G. Leventis Foundation for financial support.

4.5 Conclusions et perspectives

La campagne Pic 2005 a été organisée l'été de 2005 pour étudier la structure verticale d'ozone et sa variabilité autour de la station d'haute altitude Pic du Midi (PDM). La station PDM se trouve à 2875 m d'altitude aux Pyrénées et son importance se fonde sur l'existence des données d'ozone depuis le dix-neuvième siècle, par lesquelles Marenco et al. (1994) ont pu montrer l'augmentation du niveau de fond de l'ozone troposphérique. En général, les stations d'altitude sont influencées par les brises orographiques plutôt pendant la période estivale et quand le flux synoptique est relativement faible. Un résultat de cette influence est le cycle diurne d'ozone inversé avec un minimum vers midi. Cet événement a conduit à la réalisation de la campagne Pic 2005 avec objectifs *i)* la vérification de la représentativité du PDM à l'échantillonnage de la troposphère libre, *ii)* l'identification des processus dynamiques et chimiques qui affectent cette variabilité, *iii)* la quantification de l'impact de la couche limite en plaine aux mesures d'ozone au PDM.

Pendant la campagne Pic 2005, on a confirmé l'existence d'un cycle diurne d'ozone inversé au PDM et on a trouvé que le PDM n'échantillonne pas la troposphère libre la journée pendant l'été quand les conditions météorologiques sont anticycloniques. Plus précisément, l'ozone au PDM est plus faible par rapport aux mesures d'ALTO à la même altitude effectuées en plaine (28 km de distance au nord-est de PDM). La brise de pente pourrait expliquer l'affaiblissement de niveau d'ozone au PDM par rapport de la troposphère libre et le cycle diurne inversé d'ozone, parce que le niveau d'ozone climatologique en plaine est plus petit de celui observé au PDM. Aussi, la variabilité de l'ozone est moindre au PDM que dans la troposphère libre. La station PDM n'est pas représentative de la troposphère libre à l'échelle d'une journée. Afin de mieux comprendre les processus qui déterminent l'évolution d'ozone au PDM on a scruté la journée de 17 juin. On a montré que le cycle inversé d'ozone au PDM ne peut pas être un résultat de la photochimie, car celle-ci produit d'ozone, étant donné que la station n'est pas affectée directement par la couche limite en plaine. On a utilisé un modèle lagrangien photochimique pour simuler la brise orographique et on a trouvé que sans l'intégration du mélange avec la troposphère libre il n'était pas possible de reproduire l'évolution d'ozone au PDM. Le modèle de la brise était assez robuste et en le contraignant avec des paramètres chimiques et dynamiques on est arrivé à estimer une influence de la couche limite entre 20 et 50% au cycle d'ozone du PDM.

Cependant, la campagne Pic 2005 n'a pas permis de répondre à toutes les questions concernant les mesures d'ozone au PDM. Une nouvelle campagne pourrait combler les lacunes de la campagne Pic 2005. D'abord, il n'y avait pas de mesures nocturnes avec

les lidars, qui pourraient renforcer l'hypothèse que le PDM mesure la troposphère libre pendant la nuit quand les brises orographiques n'apportent pas d'ozone de la couche limite, qu'au contraire les vents catabatiques transportent de l'ozone par la troposphère libre même en plaine. En plus, je propose la réalisation des périodes d'observation de 24 heures consécutives si possible, afin de caractériser toutes les périodes de la journée même les transitions entre nuit et jour. Deuxièmement, les mesures chimiques (sauf l' O_3) étaient limitées pendant Pic 2005, quelques fois à cause des problèmes techniques ou des facteurs imprévus (comme avec le CO au CRA). Cela n'a pas permis une initialisation optimale du modèle photochimique présenté et la validation du transport des masses d'air depuis la plaine vers le PDM avec plusieurs traceurs chimiques. Je pense que ça serait utile d'inclure à toutes les stations les mesures d'ozone, de monoxyde de carbone, des oxydes d'azote (NO , NO_2) et des particules et non seulement pour une période d'un mois mais pour toute la période estivale (mai-septembre), de sorte qu'on puisse conclure plus explicitement sur les effets de la brise de pente aux mesures de PDM. Un troisième point est l'enregistrement d'ozone à côté de PDM (par exemple au Col de Sencours), qui est très intéressant pour toute la période d'une future campagne. Selon moi, un lidar avec une très bonne résolution verticale (comme ULCO) doit mesurer l'ozone très proche du PDM, parce qu'il est utile de voir l'impact de la brise de pente à fine échelle juste à côté de PDM pour plusieurs jours. Mais ce lidar doit être accompagné par un profileur du vent pour mieux décrire la brise de pente avec des mesures anémométriques et parce que souvent l'après midi on observe le développement des nuages autour de PDM qui ne permettent pas l'enregistrement d'ozone (comme le 2 et 3 juillet). Cette proposition ne signifie pas que le placement d'ULCO au CRA était une erreur. Au contraire, cela a permis d'établir qu'un lidar comme ALTO et les mesures au sol sont suffisants pour décrire le champ d'ozone au CRA. De l'autre côté, on pense que ça serait utile le lancement des ozonesondes (par exemple 2 par journée) au CRA, pour comparer ALTO dans la troposphère libre et pour compléter la manque des données aux premières centaines de mètres au dessus de CRA à cause du recouvrement incomplet entre le télescope et le faisceau laser du lidar. Finalement, ça serait très utile d'enregistrer systématiquement des mesures aussi dans la troposphère libre par un petit avion, lequel pourra voler entre les différents sites d'une future campagne, afin de mieux échantillonner la variabilité de la troposphère libre par rapport aux sondes.

Chapitre 5

Radiative impact of biomass burning plumes in the Mediterranean

5.1 Introduction

Black carbon (BC) is commonly referred to as soot and is the dominant absorber of visible solar radiation in the atmosphere. The strong solar radiation absorption properties of BC aerosols may have the strongest effect on global warming after CO_2 (Jacobson, 2001), thus influencing considerably the earth climate. BC emissions are a product of incomplete combustion from coal, diesel engines, biofuels and outdoor biomass burning. Solar absorption by BC increases inversely with wavelengths from near infrared ($1\ \mu m$) to ultraviolet wavelengths with a power law of one to three depending on the source, thus giving the brownish colour to the sky (Andreae and Gelencser, 2006). BC is often transported over long distances, mixing with other types of aerosols along the way and thus forming transcontinental plumes of atmospheric brown clouds. Until about the 1950s, North America and Western Europe were the major sources of soot emissions, but now developing nations in the tropics and East Asia are the major source regions. More specifically, the BC emission hotspots are located in Southeast Asia (including mostly India, eastern China and Indonesia), Central America, regions of Africa between sub-Sahara and South Africa, and South America (Ramanathan and Carmichael, 2008).

In the case of the Indian Ocean, the soot aerosols reduce daytime cloud coverage, which in turn exerts a positive radiative forcing at the top of the atmosphere (TOA) that partially offsets the direct aerosol forcing and the conventional indirect forcings (Ackerman et al., 2000). In the same region, the existence of soot creates a threefold difference of the solar radiative heating between the surface and the TOA, with a large magnitude of forcing observed at the surface, which might slow down the hydrological cycle (Satheesh and Ramanathan, 2000). This was confirmed by the study of Menon et al. (2002), who report that the absorbing aerosols heat the air, alter regional atmospheric stability and vertical motions, and affect the large scale circulation and hydrologic cycle by limiting rain-cloud formation and precipitation in the wider area of India and China.

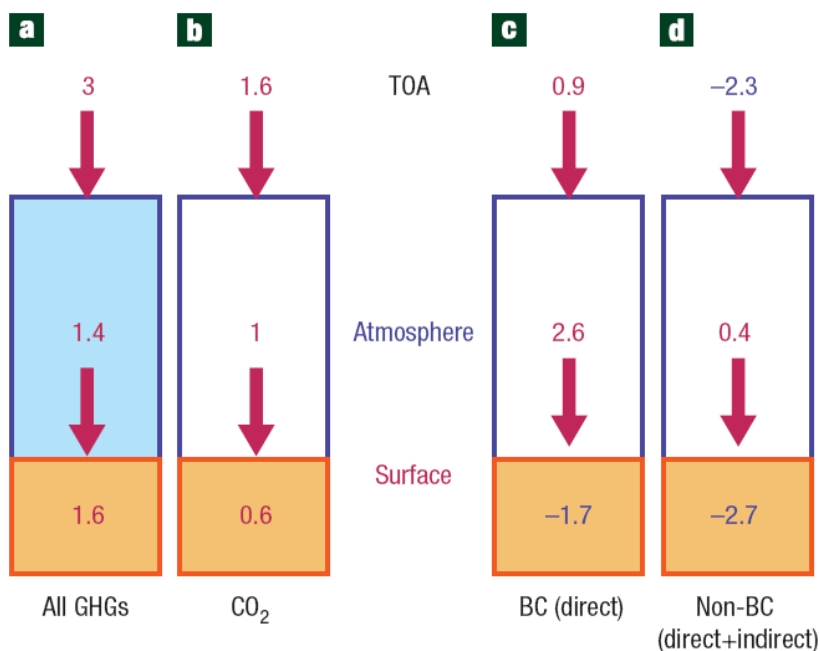


FIG. 5.1 – Comparison of the global mean radiative forcing due to greenhouse gases (GHGs) with that of BC aerosols. (a) Forcing for all GHGs (CO_2 , CH_4 , N_2O , halons and ozone) and (b) for CO_2 . The number at the top of the atmosphere box (blue box) is the top of the atmosphere (TOA) forcing; the number within the atmosphere box is the atmospheric forcing; and the number within the brown box is the forcing at the surface. The TOA forcing is the sum of the forcing of the atmosphere and the surface. The forcing values represent the change in radiative forcing due to increase in gases for the year 2005, which is the same as the forcing from pre-industrial to present. The TOA numbers are taken from IPCC (2007) and the atmospheric and surface forcings are derived from an atmospheric radiative transfer model. The numbers at the surface and the atmosphere are slightly adjusted to agree with the TOA IPCC forcing. The uncertainty in the forcing values is $\pm 20\%$. (c) BC forcing obtained by running the Chung et al. (2005) analysis with and without BC. The forcing values are valid for the 2001-2003 period and have an uncertainty of $\pm 50\%$. (d) Non-BC forcing. This includes the direct and the indirect forcing. The direct forcing is obtained by subtracting the total anthropogenic forcing in Chung et al. (2005) from the BC forcing shown in (c). The indirect forcing (of about 1 Wm^{-2} at the TOA and at the surface) is an average of values derived from recent studies (Crutzen and Ramanathan, 2003; Andreae et al., 2005; IPCC, 2007). After Ramanathan and Carmichael (2008).

This phenomena due to BC aerosols are not observed only in the south-east Asia, just in this region are more intense the BC emissions and thus more easily to be detected and described. In the global annual-mean, absorption by BC particles acts to reduce the shortwave anthropogenic aerosol TOA radiative forcing clear-sky from -0.79 to -0.53 Wm^{-2} (33%) and all-sky from -0.47 to -0.13 Wm^{-2} (72%) (Stier et al., 2007). In a recent

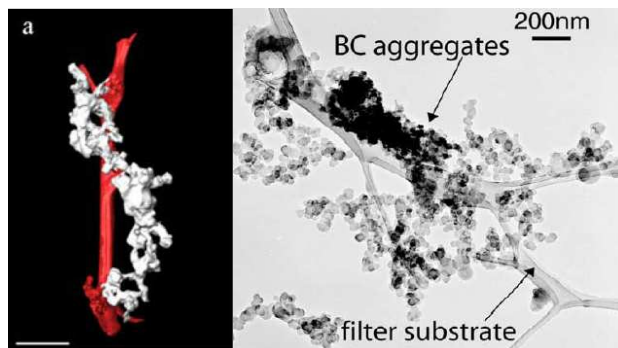


FIG. 5.2 – Examples of soot aggregates from biomass burning. *Left* : Stereo 3D visualization after van Poppel et al. (2005). The vertical red bar is substrate. *Right* : TEM image after Abel et al. (2003). In both images scale bars represent 200 nm.

review article of the BC impacts to the climate, Ramanathan and Carmichael (2008) compare the BC forcing (Fig. 5.1c) with forcing due to all greenhouse gases (GHGs; Fig. 5.1a), forcing due to CO_2 alone (Fig. 5.1b) and forcing of all aerosols other than BC (Fig. 5.1d). In this figure, the BC forcing includes only the direct forcing from absorption of the solar radiation in the atmosphere. The BC forcing of 0.9 Wm^{-2} (with a range of 0.4 to 1.2 Wm^{-2}) (Fig. 5.1c) is as much as 55% of the CO_2 forcing and is larger than the forcing due to the other GHGs such as CH_4 , CFCs, N_2O or tropospheric ozone (IPCC, 2007). Contrary to the other aerosols that cool the TOA, BC heats it. While in the same time is the more efficient atmospheric constituent for heating the atmosphere (compare the numbers in the blue boxes of figure 5.1). Also, the BC absorption of direct solar radiation reduces the solar radiation reaching the surface and leads to dimming, but this time in accordance with other types of aerosols. Figure 5.1 makes clear the importance of BC aerosols in the earth system via the absorption of solar radiation and underlines the need for further investigation of its impact to the climate system, as the previous reported magnitudes stay very uncertain (at least $\pm 20\%$, see the legend of figure 5.1).

The soot nanoparticles typically consist of primary particles roughly 20 to 50 nm in diameter. They commonly aggregate into clusters having highly irregular, complex morphologies and varied sizes, surfaces areas, degrees of aggregation, crystallinity and densities (Fig. 5.2). This range in characteristics arises from differences in types of fuels, combustions conditions and atmospheric aging (van Poppel et al., 2005). Freshly emitted soot is hydrophobic. Such particles can be removed from the atmosphere only by dry deposition at Earth's surface. After emission, however, aging processes such as coagulation, condensation, and chemical reactions ensue. Once sufficient water-soluble material has coated the soot's surface, the particles become hydrophilic. The atmospheric lifetime of hydrophilic aerosols is considerably shorter than that of hydrophobic aerosols because hydrophilic particles can be removed by wet scavenging, which is more efficient than dry deposition. Therefore, the aging process of soot is one of the key uncertainties governing its lifetime, burden, and radiative forcing (Abel et al., 2003; Fiebig et al., 2003). The soot particles are far from being uniform either in their chemical or physical properties.

Furthermore recently it was discovered the light-absorbing carbon (brown carbon) that it is not black (soot) and for this reason it does not have the same properties as BC (Andreae and Gelencser, 2006). Brown carbon has progressively stronger absorption in the UV, while it is met mixed with BC in regions of biomass burning and more generally in most of the globe outside the highly industrialized regions. Hence, the description and more generally the modelling of soot particles properties is far from being facile, while the soot particles are not yet well understood, thus contributing to their radiative forcing uncertainties.

Fire is a worldwide phenomenon that appears in the geological record soon after the appearance of terrestrial plants. It devastates everything that stands in its pass like animals, human properties, monuments of the world culture and human lives. Biomass burning (BB) influences global ecosystem patterns and processes, including vegetation distribution and structure, the carbon cycle and climate (Bowman et al., 2009). Humans and climate both play a role in determining biomass burning patterns and in turn, biomass burning influences the climate system via the release of carbon dioxide, aerosols and trace gases like ozone, carbon monoxide, methane and nitrogen oxides (Andreae and Merlet, 2001; Marion et al., 2001) (Fig. 5.3). Another effect of the BB in the climate is the reduction of surface albedo caused by burn-scars, which alternate the radiative budget of the atmosphere either during the fire or after its end (Myhre et al., 2005). The scientific community is now aware that emissions from BB represent a large perturbation to global atmospheric chemistry especially in the tropics (Crutzen and Andreae, 1990; Thompson et al., 2001), while they appear a substantial positive feedback on the climate system by influencing most radiative forcing components. An appreciable fraction of biomass burning emissions consists of black carbon aerosols, while biomass burning in its turn contribute to about 40% of the total BC emissions (Ramanathan and Carmichael, 2008) (it can also be confirmed from the sum of BC in figure 5.3). Hence, it should be kept in mind that the BC is not produced only by biomass burning but also from anthropogenic activities. The BB is not caused only by natural reasons (e.g. lightning), but also by arsons, especially for creating cultivable lands using the deforestation method. This practice is very common to developing countries and mostly to sub-Saharan Africa and the Amazon basin. These areas are the biggest producers of biomass burning in the earth, as can be seen in figure 5.3, and for this reason many studies have been realized there in order to consider the BB impacts (e.g. Hobbs et al., 1997; Kaufman and Fraser, 1997; Martins et al., 1998; Yamasoe et al., 1998; Abel et al., 2003; Myhre et al., 2005; Martins et al., 2006; Leahy et al., 2007).

Probably, the most important impact of BB is the modification of radiative equilibrium of the atmosphere. Radiative forcing due to biomass burning (primarily organic carbon, BC and inorganic compounds such as nitrate and sulphate) is grouped into a single radiative forcing, because BB emissions are essentially uncontrolled. Chylek and Wong (1995) derived a simple expression for the globally averaged value of direct radiative forcing by absorbing aerosols and with it they estimated the forcing due to the biomass burning aerosols to be between -0.2 and -1.1 W m^{-2} . It must be noticed that the direct radiative forcing due to tropospheric aerosols is most frequently derived at TOA rather than at the tropopause, as for the greenhouse gases, because shortwave radiative

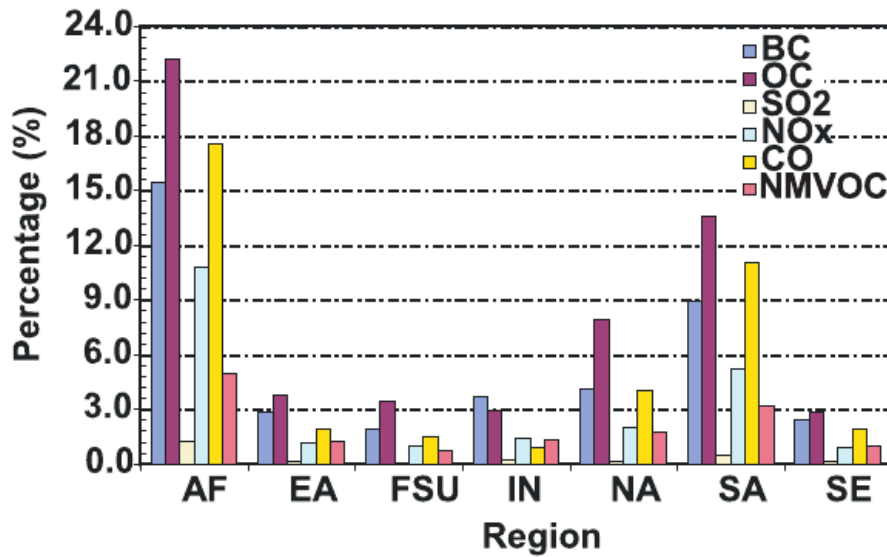


FIG. 5.3 – Percentage that regional biomass burning contributes to global total emissions of aerosol species and ozone precursors from seven major biomass burning regions : Africa, East Asia, the Former Soviet Union, India, North America, South America and Southeast Asia. After Naik et al. (2007).

transfer calculations have shown a negligible difference between the two (IPCC, 2007). Hobbs et al. (1997) used the equation of Chylek and Wong (1995) for biomass burning aerosols in Brazil and they estimated the global mean direct radiative forcing to be no more than about -0.3 Wm^{-2} (cooling). In a review article, Haywood and Boucher (2000) reported that the annual mean direct radiative forcing from biomass burning sources ranges from -0.14 to -0.74 Wm^{-2} . In the third report of IPCC (2001), the contribution of BB aerosols to the direct radiative forcing was estimated to roughly -0.4 Wm^{-2} from the scattering components (mainly organic carbon and inorganic compounds) and $+0.2 \text{ Wm}^{-2}$ from the absorbing components (BC), leading to an estimate of the radiative forcing of biomass burning aerosols of -0.2 Wm^{-2} with a threefold factor of uncertainty. According to the forth assessment of IPCC, the direct radiative forcing of BB is $+0.03 \pm 0.12 \text{ Wm}^{-2}$. This estimate of the direct radiative forcing is more positive than that of the third report (IPCC, 2001) owing to improvements in the models in representing the absorption properties of the aerosol and the effects of biomass burning aerosol overlying clouds (IPCC, 2007). In fact, the radiative forcing due to BB aerosols in clear skies is certainly negative, while the overall radiative forcing of biomass burning aerosol may be positive, due to aerosols above clouds. Ramanathan and Carmichael (2008) set out that the abovementioned results underestimate the impact of BC in the climate, due to ignorance of the internally mixing of BC with other aerosols, which enhances forcing by a factor of two (Jacobson, 2001), and the lower vertical distribution of BC layers. For comparison, IPCC (2007) estimates the direct radiative forcing of BC to $0.34 \pm 0.25 \text{ Wm}^{-2}$, which is less than the half of the value used by Ramanathan and Carmichael (2008) (0.9 Wm^{-2}). Thus, the radiative heating of the atmosphere by biomass burning

aerosols may be stronger. Also, it should be reported the existence of the indirect and semi-direct effects of BB aerosols, which impinge the climate by modifying cloud micro-physics and reflectance of sunlight (Kaufman and Fraser, 1997; Ackerman et al., 2000), but they will not be treated in this work.

Except the global mean radiative impacts, BB aerosols affect also significantly the radiative equilibrium of the local atmosphere. For example, during the Indian Ocean Experiment, the radiative transfer calculations of a biomass burning plume shown a cooling of -6.4 Wm^{-2} at the TOA and -70 Wm^{-2} at ground level (Muller et al., 2000). In the Amazon region, seven years analysis of clear-sky aerosol direct radiative forcing by biomass burning emissions, during the dry season, deduced monthly average direct forcing at the TOA from -5 to -12 Wm^{-2} and at the surface from -21 to -74 Wm^{-2} (Procopio et al., 2004). Another effect of BB aerosols is the decrease of ozone photolysis frequency by a factor of 2 (largely due to BC) and the uptake of NO_2 and NO_3 , which accounts for 10-20% of total HNO_3 production over biomass burning regions (Martin et al., 2003). Thus, the BB aerosols also affect the air quality by influencing the photochemistry of air masses.

The Mediterranean region does not belong to the major biomass burning regions, as it can be seen from figure 5.3 (in Africa contributes mostly the sub-Saharan continent). This remark does not signify the absence of fires in the Mediterranean region, but it only means that the number of fires and their intensity are not important for the global climate. Besides the local fires, the Mediterranean climate is mainly influenced by the long range transport of BB plumes from North America and north east Europe (the Former Soviet Union-region around Black Sea) (e.g. Formenti et al., 2002b; Balis et al., 2003; Ravetta et al., 2007; Sciare et al., 2008). The impact of biomass burning emissions to the regional atmosphere of the Mediterranean Sea stays significant, as the BB plumes influence both the chemical composition of the atmosphere by deteriorating the air quality and the radiative equilibrium of the atmosphere, which finally modifies the mesoscale dynamics by changing the heating rate. However, due to relatively minor importance of Mediterranean fires, the studies of biomass burning plumes are limited in this area and all of them to our knowledge were realised during the last decade (e.g. Formenti et al., 2002a; Markowicz et al., 2002; Pace et al., 2005; di Sarra et al., 2008).

In order to better assess the radiative impacts of biomass burning plumes in the Mediterranean region, two cases will be considered. More precisely, it will be examined the radiative forcing at the TOA and the bottom of the atmosphere (BOA), as well the radiative heating rate caused by the BB aerosols. The first case is comprised from measurements taken during the international campaign ITOP, realised the summer of 2004, and refers to a boreal fire from North America. The second one was a huge fire (for the Mediterranean region), which took place in Greece the last days of August 2007. While both of them are case studies of BB plumes, although different in origin, their study framework will not be the same. In the ITOP case the approach will be mainly Eulerian, while in the second one Lagrangian. Also, some sensitivity studies will be realised by using the data of the first case, in order to better understand the role of different parameters in the determination of aerosols radiative impacts in general.

5.2 Aerosol layers from boreal fires during the campaign ITOP 2004

The Intercontinental Transport of Ozone and Precursors (ITOP) project was conducted in summer 2004 as part of ICARTT field study, involving research groups from Germany, France, and the UK (Fehsenfeld et al., 2006). The aim of this project was to perform observations of chemical processing occurring in air masses transported from the United States to Europe at both high and low levels in the troposphere in a quasi Lagrangian manner and to quantify its impact on ozone and aerosol budget in Europe (Fehsenfeld et al., 2006; Ravetta et al., 2007; Real et al., 2007). The ITOP project involved the BAe146 and Falcon aircrafts and the European Lidar Network, which measured the vertical profiles of ozone and aerosols. The BAe146 was based in the Azores, the approximate midpoint point between emission studies on the U.S. eastern seaboard, while the Falcon aircraft operated in Europe. As part of the European Lidar Network, the ground based station of the Observatoire de Haute-Provence (OHP), located in southern France [$43.9^{\circ}N$, $5.8^{\circ}E$ and 690 m a.s.l.], has been used to document the variability of the tropospheric ozone and aerosols fields in the western Mediterranean basin. In this section, the biomass burning plumes detected by Ravetta et al. (2007) at the station of OHP during the campaign will be analysed in order to estimate their radiative impacts. Firstly, there will be a presentation of the data set including all the relevant information about it. Then, some sensitivity tests will follow in order to quantify the impact of the different parameters of the aerosols and by extension of the radiative model that will be used. Finally, the radiative impacts of the BB aerosols will be estimated, followed by the respective conclusions and perspectives of this study.

5.2.1 Data set

During ITOP 2004, Ravetta et al. (2007) detected two BB plumes. Figure 5.4 displays the most important plume among the two and more precisely the measurements of aerosols (scattering ratio at 316 nm) and ozone, registered the 24th July by the lidar ALTO (Ancellet and Ravetta (1998, 2003), section 2.3). The aerosol vertical profile was studied using the scattering ratio (SR), which is the ratio of total backscattering (by molecules and by aerosols) to molecular backscattering. It is reminded that the scattering ratio is always larger than 1, which is the value of pure Rayleigh scattering. From figure 5.4 it can be observed that the SR is larger than 1.4 between 7-8 UT (2.5-3.5 km a.s.l.) and 12-13 UT (3-4.5 km a.s.l.) indicating the enhancement of the atmosphere with aerosols. Also it can be seen that the first layer is accompanied by important ozone concentrations of 80-90 pbb, while the even stronger presence of aerosols at the second layer did not permit the inversion of ozone profile. Ozone forms as a result of biomass burning because combustion products, like nitrogen oxides, carbon monoxide, and hydrocarbons, are ozone precursors in the atmosphere (Thompson et al., 2001), so the coexistence of aerosols and ozone may confirm the detection of BB plumes. As representative of the BB ALTO database 3 vertical profiles were chosen, to further investigate their radiative impact. The criteria for their choice were the significant load

in aerosols and the good correlation between aerosols and ozone, which may indicate biomass burning layers. Table 5.1 presents the date of the 3 profiles, as well the vertical extension and the optical depth of the BB aerosol layers. Also, figure 5.5 shows the vertical distributions of scattering ratio, ozone and extinction coefficient (316 nm) for the first and the third profile. The coincidence of the ozone and the aerosols enhancement is obvious in both profiles (Fig. 5.5a, c), although at the profile of 26/7/2004 the ozone increases a little sooner in altitude, while as in figure 5.4 the strong aerosol load did not permit the acquisition of the ozone above 4 km.

For the inversion of the lidar signal in the free troposphere a lidar ratio of 25 sr was used at 24 July and 50 sr at 26 July by Ravetta et al. (2007). These values used are in accordance with the lidar ratios found in bibliography at 355 nm, although a little smaller. For example, Balis et al. (2003) reported a mean value of 60 sr for an episode of forest fires from the Balkan Peninsula and the regions around Black sea detected over Thessaloniki, Greece, while Mattis et al. (2003) mentioned lidar ratio values between 25 and 55 sr from forest fires in Siberia measured at Leipzig, Germany. In the same site, Muller et al. (2005) found that mean lidar ratios vary from 21 to 67 sr for biomass burning plumes detected the summer period of 2003. The maximum extinction coefficient varies from 0.1 km^{-1} (Fig. 5.5b) to 0.2 km^{-1} for the second profile (not shown). Similar maximum values of the extinction coefficient of BB plumes arrived from Canada, around 0.15 km^{-1} at 292 and 355 nm, have been registered over Germany (Wandinger et al., 2002). The optical depth of BB plumes is 0.1-0.25 (Tab. 5.1), but it should be kept in mind that doubling the lidar ratio of 24 July may give an optical depth of 0.5 for the second profile. At 355 nm the existent optical depths from BB layers over Europe are about 0.1 (Balis et al., 2003; Mattis et al., 2003). It should be noticed that the optical depth of the layer depends on the wavelength (it decreases with increasing wavelength) (Eck et al., 1999) and on the age of the layer (it also decreases with time, mainly due to diffusion), so we will not further compare our results of optical depth with the bibliography, as the majority of them are given at different wavelengths, mostly at 500 or 550 nm.

According to Lagrangian analysis, the layers of table 5.1 originated from forest fires in Alaska or Canada and they were transported from North America to Europe (Petzold et al., 2007; Ravetta et al., 2007; Real et al., 2007). During their long range transport, they were sampled by the aircrafts before arriving at OHP. More precisely, the BB plume of 24 July (profiles 1 and 2) was sampled by the BAe146 aircraft the 20/7/2004 around 15 UT and by the Falcon at 22/7/2004 around 11.7 UT and at 23/7/2004 around 15.8 UT. The third profile of 26 July was sampled by Falcon the 25/7/2004 around 19 UT.

Profile	Date	Altitude (km)	BB optical depth
1	24/7/2004 - 07 :45	2.4 - 4.1	0.115
2	24/7/2004 - 12 :30	2.2 - 4.4	0.258
3	26/7/2004 - 12 :30	3.2 - 4.4	0.124

TAB. 5.1 – Date, vertical extension and optical depth at 316 nm of the biomass burning aerosol layers seen by ALTO.

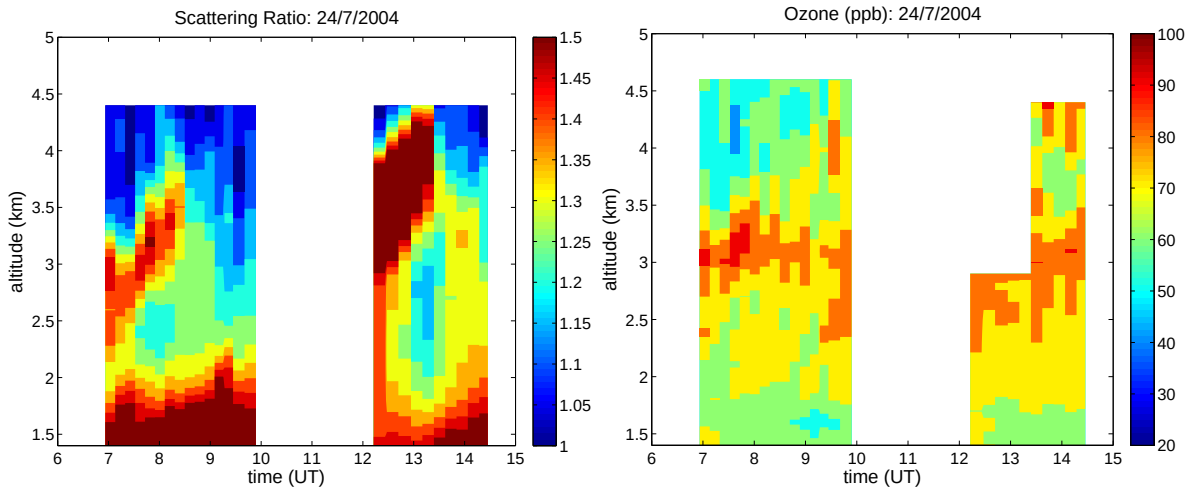


FIG. 5.4 – Scattering Ratio at 316 nm (left) and ozone (right) cross sections as measured by ALTO during ITOP 2004 at OHP, 24/7/2004.

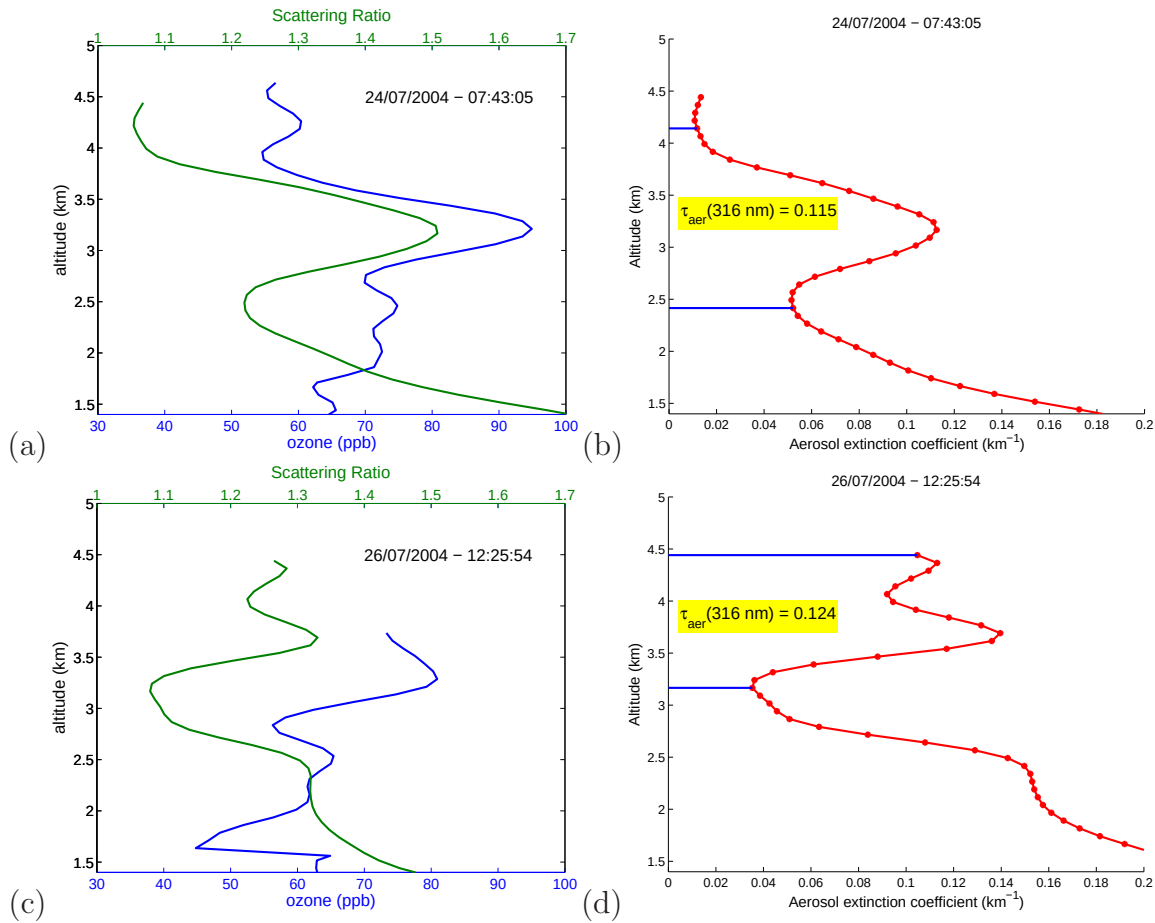


FIG. 5.5 – At left column the scattering ratio and the ozone measurements of the selected biomass burning profiles and at right column the corresponding extinction coefficient with the BB layer and its optical depth. Up 24/7/2004 and bottom 26/7/2004.

The aerosols measurements from the BAe146 aircraft are not published yet, so we will not refer to them, but they can be found at <http://badc.nerc.ac.uk/data/itop/>. Hereupon, we present the published results of the BB aerosols properties, in order to model them for the radiative code by using the software package OPAC (Hess et al., 1998). The OPAC package uses 10 aerosol components, which are considered as typical cases, in order to provide the optical properties for 10 aerosol types that span the range of climatologically important aerosols. None of these aerosol types is characterised as totally representative of biomass burning aerosols, so we decided to use the aerosol types that are more closely to the existent published results. It must be noticed that the OPAC package provides the possibility of creating new types of aerosols by using some of the 10 components, but with the available data it was not possible to create a new reliable type of biomass burning aerosols.

Petzold et al. (2007) reported that these forest fire plumes were very dry (relative humidity <20%) and that the BC contributed less than 10% to the total mass of the aerosol (profiles 1 and 2) the 22 July and less than 4% the 23 July (for the third profile there are not available data for BC). Table 5.2 presents the parameters of the composite three modal logarithmic normal distribution, which was derived by fitting on the measurements of the BB plume (profiles 1 and 2) (Real et al., 2007). Each of these three modes was parameterized by integral particle number concentration, particle median radius and the geometric standard deviation. Petzold et al. (2007) gives a more detailed description of the size distributions parameters for each one of the three profiles of the table 5.1, but the differences are not so important in comparison with the composite distribution of table 5.2. By using an internal mixing of ammonium sulphate and soot with soot fraction of 3.8% and the composite size distribution, Real et al. (2007) calculated a refractive index of $1.54 + 0.0168i$ and a single scattering albedo of 0.9 at 550 nm. The single scattering albedo at three other wavelengths (300, 400 and 600 nm) can be found in table 5.2. The optical depth at 550 nm of BB plume was estimated for the 23 July (one day before the arrival at OHP), using a layer thickness of 2 km and an average aerosol absorption coefficient of 6.5 Mm^{-1} at 550 nm. These values yield an aerosol optical depth of 0.13, which is in accordance with the optical depth of 0.1 to 0.15 estimated by a dual wavelength depolarization aerosol lidar operated by the SIRTa Observatory in Palaiseau, southwest of Paris at about the same location as the Falcon measurements. The BB layer according to the SIRTa lidar was between 2.5 and 4.0 km (Real et al., 2007). These results are in agreement with our results for the first profile of 24 July by taking into account the diffusion of the plume inside the atmosphere, as ALTO registered the plume between 2.4 and 4.1 km (Fig. 5.4, Tab. 5.1), while we find an optical depth of 0.115 at 316 nm, which it seems to be consistent with the value of about 0.13 at 550 nm the previous day.

Table 5.3 presents the 4 aerosol types of the package OPAC that contain soot with some of their characteristics for relative humidity of 50%. It can be seen that none of the 4 aerosol types approaches adequately the characteristics of the biomass burning plumes. By taking into account that for the estimation of abovementioned parameters (mass mixing ratio of soot, absorption coefficient and single scattering albedo) some hypotheses have been realised, we decided to estimate mostly the upper and the lower

Mode	N ($part/cm^3$)	r (μm)	σ (μm)	λ (nm)	ω_0
1	1400	0.037	1.60	300	0.916
2	1100	0.125	1.30	400	0.914
3	15	0.175	1.80	600	0.895

TAB. 5.2 – Size distribution parameters for three modal lognormal distribution of accumulation and coarse mode BB aerosols : the number concentration (N), the count median radius (r) and the geometric standard deviation (σ). The last column presents the single scattering albedo (ω_0) for three wavelengths (λ), calculated with a refractive index of $1.54 + 0.0168i$ at 550 nm. After Real et al. (2007).

Type	Soot (%)	N ($part/cm^3$)	Absorption (Mm^{-1})	ω_0
<i>Continental average</i>	2.1	15300	5.6	0.89
<i>Continental polluted</i>	4.4	50000	18.8	0.85
<i>Urban</i>	7.9	158000	64.6	0.75
<i>Arctic</i>	4.4	6600	2.5	0.84

TAB. 5.3 – Aerosol properties of 4 aerosol types from the package OPAC (Hess et al., 1998) for relative humidity of 50%. The different columns are : the mass mixing ratio of soot in the aerosol, the total particle number density (N), the absorption coefficient and the single scattering albedo (ω_0) at 550 nm.

limits of the radiative impacts than the exact values. For this reason, we chose to use the continental average and the urban types for modelling the BB aerosols, which seem to be the two extreme types according to table 5.3.

5.2.2 Sensitivity studies

Before the calculation of the radiative impacts of the BB plumes, we realize some sensitivity tests in order to estimate the impact of different parameters of the aerosol layer to its radiative properties. We use the two aerosol types from the OPAC package : the continental average, which corresponds to anthropogenically influenced continental areas and the urban, which corresponds to strong pollution in urban areas, as these are the types that will be also used for the modelling of the BB aerosols. The simulations were realised for two cases of relative humidity 0% and 50%, despite the fact that OPAC package offers more possibilities, as usually the BB plumes are dry. For all the simulations of the aerosols radiative properties, the model *MOMO* (Fell and Fischer, 2001) will be used, which is described in section 2.3. It should be noticed that in the present version of the *MOMO* code, only the solar spectrum is simulated, hence from now on we will focus on the shortwave radiation. Also, the representation of the surface albedo and its wavelength dependence will be based on the MERIS data of the year 2005 (Schroeder et al., 2005; Muller et al., 2007b) for the region around OHP. The albedo was calculated in the interval 412.5-885 nm and for the rest of the solar spectrum was used the value at 412.5 nm for the smaller wavelengths and respectively the value of 885 nm for the larger wavelengths. Figure 5.6 presents the surface albedo of the period

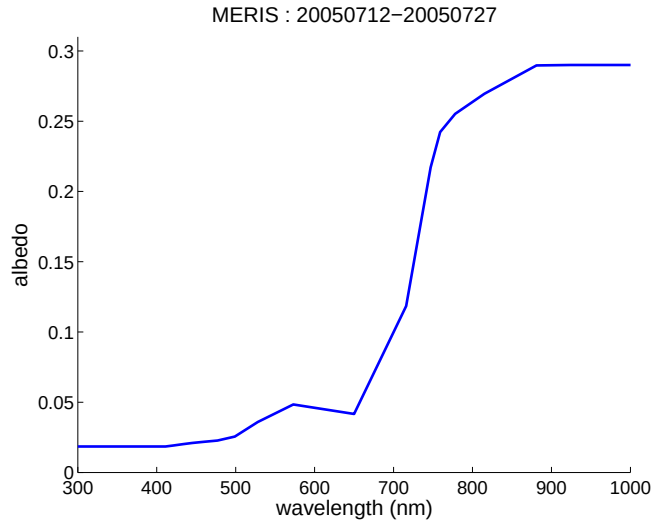


FIG. 5.6 – The surface albedo at the OHP as calculated by MERIS the period between 12/7/2005 and 27/7/2005.

between 12 and 27 July 2005, which is the respective period for our measurements. It should be remarked that the variability of the albedo during the summer of 2005 was less than 20%, while the variability reaches this value only at wavelengths less than 700 nm, where the albedo is small but nevertheless the solar radiation gets its maximum.

The sensitivity studies will be realised for modifications of the aerosol layer like its vertical shape, its vertical position and extension, its optical depth as well also the change of the earth albedo. The radiative quantities that will be examined are the irradiance at the top of the atmosphere (TOA) and at the surface (BOA), as well the shortwave heating rate of the atmosphere for the whole solar spectrum.

5.2.2.1 Aerosol layer vertical shape

In the first test we compare two shapes of the aerosol layer placed between 2.5 and 4 km : an orthogonal between 2.5 and 4 km and a Gaussian with mean altitude $\mu = 3.55$ km and standard deviation $\sigma = 0.4$ km. The optical depth of the layer is 0.115 ± 0.002 at 550 nm for all cases (the small variations of the optical depth are due to relative humidity variation). The relative error of the irradiance between the two shapes at the TOA and the BOA is given at figure 5.7, which is defined as the ratio of the difference of the two shapes to the value of Gaussian shape. It can be remarked that the relative error is very small with values lower than $\pm 0.06\%$, which go down to smaller than $\pm 0.006\%$ for solar zenith angles (SZA) lower than 80° at both the TOA and the BOA and all the studied cases. For comparison the perturbation of the irradiance due to the aerosol layer is at least 200 times stronger at the TOA and 2000 respectively at the BOA. Also, it should be noticed that the model estimations for SZA larger than 80° are not very accurately, as *MOMO* supposes a plane parallel atmosphere. We do not compare at all the heating rate, as for it the shape of the layer is an important factor.

A second test is realised with two layers, consisted with the same type of aerosols, one

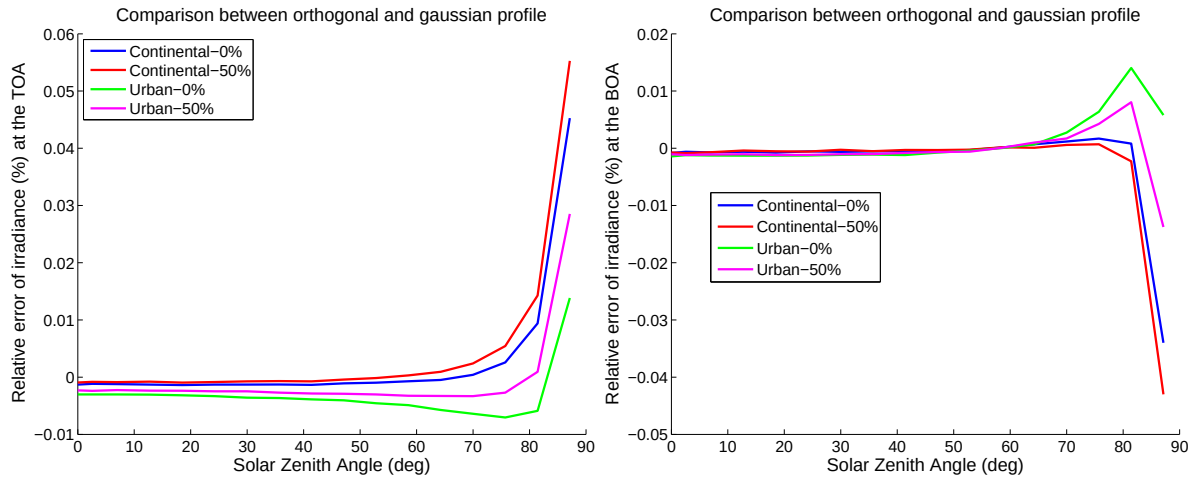


FIG. 5.7 – The relative difference of irradiance between the orthogonal and the Gaussian profile for the two aerosol models from OPAC database (Continental average and Urban) and for two cases of relative humidity (0% and 50%) at the TOA (left) and at the BOA (right).

for the boundary layer and a second simulating the aerosol layer. In the first atmospheric profile the two layers are orthogonal, while in the second profile the boundary layer has an exponential decrease and the layer profile is Gaussian. The total aerosol optical depth is 0.61 ± 0.01 (550 nm) for the two cases. The relative difference of irradiance between the two synthetic atmospheric profiles at the TOA is less than 0.2% and at the BOA less than 0.9%, while for $\text{SZA} < 70^\circ$ is lower than 0.06%, for the two types of aerosols and the two cases of relative humidity.

We can infer that the aerosol layer shape is not at all an important parameter for the calculation of the irradiance at the TOA or the BOA. For this reason we will use mostly the Gaussian shape, which simulates better the real layers, while at the same time it is smoother.

5.2.2.2 Uncertainties of vertical position and extension of the aerosol layer

The next test that we realize, examines the impact due to modification of the vertical position and extension of the aerosol layer. An aerosol layer (Gaussian) with mean altitude $\mu = 3.55$ km and standard deviation $\sigma = 0.4$ km will be used as a reference. Its optical depth at 550 nm is 0.136 ± 0.001 for the continental average model and 0.132 ± 0.001 for the urban model.

In the first case, we vary the mean altitude of the layer by maintaining the vertical extension constant ($\sigma = 0.4$ km). We realize three simulations ($\mu = 2.55$ km, $\mu = 3.35$ km and $\mu = 4.55$ km), except from the reference simulation ($\mu = 3.55$ km). The left panel of figure 5.8 presents the relative error of irradiance at the TOA (up) and the BOA (middle) of the atmosphere, as well as the SW heating rate (down) for the urban type of aerosols. The relative difference at the TOA is lower than 0.1% for $\text{SZA} < 60^\circ$ and more generally lower than 1% (this value applies for the continental model for large SZA). At the BOA

the relative difference is even smaller for $\text{SZA} < 60^\circ$, lower than 0.03%, while for all the SZA is lower than 0.8% (same notice as above). These values are larger than the relative differences of the vertical shape but they stay at least one order of magnitude smaller than the radiative impact of aerosols. The increment of the relative humidity seems to reduce the relative difference between the two simulations at least for the smaller SZA . On the other hand, a vertical displacement has not exactly the same impact on the difference's magnitude in both directions (up and down), something that becomes more obvious for large SZA either at TOA or at BOA, while larger displacement is accompanied by larger difference. Also, an upward displacement increases the irradiance and a downward one decreases it for SZA smaller than around 60° in both aerosols models, while for bigger SZA the situation reverses (Fig. 5.8 left panel). This means that an erroneous displacement upward or downward of approximately 1 km produces slightly different results, which nevertheless are not significant at first order. The SW heating rate is not modified a lot, but there is a clear augmentation of it as the altitude of the aerosol layer grows up, due to diminution of the air density. To further investigate the impact of the aerosol layer altitude, we realise four extra simulations, where the altitude difference reaches up to 4 km, always in the lower free troposphere. For these altitude differences the relative error remains small enough for $\text{SZA} < 60^\circ$ (lower than 0.25% at the TOA and lower than 0.05% at the BOA), while it may arrive up to 2.5% (at the BOA) for bigger SZAs. This value is comparable to the radiative impact of aerosols, indicating that a significant erroneous detection of the layer's vertical position introduces a relatively major uncertainty for large SZA .

In the second case, the mean altitude of the Gaussian shape is held constant ($\mu = 3.55$ km) and the standard deviation takes the values : $\sigma = 0.2$ km, $\sigma = 0.4$ km and $\sigma = 0.8$ km. The right panel of figure 5.8 presents the same quantities as before but now for the continental average model and the abovementioned choices of standard deviation. The relative error at the TOA stays always lower than 0.07% for both models of aerosols and even lower than 0.007% for $\text{SZA} < 60^\circ$, while at the BOA stays lower than 0.25% for both models of aerosols and even lower than 0.005% for $\text{SZA} < 70^\circ$. These values are comparable to the differences observed for the vertical shape in the previous subsection, indicating that the vertical extension of the layer is not important at least when it is of the order of some hundred meters. On the other hand, the SW heating rate varies strongly at the level of the layer by modifying the vertical extension of the aerosol layer. Someone can observe that doubling of the vertical extension almost reduces to half the heating rate due to aerosols (by subtracting that of the atmospheric gases), but this was a predictable result from the principle of energy conservation and the dependence of heating rate on the layer's volume (vertical extension for the one dimensional case).

Generally, we can remark that the vertical position of the aerosol layer is influencing its radiative impact but it can be omitted to the first order, while its vertical extension do not affect significantly the relative difference at the TOA or BOA of the atmosphere, at least for vertical displacements of some kilometres and doubling of the vertical extension. On the other hand, the radiative heating changes over slightly as the mean altitude layer varies, while doubling of the vertical extension reduces almost at half the heating rate.

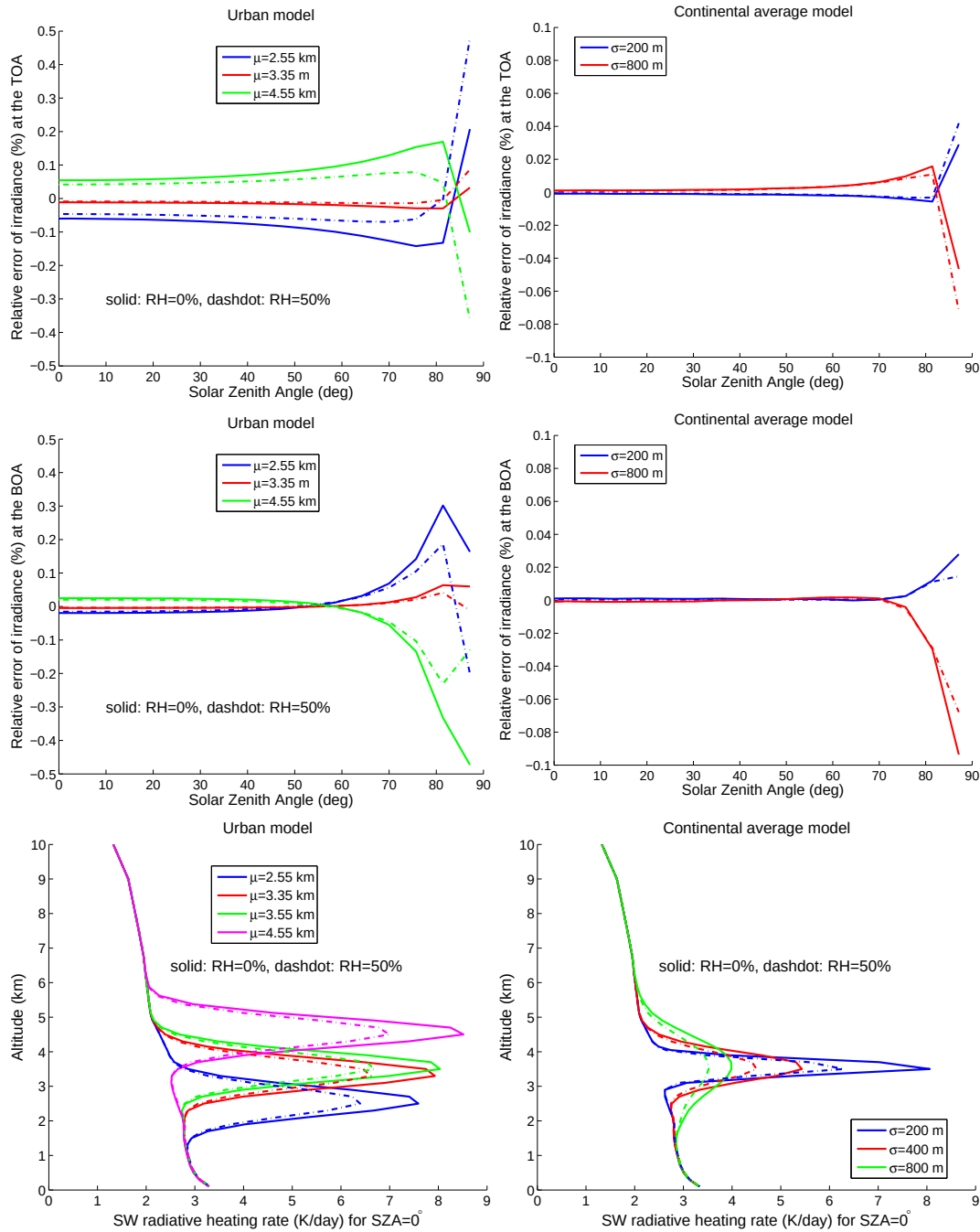


FIG. 5.8 – Relative error of irradiance at the TOA (up) and the BOA (middle) of the atmosphere and the SW heating rate (down). Left panel presents different options of the aerosol layer mean altitude for the urban model and the right panel different choices of vertical extent for the continental average model.

5.2.2.3 The role of surface albedo

Hereupon, we examine the role of surface albedo on our simulations. We realise one simulation with null surface albedo for all wavelengths and a second one with surface

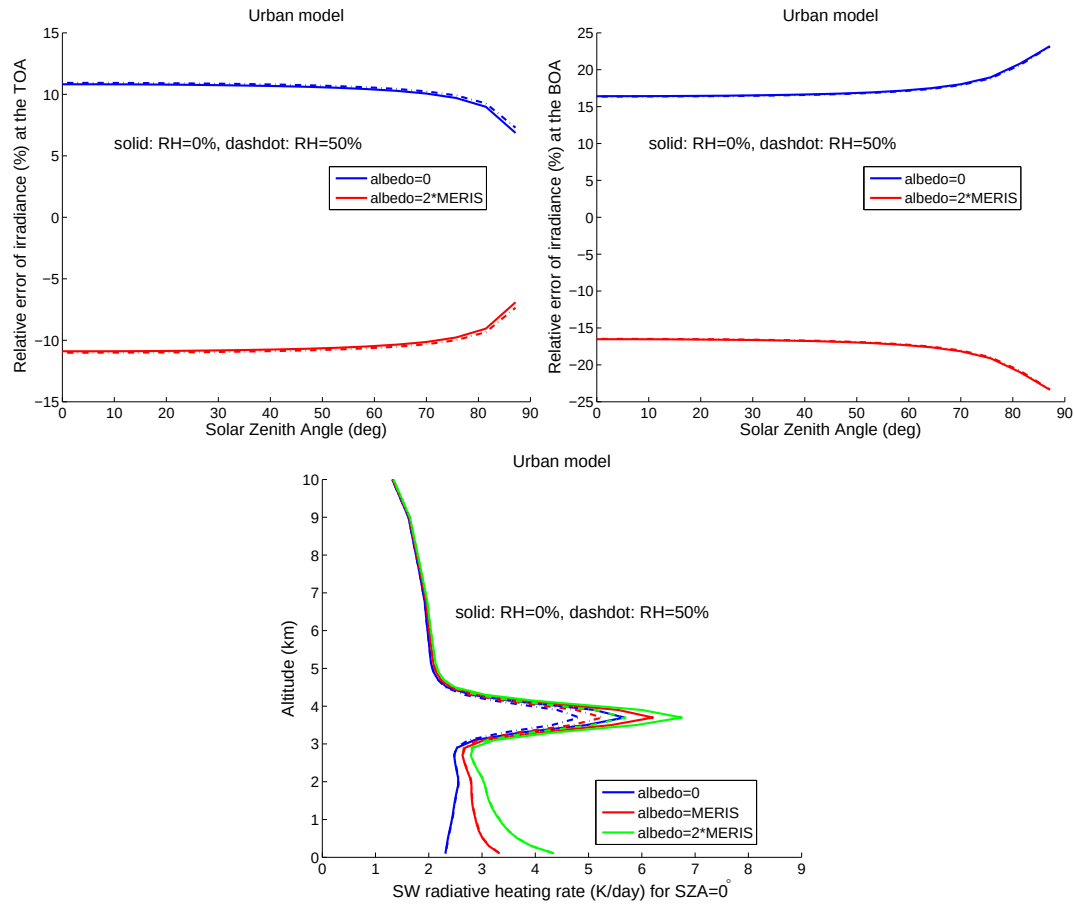


FIG. 5.9 – Relative error of irradiance at the TOA (up left) and the BOA (up right) of the atmosphere and the SW heating rate (down), for null surface albedo and double of the used one of MERIS for the urban model.

albedo, which is the double of MERIS albedo for this region and time period. The aerosol layer is placed at 3.7 km and has vertical extension with standard deviation of 0.3 km (Gaussian shape), while its optical depth is 0.065 for the continental average model and 0.064 for the urban model.

Figure 5.9 (up) presents the relative errors of irradiance at the TOA and BOA for the urban model. It can be observed the large relative error due to the change of the surface albedo, up to 11% at the TOA and up to 24% at the BOA. This means that the surface albedo is more important for the BOA than the TOA, while at the same time these values underline the strong impact of the surface albedo to the radiative calculations. At the TOA the relative difference decreases with increasing SZA, while at the BOA we may observe the opposite dependence. The differences between the two options of relative humidity or the two aerosol models are about 0.1% (comparable to the error of vertical position), that is minor in comparison to the albedo error and for this reason they are difficult to be detected at figure 5.9. Also, it should be mentioned the fact that the values of the relative errors between the zero and the double albedo from the one calculated from MERIS for OHP are symmetric and have opposite values,

which in turn means that the net flux is analogous of the surface albedo. On the other hand, increasing of the surface albedo causes an auxesis of the SW heating rate, though not only at the level of the aerosol layer but also beneath it in contrast to the attitude of the other parameters which influence the atmosphere only at the level of the layer.

5.2.2.4 The impact of the optical depth

In order to examine in a general way the role of the aerosols optical depth in the determination of their radiative impacts, we realised simulations for 7 cases of optical depth (τ) : 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 and 2.00. For comparison, the mean regional annual value of aerosol optical depth at 550 nm for the broader Mediterranean basin measured by MODIS is equal to 0.22 ± 0.07 , which becomes 0.27 ± 0.03 during the summer period (Papadimas et al., 2008). Of course, the value of the optical depth depends on the location and the type of the aerosol, as well as the intensity of the individual events. Dubovik et al. (2002) gave representative mean values of aerosols optical depth at 440 nm based on AERONET measurements : urban 0.26 (Paris) and 0.43 (Mexico City), biomass burning 0.40 (USA-Canada) and 0.80 (Brazil), desert dust 0.22 (Persian Gulf) and 0.39 (Cape Verde). More values were presented in section 1.2, where it was stated that the oceanic aerosols have the less important optical depth with value around 0.05. On the other hand, high values of optical depth about 2 are not totally atypical, as they were registered from biomass burning plumes for different source regions (Eck et al., 2003). For this sensitivity study, the aerosol layer is placed at 3.2 km and has standard deviation of 0.4 km (Gaussian shape). As previously mentioned, the simulations are realised for the two types of aerosols and for the two cases of relative humidity. We must note that here we will present the absolute values and not the relative ones, as for the previous tests. Also, we did not adopt a variation of the optical depth with relative humidity (which is about 0.001) or with the aerosol type for these simulations.

The results are presented at figure 5.10 at left for the Continental average model and at right for the Urban model. It can be observed that as the optical depth increases also augments the radiative impact of the aerosols, but this depends also on the type of the aerosol used, thus reflecting the influence of their nature. The urban model contains more black carbon than the continental (Tab. 5.3) and for this reason is more absorbing at the BOA and for the heating rate, while this property does not bind it to appear as reflective at the TOA. Besides, it can be said that the radiative impacts go down when the relative humidity increases to 50%, except at the TOA where the situation is more complex. At the TOA the two models do not present the same comportment at all. While the continental average model displays only diminution of the irradiance down to -50 Wm^{-2} for optical depth 2, the urban model shows an increment for small SZA (up to 50 Wm^{-2}) and then a slight diminution (down to -15 Wm^{-2}) for larger SZAs (the values depend on relative humidity). For this level, an increment of the relative humidity to 50% strengthens the radiative impacts for the continental average model, while for the urban model appears similar behaviour only for large SZAs, whereas for small SZAs weakens the radiative impacts of the aerosols. At the BOA there is diminution of the irradiance down to -400 or -500 Wm^{-2} , while the heating rate can reach 40-60 K/day at the aerosol layer level for $SZA = 0^\circ$. For comparison, it is juxtaposed that the mean

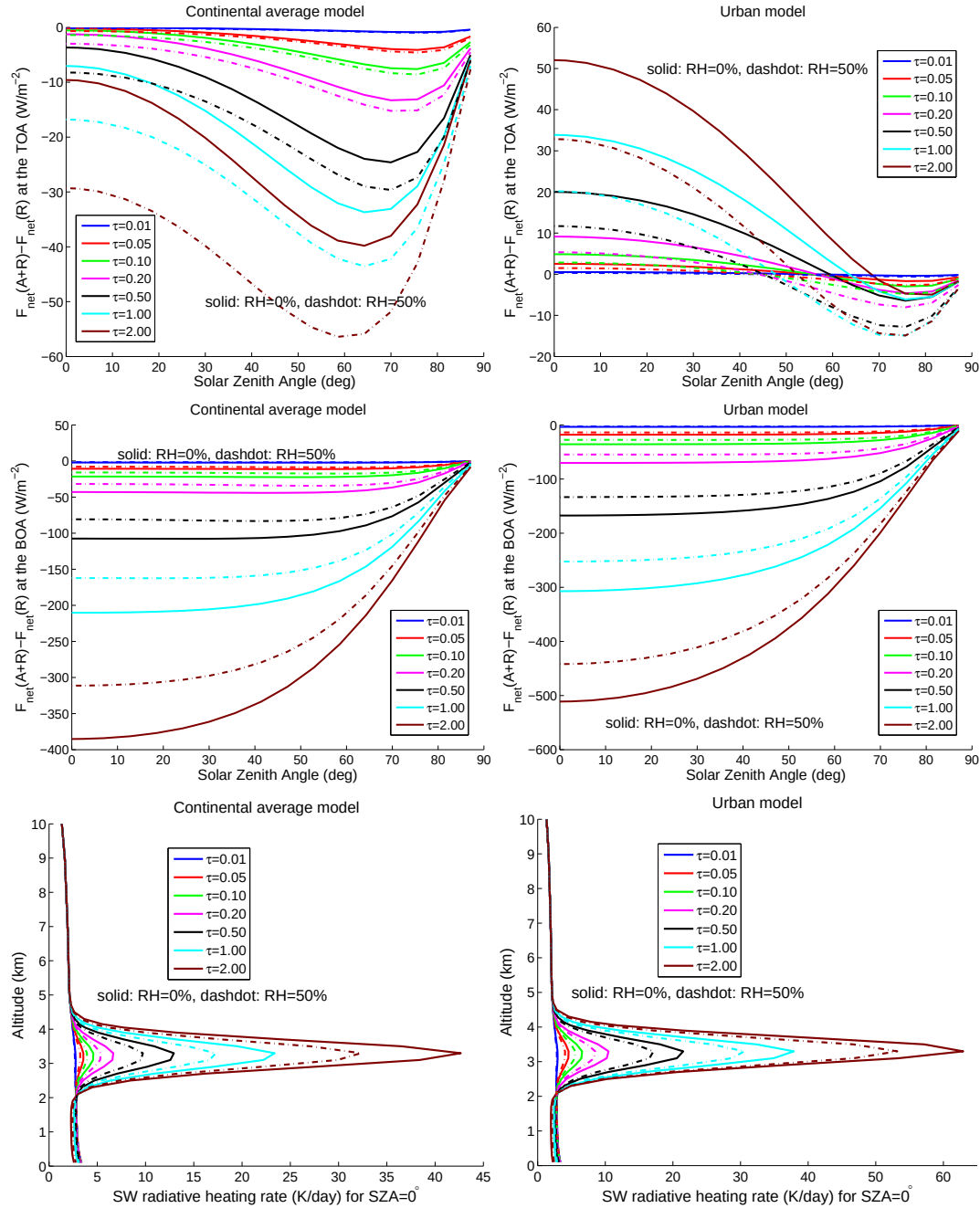


FIG. 5.10 – Direct radiative forcing of the aerosols at the TOA (top) and the BOA (middle) of the atmosphere and the corresponding SW heating rate (down) for different optical depths and for two aerosol models of OPAC : continental average (left) and urban (right).

relative error of continental average model for $\tau = 0.1$ is -1.2% at the TOA and -3.1% at the BOA, while for $\tau = 0.5$ the respective mean values are -3.5% and -13.5% . Here, we do not compare these results with the existing bibliography, as this will be done in the next section for the BB plumes of the ITOP 2004 campaign.

5.2.3 Radiative impact of the biomass burning aerosol layers

The lidar ALTO measures the backscatter (extinction) coefficient at 316 nm, but the radiative code *MOMO* needs the optical depth at 550 nm. For this reason we use the Angstrom coefficient from the OPAC model to convert the optical depth at 550 nm. This conversion diminishes the optical depths of the table 5.1 to about the half, that is about 0.6 for 24 July at 7 :45 and 26 July, as they have almost the same value, and about 0.13 for 24 July at 12 :30. We remind that the Angstrom coefficient depends on humidity and for this reason the optical depth varies with relative humidity. As previously, we use the continental average and the urban model from OPAC in order to simulate the rest of the optical properties of biomass burning aerosols, apart from the optical depth, so we arrive to similar results regarding the dependence of the SZA as them of figure 5.10, by taking into account the influence of the optical depth.

At the TOA, the direct radiative forcing varies between -5 and -0.2 Wm^{-2} when the optical depth is 0.06 and between -11 and -0.5 Wm^{-2} when it is 0.13 for the continental model. Respectively, for the urban model the variation is between -3 and 3 Wm^{-2} (optical depth 0.06) and between -6 and 6 Wm^{-2} (0.13), as previously the radiative forcing is positive for small SZA (Fig. 5.10). Fiebig et al. (2002) report an instantaneous ($SZA = 56^\circ$) direct radiative forcing for BB aerosols of -5.8 Wm^{-2} for an optical depth of 0.09 (710 nm), which seems to be in accordance of our results for the continental model for optical depth of 0.13 at 550 nm, even if the dependence with SZA in their results is similar to the urban model (heating for small SZA). Ross et al. (1998) find similar instantaneous values for $SZA = 60^\circ$ and optical depth around 0.1 (550 nm) in the shortwave part of spectrum. For larger values of optical depth at 630 nm (0.2-2.2), Christopher et al. (2000) mention that the instantaneous SW radiative forcing varies from -24 to -99 Wm^{-2} .

On the other hand, at the BOA the situation is simpler with cooling for both models and more precisely an identical attitude with SZA. The only difference is the value of direct forcing which may attain -30 Wm^{-2} for the continental model and -47 Wm^{-2} for the urban. Diurnal average surface forcings of -10 to -23 Wm^{-2} have been reported for BB particles in South America and Africa, which were transported out over the Atlantic Ocean, where the optical depth was 0.2 to 0.4 at 500 nm (Anderson et al., 1996). For larger optical depth (0.7 at 532 nm), Muller et al. (2000) reported a diurnal average radiative cooling of -70 Wm^{-2} at ground level. Alike to the BOA, the SW heating rate is similar among the two models, with higher values for the urban model, which may attain 8 K/day for $SZA = 0^\circ$, while the continental model may reach up to 5.5 K/day for optical depth of 0.13.

The instantaneous radiative impacts are not always useful, as the SZA changes with time especially for mid or high latitudes. For this reason, in figure 5.11 we present the variation of the radiative properties with time for OHP, but now only for the two cases of 24 July, as the optical depth of 26 July is very close to the matinal case of 24 July. For every image we will examine in more details the two extreme cases with null relative humidity. At the TOA these are the urban and the continental model for the afternoon case. The radiative forcing attains its minimum at 6 UTC and about 17-18 UTC, while it attains its maximum about 12 UTC. The mean daily value (the daytime one is a

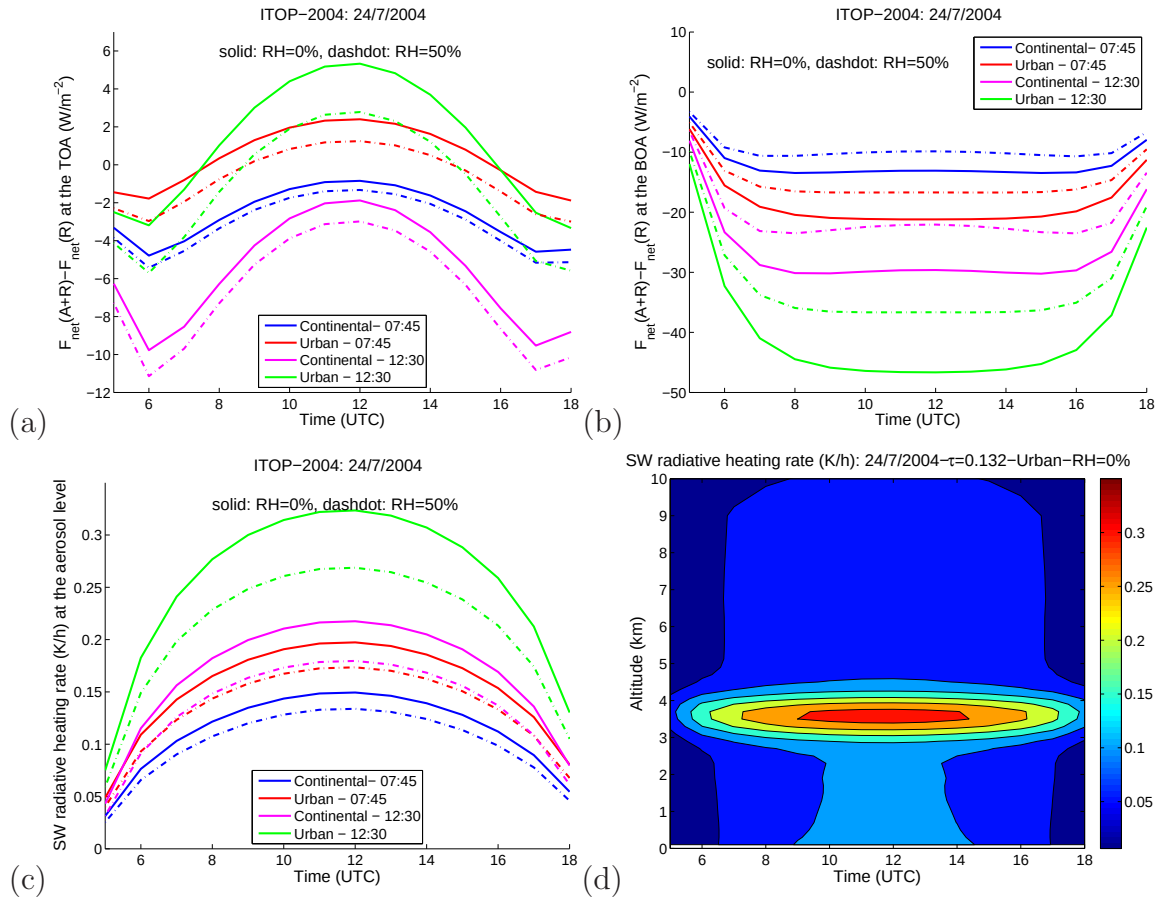


FIG. 5.11 – Radiative impacts of BB aerosols versus time (UTC) at OHP for 24/7/2004. For two options of relative humidity (0% and 50%), for two aerosol models (continental average and urban) and for two cases of optical depth ($\tau=0.115$ and $\tau=0.258$ at 316 nm) : (a) at the TOA, (b) at the BOA and (c) the SW radiative heating (K/h) at the aerosol level. (d) The 2D representation of SW radiative heating (K/h) for the case of urban model with RH=0% and $\tau=0.258$ at 316 nm.

little less than the double of the daily) for the urban model is 0.7 Wm^{-2} , while for the continental model is -3.3 Wm^{-2} . di Sarra et al. (2008) report a daily average forcing at the summer equinox about -13 Wm^{-2} for a class of BB and urban aerosols at the island of Lampedusa in the central Mediterranean. This value is about the double of -6.6 Wm^{-2} (optical depth 0.21 at 500 nm) mentioned by Markowicz et al. (2002) during the MINOS campaign for different types of aerosols, while for cases of fires they cite daily values between -5 and -15 Wm^{-2} for optical depth at 500 nm between 0.07 and 0.32 (or about -6 Wm^{-2} for optical depth 0.11). Formenti et al. (2002a), which detected a BB plume with optical depth 0.39 (500 nm), estimated a daytime radiative forcing of -22 Wm^{-2} at the TOA (thus the daily one should be around -15 Wm^{-2}). The abovementioned results seem to be in accordance with ours of the urban model, if we take into consideration that our optical depth is smaller.

At the BOA (Fig. 5.11b), our simulations indicate that the radiative cooling is almost

Model	RH	$\tau = 0.115$	$\tau = 0.258$
<i>Continental</i>	0%	1.58	2.06
<i>Continental</i>	50%	1.40	1.72
<i>Urban</i>	0%	2.14	3.02
<i>Urban</i>	50%	1.86	2.53

TAB. 5.4 – The SW radiative heating (K/day) as estimated at the level of the aerosol layer during the day for two OPAC models, two cases of relative humidity and two optical depths at 316 nm measured the 24/7/2004.

constant during daytime with average diurnal values of -7.0 Wm^{-2} for the continental model at morning and -23.2 Wm^{-2} for the urban model at afternoon. As previously, Markowicz et al. (2002) report values at Crete (MINOS campaign) between -3 and -24 Wm^{-2} for the fire cases, which becomes -5 Wm^{-2} for optical depth around 0.11. Besides, Formenti et al. (2002a) cite a daytime average of -64 Wm^{-2} (amounts to a daily value about -37 Wm^{-2}), for the same case as before. Once again, these results are similar (by taking into account the different optical depth) to ours and in accordance with the results presented above for other regions of the earth.

The image 5.11c presents the temporal variation of heating rate, while the table 5.4 exhibits the daytime radiative heating at the level of the aerosol layer (with the maximum concentration). Also, the image 5.11d shows the heating rate for the case of the urban model at noon with relative humidity null in order to better understand how it changes in altitude. It must be noted that the unity is different at the images and the table. The heating rate becomes maximum around noon, while its minimum average daytime value for null relative humidity is 1.58 K/day (continental-morning) and the maximum is 3.02 K/day (urban-noon). The respective daily values are 0.9 K/day and 1.8 K/day. In the Mediterranean there is only one study that tries to estimate the heating rate of BB aerosols and finds that it can be as large as 2.8 K/day ($SZA = 20^\circ$, optical depth 0.451 at 415.6 nm), albeit its estimation may be erroneous due to ignorance of the exact vertical profile (Pace et al., 2005). On the other hand, from the image 5.11d, it can be seen that the heating rate does not change only at the level of the aerosol layer, but also it varies below it around noon.

5.2.4 Perspectives

Apart of the estimation of the biomass burning aerosols radiative impacts at the site of OHP, it is interesting to find out what happens to these air masses and more precisely to them of 24 July, which are more significant and extensive in comparison to them of 26 July. Hence, we use the Lagrangian Particle Dispersion Model FLEXPART (Stohl et al. (2005), also described in section 2.3), in order to calculate the forward trajectories. The results are presented in figure 5.12 for the layer between 3 and 3.5 km asl. It can be seen that the air masses continue their journey in the Mediterranean basin and above the Ionian Sea are splitting in two parcels one towards the upper troposphere by passing from Albania and a second one, which stays in the lower troposphere by traversing Greece. This means that the BB plumes continue to influencing the atmosphere of the

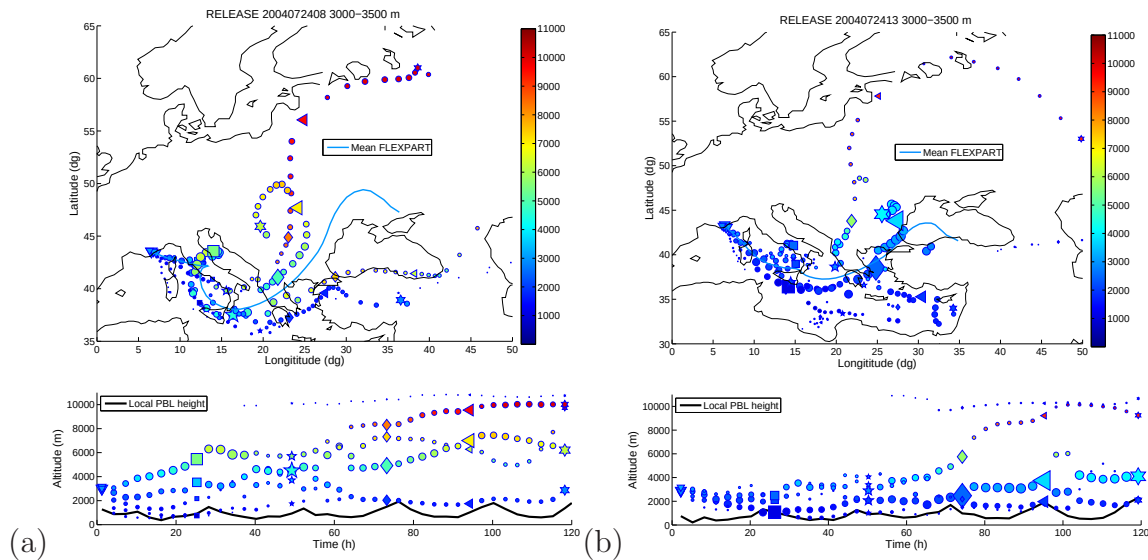


FIG. 5.12 – Forward transport of biomass burning aerosol layers, calculated by FLEXPART, for 24/7/2004 between 3000-3500 m asl at : (a) 8 UT and (b) 13 UT.

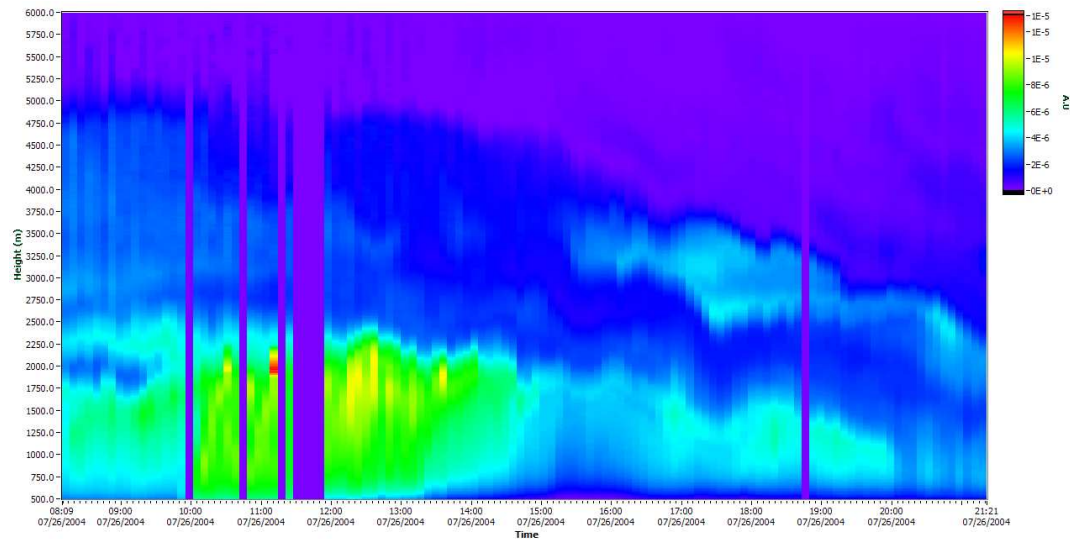


FIG. 5.13 – Backscatter coefficient at 355 nm ($m^{-1}sr^{-1}$) measured from the NTUA lidar system at Athens on 26/7/2004. An aerosol layer can be discerned between 2250 and 3750 m, from 15 :20 to 21 :20.

Mediterranean after their detection above OHP for several days. The next step is to examine if the air masses were detected after OHP in order to estimate either their radiative properties later on time or the dilution that the air masses have undergone. Indeed the measurements of the lidar at Athens two days later seem to confirm the previous hypothesis, with a layer between 2250 and 3750 m, from 15 :20 to 21 :20 (Fig. 5.13).

There is already the study of Formenti et al. (2002a), which calculates the radiative

impacts of BB aerosols originated from northern American fires above Greece. Nevertheless, it will be useful to estimate the radiative properties of BB aerosols for a second case in the Mediterranean area. The abovementioned case is interesting as the plume has been sampled many times during its way either by aircrafts or by lidar systems. Thus, there is the opportunity to further study this air mass in a Lagrangian way and to calculate its dilution and its radiative impacts above the Mediterranean Sea. But firstly, the connection between Athens and OHP must be corroborated and another possible detection to be investigated (e.g. above Italy).

5.3 Greek fires during the last days of august 2007

After examining the radiative impacts of a biomass burning plume arrived in the Mediterranean region from North America, which reveals the effect of outside sources to the Mediterranean climate and air quality, next we concentrate on a fire case ignited inside the basin and more precisely in south Greece.

5.3.1 Introduction

Southern Europe and the Mediterranean basin are regular affected by forest fires which can burn thousands of hectares in a few days. This can be seen on figure 5.14, which shows the total burnt area per year in the five Southern Member States of European Union (Portugal, Spain, France, Italy and Greece) since 1980. The statistics vary considerably from one year to the next, which clearly indicates how much the burnt area depends on seasonal meteorological conditions. In order to understand the disaster's size caused by fires in the Mediterranean basin, we mention that the burnt area for these 5 states of 2007 equals about the 1/23 of the Greek territory and that this year was not very special for the basin. Overall the 2007 was among the worse years of last decades for Italy and Greece regarding the burnt area, whereas for the western countries (Portugal, Spain, France) the burnt area was significantly below the average. Fires were

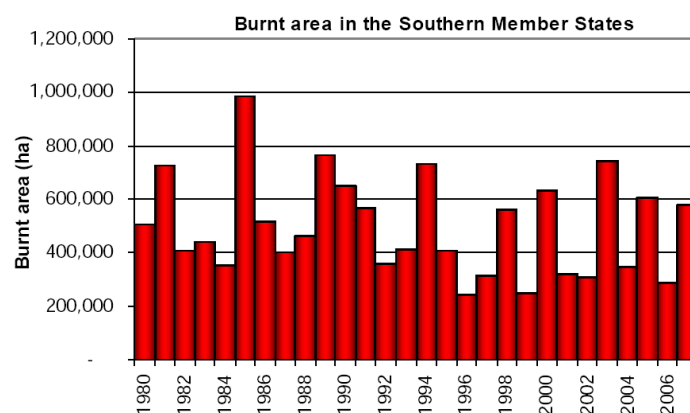


FIG. 5.14 – Burnt area climatology between 1980 and 2007 for 5 south Member States of European Union. After EFFIS (2008).

most severe in Greece, with a total of 3138 km^2 burned according to the provisional data from the European Commission Joint Research Center (EFFIS, 2008). Although the number of fires was similar to previous years, the severity of the burning events was much larger due to several heat waves in the preceding weeks, extended droughts and strong winds.

The largest fires burned at the end of August in the Peloponnese and in Euboea, the big island north of Athens. From late August to early September, a total of 2700 km^2 of forest (also Natura 2000 protected regions among them), olive groves and farmland were destroyed by the fires and 84 people, including fire-fighters, lost their lives (Liu et al., 2009). We should also notice the partial destruction of the broader area of Ancient Olympia, which consists a site of major international interest, due to its connection with the Olympic Games. Figure 5.15 shows the biomass burning plumes as registered by MODIS instrument the 25 August 2007. The white line in this figure is the trajectory of the CALIPSO satellite at 12 :05 UTC (see afterwards). In Peloponnese there are 5 fires simultaneously which are not adjacent, while in Euboea 2 fires. The plumes of all fires merge to one, which lays down to Africa. The intensity of the fires was such that emitted chemical species like ammonia (NH_3), ethane (C_2H_4) and methanol (CH_3OH), which are not easily detectable from satellites, were encountered by IASI (Coheur et al., 2009). On the other side, large CO plumes were observed above the Mediterranean basin and North Africa, with total CO columns exceeding $24 \times 10^{18} \text{ molecules/cm}^2$ and absolute volume mixing ratios up to 4 ppmv on the 25 August. Up to $30 \times 10^{18} \text{ molecules/cm}^2$ and 22 ppmv in the lower troposphere are retrieved close to the fires above the Peloponnese, but with larger uncertainty. The increase in CO burden due to these fires is estimated to 0.321 Tg, which is about 40% of the total annual anthropogenic emissions in Greece (Turquety et al., 2009).

5.3.2 Observations and modelling

The last week of August 2007 was characterized by a low pressure area centered above southeast Turkey and a strong anticyclone, centered above the Tyrrhenian Sea on 25 August, moving South-Eastwards and weakening in the following days. This resulted in strong North-Easterly winds above Greece, the so called etesians (see section 1.3). In addition to efficiently stirring the fires and increasing fire propagation, these strong winds rapidly exported the emitted biomass burning products towards the South-West (Fig. 5.15). Emissions from the large fires in the Peloponnese are transported in less than one day across the Mediterranean towards North Africa (Libya and Tunisia). The fire plume is then transported across North Africa around the high pressure system, recirculating to the Mediterranean basin over Algeria. At the end of August, recirculation from the Greek fire mix with local emissions from intense Algerian fires, transported to the North-East towards Italy.

These can be verified at figure 5.16, which shows the forward trajectories calculated by FLEXPART at four layers between 1 and 3 km asl, each one with vertical extension of 500 m, initialised at 12 UTC of 25 August 2007. In this figure there are the traces (lines) of the CALIPSO satellite for 3 days (25, 26 and 28/8), while the trajectories were initialised from the intersection of CALIPSO with the plume on 25/8. The location of the

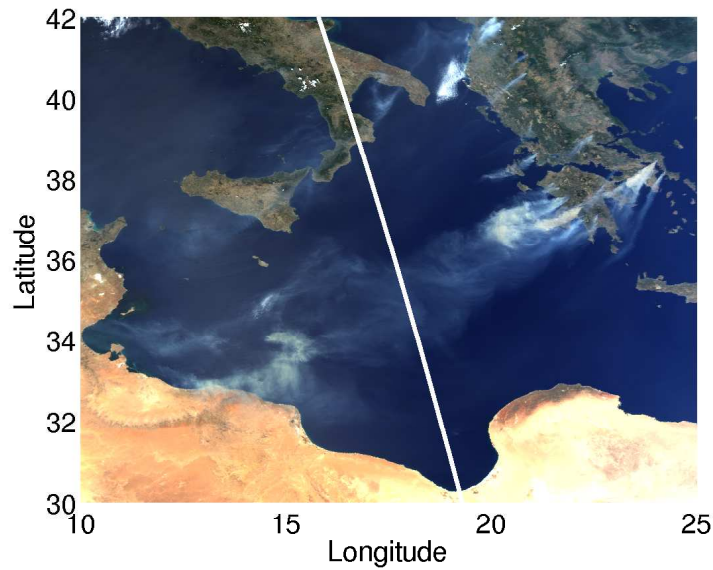


FIG. 5.15 – True colour MODIS image during the 25 August 2007 around noon showing the BB plumes in southern Greece and the trajectory of CALIPSO (in white).

air masses during these 3 days at noon are symbolised with diamonds, while the colour denotes the altitude. FLEXPART computes the trajectories of 2000 particles, which then are grouped in 5 clusters, symbolised with circles in the images. It can be seen, that there is not dispersion for the first day (until 26/8), but then the 5 clusters begin to draw away from each other and mostly after 28/8. The reason for the beginning of the dispersion is their interaction with the African boundary layer during 26/8, as it can be observed from the underneath images, which show the vertical evolution of the trajectories and the evolution of the mean local boundary layer height (black line). According to FLEXPART the CALIPSO detects on 26 August the air mass that has already detected the previous day at least between 2 and 3 km, on contrary CALIPSO does not achieve to measure the BB plume the 28 August, as the plume has not arrived yet the trace of CALIPSO. This fact permits to associate the CALIPSO measurements for 25 and 26 August in a Lagrangian way and to study the evolution of the BB plume. Also, from figure 5.16 it can be seen that the BB air masses stay in the Mediterranean region thus continuing to affect the air quality and the radiative properties of the atmosphere. The back trajectories of FLEXPART confirm that the air masses pass above the fire regions in Peloponnese, even if this is obvious from figure 5.15.

The CALIPSO satellite flies behind the Aqua satellite, providing cloud and aerosol measurements which are coincident and near-simultaneous with observations from the MODIS instrument on Aqua (Winker et al., 2007). It carries CALIOP, which is the first satellite lidar optimized for aerosol and cloud measurements and is also the first polarization lidar in space. CALIOP is based on a Nd :YAG laser operating at 1064 nm and 532 nm. Figure 5.17 presents the CALIPSO total attenuated backscatter signal at 532 nm for 25 (at 12 :05 UTC) and 26 (at 12 :50 UTC) August. It can be observed the detection of the BB plume the 25/8 between about 34 - 36° in latitude and 1-2.8 km

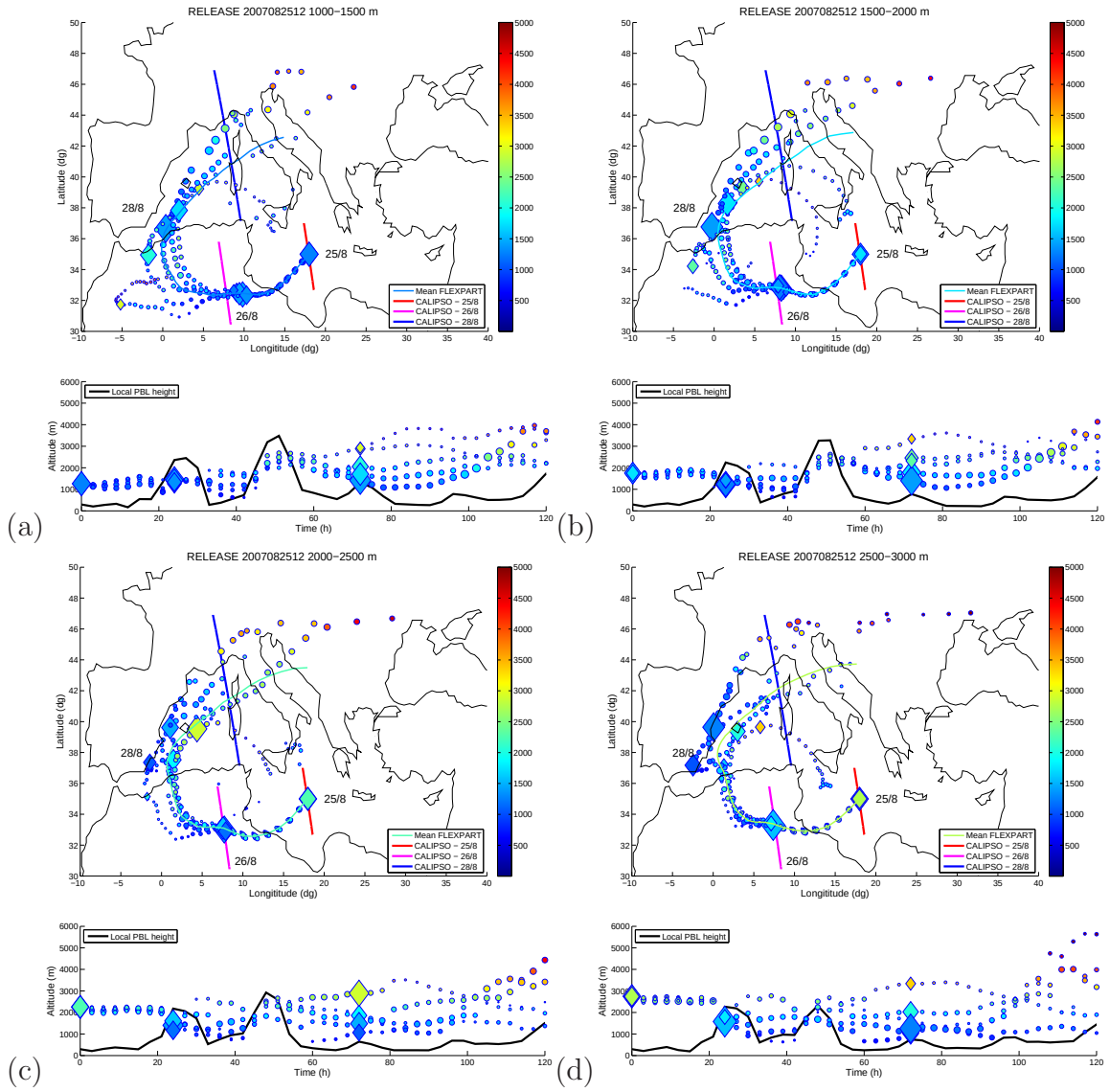


FIG. 5.16 – Forward FLEXPART trajectories initialised at 12 UTC of 25 August 2007 for 4 layers : (a) 1000-1500 m, (b) 1500-2000, (c) 2000-2500 m and (d) 2500-3000 m. The lines represent the CALIPSO traces at 25, 26 and 28 August. The diamonds are the locations of the air masses at the respective times of CALIPSO pass. Below every image, there is the temporal evolution of trajectory with altitude and in black the mean height of the local boundary layer. See text for more details.

in altitude and the 26/8 between about $31.5 - 33^\circ$ in latitude and 1.8-3 km in altitude. Above the layer of 26/8 around 4.5 km, a second thin layer can be localized. It seems that the layer shortened both in longitude and in altitude from the comparison of the two images due to dilution of the plume with the background atmosphere. In order to obtain a better idea of the vertical structure of these plumes, we inverse the lidar signal for two mean profiles (in order to increase the signal to noise ratio), which are indicated in figure 5.17 with the white regions between 7.5 and 8 km.

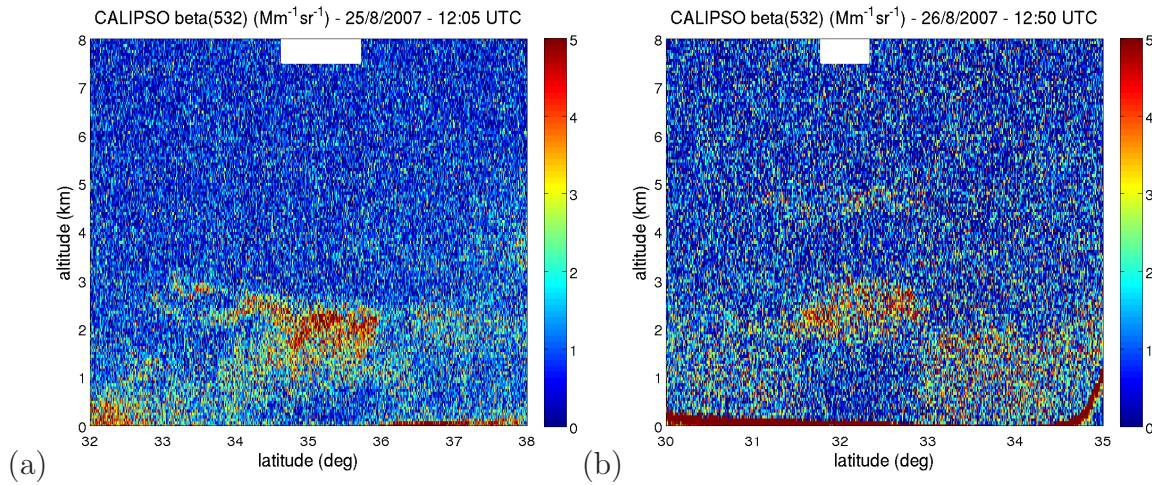


FIG. 5.17 – Two-dimensional CALIPSO total attenuated backscatter signal ($Mm^{-1}sr^{-1}$) at 532 nm for (a) 25/8/2007 at 12 :05 UTC and (b) 26/8/2007 at 12 :50 UTC. The white regions indicate the signal used for the inversion of figure 5.18a.

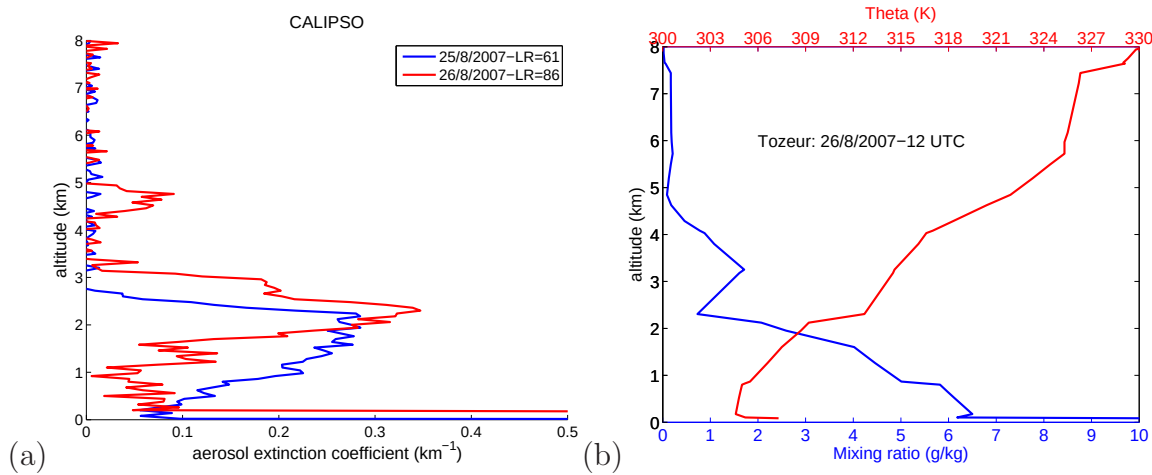


FIG. 5.18 – (a) CALIPSO extinction coefficient for 25/8/2007 (blue) calculated with lidar ratio equal to 61 sr and for 26/8/2007 (red) calculated with lidar ratio equal to 86 sr. (b) Radiosonde at Tozeur ($33.92^{\circ}N$, $8.17^{\circ}E$) for 26/8/2007 at 12 UTC, presenting the water mixing ratio (g/kg) (blue) and the potential temperature (K) (red).

The inversion of the lidar signal was realised by Damien Josset (LATMOS) with lidar ratio equal to 61 sr for 25/8 and 86 sr for 26/8. These values are within the interval $[32, 103]$ sr of the measurements realised at 355 nm for several BB plumes above Thessaloniki in northern Greece (Amiridis et al., 2009). The lidar ratios were chosen in order to coincide the optical depths computed by CALIPSO and MODIS. According to MODIS the BB layer optical depth of 25/8 is 0.48 with incertitude ± 0.06 . The fact that the measurement took place above the sea makes it more reliable than above the continent. Indeed, the optical depth of 26/8 (above Africa) is 0.47 but with incertitude of 20-30%. Figure 5.18a presents the extinction coefficients for the two days (25/8-blue

and 26/8-red). It can be observed that the 25/8 the plume almost attains the sea level, while for 26/8 there is another layer between 4 and 5 km. The plume of 26/8 is higher in altitude by about 500 m from this of 25/8, a fact that could be attributed to the radiative heating of the atmosphere. As, it was mentioned previously (section 5.1), the BB aerosols contain black carbon that absorbs solar radiation and warms the atmosphere, so it may be responsible for this uplift. On the other hand, at 26/8 the layer is pointier than the previous day, and it seems that up to about 2 km the aerosol load does not belong to the BB plume, as there is an abrupt variation in altitude. In order to examine this possibility, we make use of a radiosonde released at Tozeur ($33.92^{\circ}N$, $8.17^{\circ}E$, 86 m) at 12 UTC of 26/8, for which the water mixing ratio (blue) and the potential temperature (red) are presented in figure 5.18b. Indeed, there is a change in both quantities exactly above 2 km. According to FLEXPART, the BB plume passed above Tozeur the same time with the release of the radiosonde. Generally, the increase of potential temperature with height denotes that the atmosphere was stable this day. In the layer between 2 and 3 km, there is diminution of water mixing ratio, in accordance of what we expect about a BB plume, while this layer is even more stable than the rest of the troposphere. The aerosol load beneath 2 km is the local boundary layer charged probably with desert dust, as Tozeur is in the Sahara region. Thus, there is very possible to have a mixing of BB and desert aerosols at the altitude of 2 km, caused by the lifting of the boundary layer and the entrainment at its top.

5.3.3 Discussion

The next step is to estimate the impacts of this plume in the Mediterranean basin and more precisely its radiative impacts. We use once again the package OPAC in order to model the optical properties of the plume and we utilise the Continental average model. Figure 5.19 shows the direct radiative effect of BB aerosols at the TOA and the BOA for four cases of relative humidity (0%, 50%, 70% and 80%). As in the previous case of the ITOP campaign the increase of relative humidity increases the radiative impact at the TOA and contrary for the BOA. In both locations, the action of the aerosols is to cool the atmosphere (for this model). At the TOA is about $-35 Wm^{-2}$, while at the BOA is about $-120 Wm^{-2}$ for null relative humidity. These values are 3-4 higher than those of the second ITOP case (optical depth 0.13 at 550 nm), but this was prospective as now the optical depth is about 0.5 at 550 nm. Another difference with the ITOP case is that now at the TOA the direct effect does not vanish for small SZA. We should note that the abovementioned results are preliminary, even if we don not attain great differences with the final ones.

Of course, we should realise more simulations with other models of optical properties (like urban) in order to obtain more estimations about the radiative impact, as now we do not dispose any information about the nature of aerosols, apart that they are biomass burning. Although, this travail belongs to the perspectives together with the examination of the hypothesis that the BB aerosols have caused the uplifting of the plume due to radiation absorption (Fig. 5.17 and 5.18a). While, another subject that has to be studied is the dilution of the plume with the background atmosphere and the variation of its geometric characteristics (width) with time.

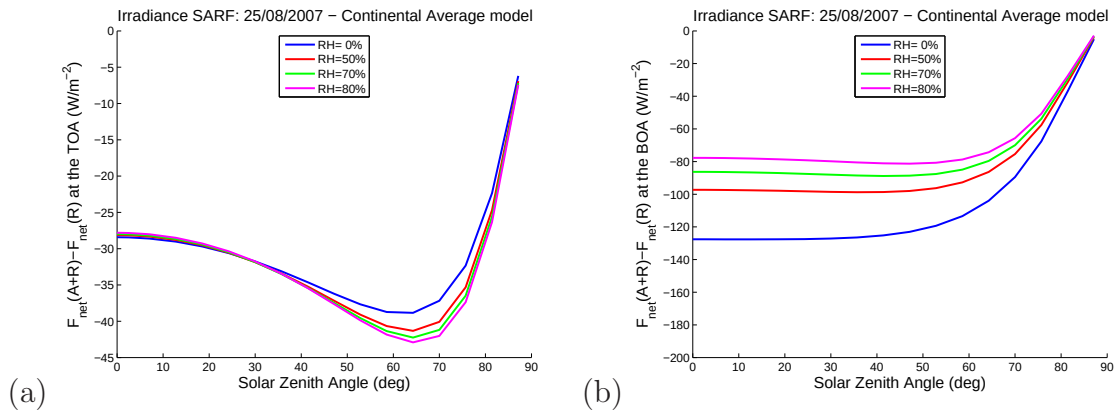


FIG. 5.19 – MOMO preliminary radiative impacts of the 25 August BB plume at the (a) TOA and (b) BOA by using the Continental average model of OPAC for modelling the optical properties of the aerosols.

5.4 Conclusions and perspectives

The Mediterranean region is affected by biomass burning aerosols either transported from other regions like North America and North-eastern Europe or produced locally due to warm and dry summers caused by the Mediterranean climate. These aerosols affect the regional climate, which is very sensitive in comparison with other regions of the earth. For this reason, we examined some cases of biomass burning plumes arrived in southern France at the Observatoire de Haute Provence during the international campaign ITOP 2004.

Before the estimation of the biomass burning (BB) radiative impacts, we realised some sensitivity tests using the radiative code *MOMO* and the aerosol modelling package OPAC and more precisely the aerosol models Continental average and Urban for two cases of relative humidity (0% and 50%). We have tested the sensitivity to changes of different parameters like the surface albedo, the aerosol's optical depth, the vertical position and extension of the aerosol layer, as well as the shape of the layer. The most determinant parameter is the surface albedo accompanied by the optical depth, when it is large enough (> 1), then follows the vertical position of the layer, of which the effect can be omitted to the first approximation. On the contrary, the shape and the vertical extension of the layer do not seem to influence significantly the radiative properties of the aerosols.

Then, we examined the impact of BB aerosols for three profiles, which were the most important registered during the ITOP campaign. Two profiles with optical depth around 0.12 at 316 nm were chosen (24 July morning and 26 July), and a third one with optical depth around 0.26 (24 July noon). We chose the Continental average and the Urban model from the OPAC package, in order to modelling the rest of their optical properties, by using available measurements taken during the campaign. Neither of the two models describe perfectly the aerosol properties measured during ITOP, nevertheless our target was mostly to estimate the limits of the radiative properties. At the TOA the radiative forcing depends on the model. For the continental average model is always

negative (cooling) with values between -11 and -0.2 Wm^{-2} , on the contrary for the urban model depends on the SZA (for small SZA there is warming, while for large SZA there is cooling), while it is between -6 and 6 Wm^{-2} . At the BOA, the radiative forcing is always negative (cooling), with values down to -30 Wm^{-2} for the continental average model and -47 Wm^{-2} for the urban model (the maximum radiative forcing is always 0 Wm^{-2} for SZA around 0°). The heating rate may reach 5.5 K/day for the continental average model and up to 8 K/day for the urban one. By taking into account, the variation of SZA during the day at OHP for 24 July, we can estimate the daily or daytime radiative impacts, which are not very different from the values presented above. Suggestively, we give some values, which represent the extremes. The maximum daily radiative forcing at the TOA is 0.7 Wm^{-2} for the urban model and the minimum -3.3 Wm^{-2} for the continental model. At the BOA the maximum daily value is -7 Wm^{-2} for the continental model and the minimum one is -23.2 Wm^{-2} for the urban model. On the other hand, the minimum daily heating rate is 1.4 K/day for the continental model (relative humidity 50%) and the maximum one is 3.02 K/day for the urban model (relative humidity 0%). Also, it should be noticed that the heating rate varies with time around noon, not only at the level of the aerosol layer but till down to the surface.

The perspectives of the abovementioned examination, are localized in the further investigation with Lagrangian way of the evolution of these biomass burning air masses in the broader area of the Mediterranean and the calculation of their radiative impacts later on time, as well as their dilution in the atmosphere. Also, it will be interesting to investigate the radiative impacts of aerosols (not only biomass burning) in a more systematic way in the Mediterranean region and to examine possible relations between quantities measured by lidar and these impacts (Wendisch et al., 2006).

Except from the fires outside the Mediterranean basin, the broader region is influenced by fires put in inside it. Indeed, the Mediterranean climate, which is dry and warm during the summer period, favours the burst of fires, especially after heatwaves. We presented an extreme fire case for the Mediterranean region, which took place the last days of August 2007 in southern Greece (Peloponnese). More precisely, we described a plume, which was measured in a Lagrangian way by the satellite lidar CALIOP aboard CALIPSO, for two consecutive days. The plume moved towards the African coast (Tunisia), due to north-eastern winds (etesians), while it returned to the Mediterranean Sea after a pass over Algeria. We realised some first simulations by following the previous methodology and we found that there is radiative cooling at the TOA, which is about -35 Wm^{-2} , while at the BOA is about -120 Wm^{-2} for null relative humidity, by using the continental average model of OPAC. Nevertheless, the principal points of this case are firstly to examine if the absorption of solar radiation is responsible for the observed uplifting of the plume during the time period of one day and secondly how are modifying the geometrical characteristics (width) of the layer with time. These two objectives are left as perspectives for the near future.

Conclusion générale

La Méditerranée est une région particulière de la Terre, qui se compose d'une mer quasi-fermée entourée d'une orographie complexe et le désert Sahara au sud. Le contraste mer-terre, mais également les régions montagneuses autour d'elle favorisent le développement des brises. Cette région de l'atmosphère constitue aussi un carrefour où les émissions polluées rencontrent les émissions naturelles. A cause de conditions sans nuages et l'ensoleillement intense pendant la période estivale, le bassin méditerranéen est particulièrement sensible à la pollution atmosphérique.

Dans ce travail, nous avons étudié deux constituants atmosphériques, l'ozone et les aérosols, qui jouent un rôle significatif dans le sein du bassin Méditerranéen. On a étudié la variabilité verticale de ces constituants et quelques processus qui l'influencent. Plus spécifiquement, on a répondu aux questions suivantes :

- Quels sont les processus qui influencent la variabilité verticale d'ozone et d'aérosols dans la basse troposphère de la Méditerranée orientale ?
- Jusqu'à quel point les mesures d'ozone au Pic du Midi sont-elles représentatives de la troposphère libre ?
- Quel est l'impact radiatif des aérosols feux de biomasse dans la troposphère en Méditerranée ?

Pour répondre à la première question on a utilisé les mesures de la campagne STAAARTE *Hellen* 96, qui était la première campagne aéroportée réalisée au dessus de la Méditerranée orientale. Malgré l'exploitation tardive des mesures d'ozone et d'aérosols du lidar ALTO, la base des données qui a été créée a permis de valider les mécanismes qui déterminent la stratification de l'atmosphère en Méditerranée orientale et de mettre en évidence l'influence d'un flux d'ouest persistant pendant la campagne. La concentration moyenne d'ozone dans la troposphère libre (45 ± 9 ppb) est en accord avec d'autres études réalisées dans la région. En général, pendant la campagne, les aérosols étaient mesurés plutôt dans la couche limite, avec l'exception des aérosols désertiques pendant le vol 21 et l'impact de l'usine électrogène de Megalopolis pendant le vol 24. En utilisant la corrélation entre l'ozone et les aérosols et en s'appuyant sur la concentration des oxydes d'azote (quand elle était disponible), on rend compte de l'origine des masses d'air à l'échelle régionale, on a mis en évidence quatre types des masses d'air qui déterminent la variabilité dans le bassin oriental pendant la période estivale tardive. Ce sont respectivement des masses d'air :

- o influencées par les émissions des précurseurs de l'ozone au niveau du bassin de la Méditerranée occidentale (péninsule Ibérique et côtes de l'Afrique du nord). Elles sont relativement riches en ozone et pauvres en aérosols ;

- o riches en ozone et aérosols exportées par des sources locales (sites urbains et industriels) ;
- o pauvres en ozone, soit avec une charge importante des aérosols désertiques (Sahara) soit appauvries dans la couche limite maritime ;
- o soumises à l'influence de la stratosphère au dessus de l'Europe du nord et par conséquent riches en ozone et pauvres en aérosols.

Pour aborder la deuxième question, on a utilisé les mesures de la campagne Pic 2005, qui a été organisée l'été de 2005 autour de la station d'haute altitude Pic du Midi (PDM). La station PDM se trouve à 2875 m d'altitude aux Pyrénées du nord et son importance se fonde sur l'existence des données d'ozone depuis le dix-neuvième siècle, grâce auxquels on peut suivre l'évolution de son niveau de fond. En général, les stations d'altitude sont influencées par les brises orographiques plutôt pendant la période estivale et quand le flux synoptique est relativement faible. Cette influence se traduit par un cycle diurne d'ozone inversé avec un minimum vers midi, ce qui a été confirmé pendant la campagne Pic 2005. Aussi, on a trouvé que le PDM n'échantillonne pas la troposphère libre la journée pendant l'été quand les conditions météorologiques sont anticycloniques. Plus précisément, l'ozone au PDM est plus faible par rapport aux mesures d'ALTO à la même altitude effectuées en plaine (28 km au nord-est de PDM). La brise de pente explique l'affaiblissement du niveau d'ozone au PDM par rapport de la troposphère libre et le cycle diurne inversé d'ozone, car le niveau d'ozone climatologique en plaine est plus petit de celui observé au PDM.

Afin de mieux comprendre les processus qui déterminent l'évolution d'ozone au PDM on a étudié de façon très détaillée la journée de 17 juin. On a utilisé un modèle lagrangien photochimique pour simuler la brise de pente et on a trouvé que sans l'intégration du mélange avec la troposphère libre il n'était pas possible de reproduire l'évolution d'ozone au PDM. Le modèle de la brise était assez robuste et en le contraignant avec des paramètres chimiques et dynamiques on est arrivé à estimer une influence de la couche limite entre 20 et 50% au cycle d'ozone du PDM.

Avec la troisième question, on passe à l'étude des aérosols et plus spécifiquement des aérosols feux de biomasse, qui ne sont pas beaucoup étudiés au niveau du bassin méditerranéen. Avant l'estimation des impacts radiatifs des aérosols feux de biomasse, on a réalisé des études de sensibilité afin de localiser les paramètres les plus pertinents, qui déterminent les impacts radiatifs. Pour ces études on a utilisé la base de modélisation optique des aérosols OPAC et plus spécifiquement, le modèle continental moyen et le modèle urbain pour deux cas d'humidité relative (0% et 50%). Les paramètres, par ordre décroissant en ce qui concerne l'impact radiatif, sont : l'albedo de la terre, l'épaisseur optique des aérosols (quand elle est importante), la position verticale de la couche d'aérosols, l'extension verticale de la couche et finalement la forme de la couche.

On a ensuite calculé les impacts radiatifs des aérosols feux de biomasse pour trois profils échantillonnés pendant la campagne internationale ITOP 2004 à l'Observatoire d'Haute Provence, qui se trouve au sud de la France. Le premier et le troisième profil avaient une épaisseur optique d'environ 0.12 à 316 nm, vu que le deuxième était plus important à 0.26. Pour estimer les paramètres optiques restants, on a utilisé également les deux modèles de la base OPAC, malgré le fait qu'ils ne sont pas capables de décrire

d'une façon satisfaisante les propriétés mesurées pendant la campagne ITOP. Cependant, ils peuvent offrir des estimations grossières. Au sommet de l'atmosphère le modèle continental prévoit un forçage radiatif instantané négatif (refroidissement), étant donné que le modèle urbain estime un réchauffement aux petits angles solaires zénithaux et un refroidissement pour les grands angles solaires zénithaux (on doit noter que le modèle n'est plus valable aux grands angles ($> 80^\circ$)). Au sol, le forçage radiatif instantané est négatif pour les deux modèles, bien que l'urbain est plus intense. De l'autre côté, le taux de chauffage obtient une valeur instantanée maximale à 5.5 K/day pour le modèle continental et respectivement, une valeur de 8 K/day pour le modèle urbain. En tenant compte, la variation journalière de l'angle solaire zénithale on a estimé les valeurs diurnes des impacts radiatifs pour l'OHP de la journée de 24 juillet. La valeur diurne maximale au sommet de l'atmosphère est 0.7 Wm^{-2} pour le modèle urbain, étant donné que la minimale est -3.3 Wm^{-2} pour le modèle continental. Au sol la valeur diurne maximale est -7 Wm^{-2} pour le modèle continental et la valeur minimale est -23.2 Wm^{-2} pour le modèle urbain. En plus, le taux de chauffage obtient la valeur diurne minimale de 1.4 K/day pour le modèle continental (humidité relative de 50%), étant donné que sa valeur maximale est 3.02 K/day pour le modèle urbain. Aussi, on doit noter que le taux de chauffage varie non seulement au niveau de la couche avec le temps, mais également au dessous d'elle jusqu'au sol.

Les résultats acquis pendant ce travail posent aussi de nouvelles questions. D'abord, en ce qui concerne la campagne STAAARTE *Hellen* 96, il serait utile de quantifier l'impact des émissions des précurseurs d'ozone émises par la péninsule Ibérique et la France au champ d'ozone de la Méditerranée orientale, parce que cette campagne est la première à relever cette influence aussi clairement. Une autre question ouverte est la faible concentration d'ozone dans la couche limite par rapport de la troposphère libre. Bien sûr ce minimum d'ozone est plus important pendant les vols 25 et 26 (au sud de 39°), pourtant on peut le noter plus ou moins dans tous les vols. On peut supposer que son explication réside dans la destruction photochimique ou la déposition, mais la réponse finale reste à clarifier. Finalement, une étude climatologique devrait être réalisée pour établir l'existence ou non d'un gradient d'ozone ou des ses émissions des précurseurs au niveau du pays.

Par ailleurs, la campagne Pic 2005 n'a pas permis de répondre à toutes les questions concernant les mesures d'ozone au PDM. Une nouvelle campagne pourrait utilement compléter les résultats obtenus pendant Pic 2005. Des mesures nocturnes avec les lidars, pourraient renforcer l'hypothèse que le PDM mesure la troposphère libre pendant la nuit quand la brise de pente n'apporte pas d'ozone depuis la couche limite et, qu'au contraire, les vents catabatiques transportent de l'ozone de la troposphère libre vers la plaine. Deuxièmement, les mesures chimiques (sauf l' O_3) étaient limitées pendant Pic 2005, quelques fois à cause des problèmes techniques ou des facteurs imprévus (comme avec le CO au CRA). Cet événement n'a pas permis une initialisation optimale du modèle photochimique de la brise de pente présenté, ou la validation du transport des masses d'air depuis la plaine vers le PDM avec plusieurs traceurs chimiques. Je pense que ça serait utile d'inclure à toutes les stations les mesures d'ozone, de monoxyde de carbone, des oxydes d'azote (NO , NO_2) et des particules et non seulement pour une

période d'un mois mais pour toute la période estivale (mai - septembre), de sorte qu'on puisse conclure plus explicitement sur les effets de la brise de pente aux mesures de PDM. Finalement, ça serait très utile d'enregistrer systématiquement des mesures aussi dans la troposphère libre par un petit avion, lequel pourra voler entre les différents sites d'une future campagne, afin de mieux échantillonner la troposphère libre par rapport aux sondes.

En ce qui concerne enfin les aérosols feux de biomasse, il serait utile d'examiner l'évolution de masses d'air échantillonnées à l'OHP au sein du bassin méditerranéen afin de calculer l'évolution temporelle de leurs impacts radiatifs et d'estimer la dilution de ces masses d'air. Il serait aussi utile d'estimer les impacts radiatifs des aérosols d'une façon climatologique et pour tous les types d'aérosols, car une étude sur plusieurs années n'existe pas pour la région méditerranéenne.

Annexe A

Quelques notions basiques du lidar

Le lidar (acronyme de la phrase anglaise ‘LIght Detection And Ranging’) est à la fois une technique ou un instrument de la télédétection active qui fonctionne à la région optique du spectre électromagnétique (ultraviolette, visible et infrarouge). Son principe de fonctionnement se fonde sur l’émission d’une brève impulsion vers la cible à mesurer et ensuite l’enregistrement du rayonnement rétrodiffusé par elle avec un télescope. Dans le milieu atmosphérique, le lidar peut mesurer avec une bonne précision plusieurs paramètres géophysiques, tels que la densité, la température, le vent, la concentration de nombreuses gaz traces et les propriétés optiques des aérosols ou des nuages. Un diagramme typique d’un lidar se présente à la figure 2.5(a) où on peut discerner la source laser (à gauche en haut), les différents éléments optiques, le télescope (à droite en haut), le système d’acquisition des signaux et finalement l’ordinateur pour sauvegarder les données. L’équation du lidar peut s’écrire :

$$P(z, \lambda) = P_0(\lambda) C \frac{O(z)}{z^2} \beta(z, \lambda) \exp \left[-2 \int_0^z \alpha(z, \lambda) d\zeta \right] \quad (\text{A.1})$$

avec :

- $P(z, \lambda)$ l’intensité lumineuse rétrodiffusée à la longueur d’onde λ par la distance z ,
- $P_0(\lambda)$ l’intensité lumineuse émise à la longueur d’onde λ ,
- C la constante du système, qui dépend de l’efficacité de détection (η), de l’aire de détection du télescope (A), de la durée d’impulsion du laser (τ_L) et de la vitesse de la lumière (c),
 $C = \eta A c \tau_L / 2$

- $O(z)$ la fonction de recouvrement,
- $\beta(z, \lambda)$ le coefficient volumique totale de rétrodiffusion,
 $\beta(z, \lambda) = \beta_{mol}(z, \lambda) + \beta_{aer}(z, \lambda)$
- $\alpha(z, \lambda)$ le coefficient d’extinction atmosphérique total.

$$\alpha(z, \lambda) = \alpha_{mol}(z, \lambda) + \alpha_{aer}(z, \lambda) = \alpha_{mol}^{abs}(z, \lambda) + \alpha_{aer}^{abs}(z, \lambda) + \alpha_{mol}^{dif}(z, \lambda) + \alpha_{aer}^{dif}(z, \lambda)$$

où *mol* et *aer* symbolisent les molécules et les aérosols, respectivement, vu que *abs* et *dif* symbolisent l’absorption et la diffusion.

En général, l’équation A.1 ne peut pas être résolue, car elle contient deux inconnues : les coefficients de rétrodiffusion et d’extinction. La solution pour le cas d’un gaz trace

est le principe DIAL (acronyme de la phrase anglaise ‘Differential Absorption Lidar’), qui consiste à envoyer dans l’atmosphère deux longueurs d’ondes en exploitant le fait que la section efficace des molécules atmosphériques dépend de la longueur d’onde. La première longueur d’onde (notée λ_1) est fortement absorbée par le polluant à mesurer (dans notre cas l’ozone), tandis que l’autre (notée λ_2) sert de référence de l’atmosphère (elle est moins absorbée). Le choix de la longueur d’onde est optimisé en fonction de la sensibilité désirée sur la mesure et la source laser utilisée (Papayannis et al., 1990). Par suite, en divisant les deux équations A.1 pour chaque longueur d’onde et en négligeant les termes qui sont indépendantes de la longueur d’onde, on obtient :

$$\frac{P(z, \lambda_1)}{P(z, \lambda_2)} = \frac{P_0(\lambda_1)}{P_0(\lambda_2)} \frac{\beta(z, \lambda_1)}{\beta(z, \lambda_2)} \frac{\exp \left[-2 \int_0^z \alpha(z, \lambda_1) d\zeta \right]}{\exp \left[-2 \int_0^z \alpha(z, \lambda_2) d\zeta \right]} \quad (\text{A.2})$$

En effectuant le logarithme de l’équation A.2 et en la dérivant par rapport à z , mais en tenant compte l’absorption par l’ozone dans le coefficient d’extinction :

$$\alpha(z, \lambda) = \alpha'(z, \lambda) + \alpha_{O_3}^{abs}(z, \lambda) = \alpha'(z, \lambda) + N_{O_3}(z) \sigma_{O_3}(\lambda)$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[\ln \left(\frac{P(z, \lambda_1)}{P(z, \lambda_2)} \right) \right] &= \frac{d}{dz} \left[\ln \left(\frac{\beta(z, \lambda_1)}{\beta(z, \lambda_2)} \right) \right] \\ &\quad - 2 \left[\alpha'(z, \lambda_1) - \alpha'(z, \lambda_2) + N_{O_3}(z) [\sigma_{O_3}(\lambda_1) - \sigma_{O_3}(\lambda_2)] \right] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Si on considère en premier ordre que la dépendance spectrale des coefficients de rétrodiffusion et d’extinction (sans l’ozone) est très faible, on trouve en première approximation une expression simple :

$$N_{O_3}(z) = - \frac{1}{2 [\sigma_{O_3}(\lambda_1) - \sigma_{O_3}(\lambda_2)]} \frac{d}{dz} \left[\ln \left(\frac{P(z, \lambda_1)}{P(z, \lambda_2)} \right) \right] \quad (\text{A.4})$$

La précision de la concentration d’ozone calculée par l’équation A.4 ou A.3 dépend des plusieurs paramètres qui peuvent grouper en deux termes (Ancellet et al., 1989). Le premier terme est l’erreur statistique associé aux fluctuations du bruit par le signal et le fond du ciel (la diffusion Rayleigh du rayonnement solaire), lequel peut être estimé par les paramètres du système (énergie d’émission, taille du télescope, temps d’intégration) et les coefficients d’absorption d’ozone. Le second terme est l’erreur systématique à cause de la dépendance spectrale par les propriétés d’absorption et de diffusion de l’atmosphère à chaque élément de volume qui contribue au signal enregistré. Cette erreur est corrigée en première approximation avec l’utilisation d’un modèle atmosphérique pour la densité moléculaire.

Pour le cas des aérosols, c’est possible de résoudre l’équation A.1 pour une longueur d’onde en utilisant un modèle atmosphérique ou une radiosondage pour estimer le profil de la densité atmosphérique et par celui avec des relations théoriques les coefficients de rétrodiffusion et d’extinctions des molécules. Le deuxième préalable est une hypothèse sur la relation entre le coefficient d’extinction et le coefficient de rétrodiffusion

des aérosols. Le rapport de ces quantités : $X_{aer}(z, \lambda) = \alpha_{aer}(z, \lambda)/\beta_{aer}(z, \lambda)$ s'appelle le rapport de lidar et il dépend de la longueur d'onde et l'altitude. Finalement, le troisième paramètre à définir est la valeur du coefficient de rétrodiffusion à une altitude de référence z_0 , qui est plutôt choisie à une région propre en aérosols et en haute altitude suivant la méthode de Klett (1981). En symbolisant $S(z, \lambda) = z^2 P(z, \lambda)$ et en omettant la dépendance par la longueur d'onde, on obtient :

$$\begin{aligned} \beta_{aer}(z) = & -\beta_{mol}(z) \\ & + \frac{S(z) \exp \left[-2(X_{aer} - X_{mol}) \int_{z_0}^z \beta_{mol}(\zeta) d\zeta \right]}{S(z_0) / [\beta_{aer}(z_0) + \beta_{mol}(z_0)] - 2X_{aer} \int_{z_0}^z S(\zeta) \exp \left[-2(X_{aer} - X_{mol}) \int_{z_0}^{\zeta} \beta_{mol}(z') dz' \right] d\zeta} \end{aligned} \quad (A.5)$$

On rappelle que $X_{mol}(z, \lambda) = \alpha_{mol}(z, \lambda)/\beta_{mol}(z, \lambda) = 8\pi/3$, quand l'absorption moléculaire n'est pas importante. Pratiquement, le rapport de lidar est supposé constant avec l'altitude pour les applications, surtout quand il n'y a aucune information disponible à priori. Cette méthode, qui est la plus simple possible, peut induire des erreurs jusqu'à 50% à cause de l'impact important du rapport de lidar (Bockmann et al., 2004). Cependant, cette approche fonctionne de façon satisfaisante quand il y a d'information a priori disponible (Klett, 1985). On doit noter qu'à nos jours, il y a d'autres systèmes lidar plus compliqués comme le Raman (Pappalardo et al., 2004) ou le HSRL (acronyme de la phrase anglaise 'High Spectral Resolution Lidar') (Esselborn et al., 2008), qui dépassent le problème susmentionné et ils offrent un enregistrement plus fiable des propriétés optiques d'aérosols.

Bibliographie

- Abel, S. J., Haywood, J. M., Highwood, E. J., Li, J., and Buseck, P. R. : Evolution of biomass burning aerosol properties from an agricultural fire in southern Africa, *Geophysical Research Letters*, 30, doi :10.1029/2003GL017342, 2003.
- Ackerman, A., Toon, O., Stevens, D., Heymsfeld, A., Ramanathan, V., and Welton, E. : Reduction of Tropical Cloudiness by Soot, *Science*, 288, 1042–1047, 2000.
- Alvarez II, R. J., Senff, C. J., Hardesty, R. M., Parrish, D. D., Luke, W. T., Watson, T. B., Daum, P. H., and Gillani, N. : Comparisons of airborne lidar measurements of ozone with airborne in situ measurements during the 1995 Southern Oxidants Study, *Journal of Geophysical Research*, 103, 31 155–31 171, 1998.
- Amiridis, V., Balis, D. S., Kazadzis, S., Bais, A., Giannakaki, E., Papayannis, A., and Zerefos, C. : Four-year aerosol observations with a Raman lidar at Thessaloniki, Greece, in the framework of European Aerosol Research Lidar Network (EARLINET), *Journal of Geophysical Research*, 110, doi :10.1029/2005JD006190, 2005.
- Amiridis, V., Balis, D., Giannakaki, E., Stohl, A., Kazadzis, S., Koukouli, M., and Zanis, P. : Optical characteristics of biomass burning aerosols over Southeastern Europe determined from UV-Raman lidar measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2431–2440, URL www.atmos-chem-phys.net/9/2431/2009/, 2009.
- Ancellet, G. and Beekmann, M. : Evidence for changes in the ozone concentrations in the free troposphere over southern France from 1976 to 1995, *Atmospheric Environment*, 31, 2835–2851, 1997.
- Ancellet, G. and Ravetta, F. : Compact airborne lidar for tropospheric ozone : description and field measurements, *Applied Optics*, 37, 5509–5521, 1998.
- Ancellet, G. and Ravetta, F. : On the usefulness of an airborne lidar for O_3 layer analysis in the free troposphere and the planetary boundary layer, *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 47–56, doi :10.1039/b205727a, 2003.
- Ancellet, G. and Ravetta, F. : Analysis and validation of ozone variability observed by lidar during the ESCOMPTE - 2001 campaign, *Atmospheric Research*, 74, 435–459, 2005.
- Ancellet, G., Papayannis, A., Megie, G., and Pelon, J. : Tropospheric ozone measurements using a Nd :YAG laser and the Raman shifting technique, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 6, 832–839, 1989.

- Anderson, B., Grant, W., Gregory, G., Browell, E., Sachse, J. C. G., Bagwell, D., Hudgins, C., Blake, D., and Blake, N. : Aerosols from biomass burning over the tropical South Atlantic region : distributions and impacts, *Journal of Geophysical Research*, 101, 24 117–24 137, 1996.
- Anderson, T. L., Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Knutti, R., Boucher, O., Rodhe, H., and Heintzenberg, J. : Climate forcing by aerosols - a hazy picture, *Science*, 300, 1103–1104, 2003.
- Andreae, M. and Gelencser, A. : Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3131–3148, URL www.atmos-chem-phys.net/6/3131/2006/, 2006.
- Andreae, M. and Merlet, P. : Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955–966, 2001.
- Andreae, M., Jones, C., and Cox, P. : Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature*, 435, 1187–1190, doi :10.1038/nature03671, 2005.
- Andreae, M. O. : Aerosols before pollution, *Science*, 315, 50–51, 2007.
- Andreae, M. O. and Crutzen, P. J. : Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052–1058, 1997.
- Aneja, V., Businger, S., Li, Z., Claiborn, C., and Murthy, A. : Ozone climatology at high elevations in the Southern Appalachians, *Journal of Geophysical Research*, 96, 1007–1021, 1991.
- Aneja, V. P., Claiborn, C. S., Li, Z., and Murthy, A. : Trends, seasonal variations and analysis of high-elevation surface nitric acid, ozone and hydrogen peroxide, *Atmospheric Environment*, 28, 1781–1790, 1994.
- Athanassiadis, G. A., Rao, S. T., Ku, J.-Y., and Clark, R. D. : Boundary layer evolution and its influence on ground-level ozone concentrations, *Environmental Fluid Mechanics*, 2, 339–357, 2002.
- Atlas, E. L. and Ridley, B. A. : The Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment : introduction, *Journal of Geophysical Research*, 101, 14 531–14 541, 1996.
- Balis, D., Amiridis, V., Zerefos, C., Gerasopoulos, E., Andreae, M., Zanis, P., Kazantzidis, A., Kazadzis, S., and Papayannis, A. : Raman lidar and sunphotometric measurements of aerosol optical properties over Thessaloniki, Greece during a biomass burning episode, *Atmospheric Environment*, 37, 4529–4538, 2003.
- Balis, D. S., Zerefos, C. S., Kourtidis, K., Bais, A. F., Hofzumahaus, A., Kraus, A., Schmitt, R., Blumthaler, M., and Gobbi, G. P. : Measurements and modeling of photolysis rates during the Photochemical Activity and Ultraviolet Radiation (PAUR) II campaign, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2000JD000136, 2002.
- Baltensperger, U., Gaggeler, H. W., Jost, D. T., Lugauer, M., Schwikowski, M., Weingartner, E., and Seibert, P. : Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *Journal of Geophysical Research*, 102, 19 707–19 715, 1997.

- Bellouin, N., Boucher, O., Haywood, J., and Reddy, M. S. : Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements, *Nature*, 438, 1138–1141, doi : 10.1038/nature04348, 2005.
- Bergamo, A., Tafuro, A., Kinne, S., De Tomasi, F., and Perrone, M. : Monthly-averaged anthropogenic aerosol direct radiative forcing over the Mediterranean based on AERONET aerosol properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6995–7014, URL www.atmos-chem-phys.net/8/6995/2008/, 2008.
- Berkowitz, C. M., Fast, J. D., and Easter, R. C. : Boundary layer vertical exchange processes and the mass budget of ozone : Observations and model results, *Journal of Geophysical Research*, 105, 14 789–14 805, 2000.
- Bethan, S., Vaughan, G., Gerbig, C., Volz-Thomas, A., Richer, H., and Tiddeman, D. : Chemical air mass differences near fronts, *Journal of Geophysical Research*, 103, 13 413–13 434, 1998.
- Beyrich, F., Weisensee, U., Sprung, D., and Gusten, H. : Comparative analysis of sodar and ozone profile measurements in a complex structured boundary layer and implications for mixing height estimation, *Boundary Layer Meteorology*, 81, 1–9, 1996.
- Bockmann, C., Wandinger, U., Ansmann, A., Bosenberg, J., Amiridis, V., Boselli, A., Delaval, A., Tomasi, F. D., Frioud, M., Grigorov, I. V., Hagard, A., Horvat, M., Iarlori, M., Komguem, L., Kreipl, S., Larcheveque, G., Matthias, V., Papayannis, A., Pappalardo, G., Rocadenbosch, F., Rodrigues, J. A., Schneider, J., Shcherbakov, V., and Wiegner, M. : Aerosol lidar intercomparison in the framework of the EARLINET project. 2. Aerosol backscatter algorithms, *Applied Optics*, 43, 977–989, 2004.
- Bolle, H.-J., ed. : Mediterranean climate, variability and trends, *Regional climate studies*, Springer, Berlin, Germany, 2003.
- Bonasoni, P., Stohl, A., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Colombo, T., and Evangelisti, F. : Background ozone variations at Mt. Cimone station, *Atmospheric Environment*, 34, 5183–5189, 2000.
- Bosenberg, J., Senff, C., and Schaberl, T. : Remote sensing of turbulent vertical flux profiles and the budget of ozone in the convective boundary layer with DIAL and radar-RASS, in : *Instrument development for atmospheric research and monitoring*, edited by Bosenberg, J., Brassington, D. J., and Simon, P. C., pp. 182–190, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1997.
- Bossert, J. E. and Cotton, W. R. : Regional-scale flows in mountainous terrain. Part I : a numerical and observational comparison, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 122, 1449–1471, 1994.
- Bowman, D., Balch, J., Artaxo, P., Bond, W., Carlson, J., Cochrane, M., D’Antonio, C., DeFries, R., Doyle, J., Harrison, S., Johnston, F., Keeley, J., Krawchuk, M., Kull, C., Marston, J., Moritz, M., Prentice, I., Roos, C., Scott, A., Swetnam, T., van der Werf, G., and Pyne, S. : Fire in the Earth System, *Science*, 324, 481–484, doi :10.1126/science.1163886, 2009.

- Brasseur, G., Prinn, R., and Pszenny, A. : Atmospheric Chemistry in a Changing World, Springer, New York, 2003.
- Brasseur, G. P., Hauglustaine, D. A., Walters, S., Rasch, P. J., Muller, J. F., Granier, C., and Tie, X. X. : MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 1. Model description, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28 265–28 289, 1998.
- Brock, C. A., Sullivan, A. P., Peltier, R. E., Weber, R. J., Wollny, A., de Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Atlas, E. L., Stohl, A., Trainer, M. K., Cooper, O. R., Fehsenfeld, F. C., Frost, G. J., Holloway, J. S., Hubler, G., Neuman, J. A., Ryerson, T. B., Warneke, C., and Wilson, J. C. : Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer : 2. Evolution of chemical and microphysical properties, *Journal of Geophysical Research*, 113, doi :10.1029/2007JD009241, 2008.
- Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E., and Chollet, J. P. : Modelling photochemistry in alpine valleys, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2341–2355, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/5/2341/, 2005.
- Campistron, B., Pointin, Y. B., Lohou, F., and Pages, J.-P. : Aspect sensitivity of VHF radar echoes observed in the middle and upper troposphere during the passage of a cut-off low, *Radio Science*, 34, 667–679, 1999.
- Chalita, S., Hauglustaine, D. A., Le Treut, H., and Muller, J.-F. : Radiative forcing due to increased tropospheric ozone concentrations, *Atmospheric Environment*, 30, 1641–1646, 1996.
- Chandra, S., Ziemke, J. R., and Martin, R. V. : Tropospheric ozone at tropical and middle latitudes derived from TOMS/MLS residual : Comparison with a global model, *Journal of Geophysical Research*, 108, doi :10.1029/2002JD002912, 2003.
- Chevalier, A. : Développement du service d’observation PAES : pollution atmosphérique à l’échelle synoptique, bilan de l’ozone dans la troposphère libre, Ph.D. thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France, 2007.
- Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordonez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., and Cousin, J.-M. : Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere : a ground-based study for western Europe over the period 2001-2004, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4311–4326, URL www.atmos-chem-phys.net/7/4311/2007/, 2007.
- Chevalier, A., Gheusi, F., Attie, J.-L., Delmas, R., Zbinden, R., Athier, G., and Cousin, J.-M. : Carbon monoxide observations from ground stations in France and Europe and long trends in the free troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8, 3313–3356, URL www.atmos-chem-phys-discuss.net/8/3313/2008/, 2008.
- Chow Katopodes, F., Weigel, A. P., Street, R. L., Rotach, M. W., and Xue, M. : High-resolution large-eddy simulations of flow in a steep alpine valley. Part I : methodology, verification, and sensitivity experiments, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 45, 63–86, 2006.

- Christopher, S., Chou, J., Zhang, J., Li, X., Berendes, T., and Welch, R. M. : Shortwave direct radiative forcing of biomass burning aerosols estimated using VIRS and CERES data, *Geophysical Research Letters*, 27, 2197–2200, 2000.
- Chung, C., Ramanathan, V., Kim, D., and Podgorny, I. : Global anthropogenic aerosol direct forcing derived from satellite and ground-based observations, *Journal of Geophysical Research*, 110, doi :10.1029/2005JD006356, 2005.
- Chylek, P. and Wong, J. : Effect of absorbing aerosols on global radiation budget, *Geophysical Research Letters*, 22, 929–931, 1995.
- CNRS : Meso-NH scientific documentation, Tech. rep., Météo France–CNRS, URL <http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh/>, 2009.
- Coheur, P.-F., Clarisse, L., Turquety, S., Hurtmans, D., and Clerbaux, C. : IASI measurements of reactive trace species in biomass burning plumes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5655–5667, URL www.atmos-chem-phys.net/9/5655/2009/, 2009.
- Colette, A. and Ancellet, G. : Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part II : Climatological analysis of the past 30 years, *Atmospheric Environment*, 39, 5423–5435, 2005.
- Colette, A., Ancellet, G., and Borchi, F. : Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part I : Study of air mass origin using multivariate analysis, clustering and trajectories, *Atmospheric Environment*, 39, 5409–5422, 2005.
- Colette, A., Ancellet, G., Menut, L., and Arnold, S. R. : A Lagrangian analysis of the impact of transport and transformation on the ozone stratification observed in the free troposphere during the ESCOMPTE campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3487–3503, URL www.atmos-chem-phys.net/6/3487/2006/, 2006.
- Couach, O., Balin, I., Jimenez, R., Ristori, P., Perego, S., Kirchner, F., Simeonov, V., Calpini, B., and van den Bergh, H. : An investigation of ozone and planetary boundary layer dynamics over the complex topography of Grenoble combining measurements and modeling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 549–562, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/549/, 2003.
- Cristofanelli, P., Bonasoni, P., Carboni, G., Calzolari, F., Casarola, L., Zauli Sajani, S., and Santaguida, R. : Anomalous high ozone concentrations recorded at a high mountain station in Italy in summer 2003, *Atmospheric Environment*, 41, 1383–1394, 2007.
- Crutzen, P. and Andreae, M. : Biomass burning in the tropics : impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669–1678, 1990.
- Crutzen, P. and Ramanathan, V. : The Parasol Effect on Climate, *Science*, 302, 1678–1680, 2003.
- Crutzen, P. J. and Zimmermann, P. H. : The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, 43AB, 136–151, 1991.
- Crutzen, P. J., Lawrence, M. G., and Poschl, U. : On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus*, 51A-B, 123–146, 1999.

- Daniel, J. S. and Solomon, S. : On the climate forcing of carbon monoxide, *Journal of Geophysical Research*, 103, 13 249–13 260, 1998.
- de Wekker, S. F. J. : Observational and numerical evidence of depressed convective boundary layer heights near a mountain base, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 47, 1017–1026, 2008.
- de Wekker, S. F. J., Zhong, S., Fast, J. D., and Whiteman, C. D. : A numerical study of the thermally driven plain-to-basin wind over idealized basin topographies, *Journal of Applied Meteorology*, 37, 606–622, 1998.
- de Wekker, S. F. J., Steyn, D. G., and Nyeki, S. : A comparison of aerosol-layer and convective boundary-layer structure over a mountain range during STAAARTE 1997, *Boundary Layer Meteorology*, 113, 249–271, 2004.
- Delbarre, H., Augustin, P., Said, F., Campistron, B., Benech, B., Lohou, F., Puygrenier, V., Moppert, C., Cousin, F., Freville, P., and Frejafon, E. : Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE, *Atmospheric Research*, 74, 403–433, 2005.
- Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V.-H., eds. : *Physique et Chimie de l' Atmosphère*, Échelles, Belin, Paris, France, 2005.
- Demko, J. C., Geerts, B., Miao, Q., and Zehnder, J. A. : Boundary layer energy transport and cumulus development over a heated mountain : an observational study, *Monthly Weather Review*, 137, 447–468, 2009.
- Derwent, R. G., Davies, T. J., Delaney, M., Dollard, G. J., Field, R. A., Dumitrean, P., Nason, P. D., Jones, B. M. R., and Pepler, S. A. : Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C_2 - C_8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996, *Atmospheric Environment*, 34, 297–312, 2000.
- di Sarra, A., Pace, G., Meloni, D., De Silvestri, L., Piacentino, S., and Monteleone, F. : Surface shortwave radiative forcing of different aerosol types in the central Mediterranean, *Geophysical Research Letters*, 35, doi :10.1029/2007GL032395, 2008.
- Dickerson, R. R. : Measurements of reactive nitrogen compounds in the free troposphere, *Atmospheric Environment*, 18, 2585–2593, 1984.
- Dorling, S., Davies, T., and Pierce, C. : Cluster analysis : a technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry - method and applications, *Atmospheric Environment*, 26A, 2575–2581, 1992.
- Dubosclard, G., Benech, B., Noilhan, J., and Druilhet, A. : Etude expérimentale de la couche limite au dessus d'un relief modéré proche d'une chaîne de montagne. Partie III : Structure turbulente de la couche limite convective au voisinage du sol analysée par sondage acoustique, *Boundary Layer Meteorology*, 25, 107–119, 1983.
- Dubovik, O., Holben, B., Eck, T., Smirnov, A., Kaufman, Y., King, M., Tanre, D., and Slutsker, I. : Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59, 590–608, 2002.

- Dulac, F. and Chazette, P. : Airborne study of a multi-layer aerosol structure in the eastern Mediterranean observed with the airborne polarized lidar ALEX during a STAAARTE campaign (7 June 1997), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1817–1831, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/1817/, 2003.
- Eck, T., Holben, B., Reid, J., Dubovik, ., Smirnov, A., O'Neill, N., Slutsker, I., and Kinne, S. : Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban, and desert dust aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 104, 31 333–31 349, 1999.
- Eck, T., Holben, B., Reid, J., O'Neill, N., Schafer, J., Dubovik, O., Smirnov, A., Yamasoe, M., and Artaxo, P. : High aerosol optical depth biomass burning events : A comparison of optical properties for different source regions, *Geophysical Research Letters*, 30, doi : 10.1029/2003GL017861, 2003.
- EFFIS : Forest fires in Europe 2007, Tech. rep., European Commission, Joint Research Centre, URL <http://effis.jrc.ec.europa.eu/reports/fire-reports>, 2008.
- Egger, J. : On the linear two-dimensional theory of thermally induced slope winds, *Contributions to Atmospheric Physics*, 54, 465–481, 1981.
- Esselborn, M., Wirth, M., Fix, A., Tesche, M., and Ehret, G. : Airborne high spectral resolution lidar for measuring aerosol extinction and backscatter coefficients, *Applied Optics*, 47, 346–358, 2008.
- EU : DIRECTIVE 2002/3/EC relating to ozone in ambient air, *Official Journal of the European Communities*, L 67, 14–30, 2002.
- Evans, M., Shallcross, D., Law, K., Wild, J., Simmonds, P., Spain, T., Berrisford, P., Methven, J., Lewis, A., McQuaid, J., Pilling, M., Bandy, B., Penkett, S., and Pyle, J. : Evaluation of a Lagrangian box model using field measurements from EASE (Eastern Atlantic Summer Experiment) 1996, *Atmospheric Environment*, 34, 3843–3863, 2000.
- Fehsenfeld, F., Ancellet, G., Bates, T., Goldstein, A., Hardesty, R., Honrath, R., Law, K., Lewis, A., Leaitch, R., McKeen, S., Meagher, J., Parrish, D., Pszenny, A., Russell, P., Schlager, H., Seinfeld, J., Talbot, R., and Zbinden, R. : International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT) : North America to Europe - Overview of the 2004 summer field study, *Journal of Geophysical Research*, 111, doi : 10.1029/2006JD007829, 2006.
- Fehsenfeld, F. C., Bollinger, M. J., Liu, S. C., Parrish, D. D., McFarland, M., Trainer, M., Kley, D., Murphy, P. C., and Albritton, D. L. : A study of ozone in the Colorado mountains, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1, 87–105, 1983.
- Fell, F. and Fischer, J. : Numerical simulation of the light field in the atmosphere-ocean system using the matrix-operator method, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 69, 351–388, 2001.
- Fiebig, M., Petzold, A., Wandinger, U., Wendisch, M., Kiemle, C., Stifter, A., Ebert, M., Rother, T., and Leiterer, U. : Optical closure for an aerosol column : Method, accuracy, and inferable properties applied to a biomass-burning aerosol and its radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2000JD000192, 2002.

- Fiebig, M., Stohl, A., Wendisch, M., Eckhardt, S., and Petzold, A. : Dependence of solar radiative forcing of forest fire aerosol on ageing and state of mixture, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 881–891, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/881/, 2003.
- Fischer, E. V., Talbot, R. W., Dibb, J. E., Moody, J. L., and Murray, G. L. : Summertime ozone at Mount Washington : Meteorological controls at the highest peak in the northeast, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi :10.1029/2004JD004841, 2004.
- Fischer, H., Nikitas, C., Parchatka, U., Zenker, T., Harris, G. W., Matuska, P., Schmitt, R., Mihelcic, D., Muesgen, P., Paetz, H. -W., Schultz, M., and Volz-Thomas, A. : Trace gas measurements during the Oxidizing Capacity of the Tropospheric Atmosphere campaign 1993 at Izana, *Journal of Geophysical Research*, 103, 13 505–13 518, 1998.
- Fischer, H., Kormann, R., Klupfel, T., Gurk, C., Konigstedt, R., Parchatka, U., Muhle, J., Rhee, T. S., Brenninkmeijer, C. A. M., Bonasoni, P., and Stohl, A. : Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 725–738, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/725/, 2003.
- Fischer, H., Lawrence, M., Gurk, C., Hoor, P., Lelieveld, J., Hegglin, M., Brunner, D., and Schiller, C. : Model simulations and aircraft measurements of vertical, seasonal and latitudinal O_3 and CO distributions over Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 339–348, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/6/339/, 2006.
- Fishman, J., Solomon, S., and Crutzen, P. J. : Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone, *Tellus*, 31, 432–446, 1979.
- Fishman, J., Wozniak, A. E., and Creilson, J. K. : Global distribution of tropospheric ozone from satellite measurements using the empirically corrected tropospheric ozone residual technique : Identification of the regional aspects of air pollution, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 893–907, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/893/, 2003.
- Formenti, P., Andreae, M. O., Andreae, T. W., Galani, E., Vasaras, A., Zerefos, C., Amiridis, V., Orlovsky, L., Karnieli, A., Wendisch, M., Wex, H., Holben, B. N., Maenhaut, W., and Lelieveld, J. : Aerosol optical properties and large-scale transport of air masses : Observations at a coastal and a semiarid site in the eastern Mediterranean during summer 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106, 9807–9826, 2001.
- Formenti, P., Boucher, O., Reiner, T., Sprung, D., Andreae, M. O., Wendisch, M., Wex, H., Kindred, D., Tzortziou, M., Vasaras, A., and Zerefos, C. : STAAARTE-MED 1998 summer airborne measurements over the Aegean Sea 2. Aerosol scattering and absorption, and radiative calculations, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2001JD001536, 2002a.
- Formenti, P., Reiner, T., Sprung, D., Andreae, M. O., Wendisch, M., Wex, H., Kindred, D., Dewey, K., Kent, J., Tzortziou, M., Vasaras, A., and Zerefos, C. : STAAARTE-MED 1998 summer airborne measurements over the Aegean Sea 1. Aerosol particles and trace gases, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2001JD001337, 2002b.

- Forrer, J., Ruttimann, R., Schneiter, D., Fischer, A., Buchmann, B., and Hofer, P. : Variability of trace gases at the high-Alpine site Jungfraujoch caused by meteorological transport processes, *Journal of Geophysical Research*, 105, 12 241–12 251, 2000.
- Forster, C., Stohl, A., and Seibert, P. : Parameterization of convective transport in a Lagrangian Particle Dispersion Model and its evaluation, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46, 403–422, doi :10.1175/JAM2470.1, 2007.
- Furger, M., Dommen, J., Graber, W. K., Poggio, L., Prevot, A. S. H., Emeis, S., Grell, G., Trickl, T., Gomiscek, B., Neininger, B., and Wotawa, G. : The VOTALP Mesolcina Valley Campaign 1996 - concept, background and some highlights, *Atmospheric Environment*, 34, 1395–1412, 2000.
- Galani, E., Balis, D., Zanis, P., Zerefos, C., Papayannis, A., Wernli, H., and Gerasopoulos, E. : Observations of stratosphere-to-troposphere transport events over the eastern Mediterranean using a ground-based lidar system, *Journal of Geophysical Research*, 108, doi :10.1029/2002JD002596, 2003.
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., Garcia, J., and Millan, M. : Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay : analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe, *Atmospheric Environment*, 36, 1349–1361, 2002.
- Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., Garcia, J., and Millan, M. : Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1469–1484, URL www.atmos-chem-phys.net/6/1469/2006/, 2006.
- Geerts, B., Miao, Q., and Demko, J. C. : Pressure perturbations and upslope flow over a heated, isolated mountain, *Monthly Weather Review*, 136, 4272–4288, 2008.
- Gerasopoulos, E., Andreae, M. O., Zerefos, C. S., Andreae, T. W., Formenti, D. B. P., Merlet, P., Amiridis, V., and Papastefanou, C. : Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 2025–2041, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/2025/, 2003.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N. : Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, *Journal of Geophysical Research*, 110, doi :10.1029/2005JD005991, 2005.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaudb, J.-P., and Mihalopoulos, N. : Origin and variability of particulate matter (PM₁₀) mass concentrations over the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 40, 4679–4690, 2006a.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donoussis, C., Mihalopoulos, N., and Kanakidou, M. : Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 40, 3057–3069, 2006b.
- Gheusi, F. and Stein, J. : Lagrangian description of airflows using Eulerian passive tracers, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 128, 337–360, 2002.

- Gheusi, F., Chevalier, A., Delmas, R., Athier, G., Bouchou, P., Cousin, J.-M., Meyerfeld, Y., Laj, P., Sellegri, K., and Ancellet, G. : Ozone et pollution atmosphérique à grande échelle (1). Le réseau de surveillance Paes, *La Météorologie*, 58, 30–35, 2007.
- Gheusi, F., Ravetta, F., Delbarre, H., Tsamalis, C., Chevalier, A., Leroy, C., Augustin, P., Delmas, R., Ancellet, G., Athier, G., Bouchou, P., Campistron, B., Cousin, J., Fourmentin, M., and Meyerfeld, Y. : Pic 2005, a field campaign to investigate low-tropospheric ozone variability in the Pyrenees, *Atmospheric Research*, submitted, 2010.
- Glavas, S. : Surface ozone and NO_x concentrations at a high altitude Mediterranean site, Greece, *Atmospheric Environment*, 33, 3813–3820, 1999.
- Godowitch, J. M. : Vertical ozone fluxes and related deposition parameters over agricultural and forested landscapes, *Boundary Layer Meteorology*, 50, 375–404, 1990.
- Greenhut, G. K., Jochum, A. M., and Neininger, B. : Boundary layer turbulent transport and production/destruction of ozone during summertime smog episodes over the Swiss plateau, *Boundary Layer Meteorology*, 73, 357–372, 1995.
- Guo, H., Wang, T., Simpson, I. J., Blake, D. R., Yu, X. M., Kwok, Y. H., and Li, Y. S. : Source contributions to ambient VOC s and CO at a rural site in eastern China, *Atmospheric Environment*, 38, 4551–4560, 2004.
- Hahn, C. J., Merrill, J. T., and Mendonca, B. G. : Meteorological influences during MLOPEX, *Journal of Geophysical Research*, 97, 10 291–10 309, 1992.
- Haiden, T. : On the pressure field in the slope wind layer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 60, 1632–1635, 2003.
- Hardesty, R. M., Senff, C., Brewer, W., Banta, R., Alvarez II, R., Darby, L., and Marchbanks, R. : Combining Doppler, DIAL and aerosol lidars to investigate mixing and transport in a regional air quality study, in : *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar*, edited by Dabas, A., Loth, C., and Pelon, J., pp. 451–454, Editions de l'Ecole Polytechnique, France, 2001.
- Haywood, J. and Boucher, O. : Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols : a review, *Reviews of Geophysics*, 38, 513–543, 2000.
- Henne, S., Furger, M., Nyeki, S., Steinbacher, M., Neininger, B., de Wekker, S. F. J., Dommen, J., Spichtinger, N., Stohl, A., and Prevot, A. S. H. : Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 497–509, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/4/497/, 2004.
- Henne, S., Dommen, J., Neininger, B., Reimann, S., Staehelin, J., and Prevot, A. S. H. : Influence of mountain venting in the Alps on the ozone chemistry of the lower free troposphere and the European pollution export, *Journal of Geophysical Research*, 110, doi : 10.1029/2005JD005936, 2005a.
- Henne, S., Furger, M., and Prevot, A. S. H. : Climatology of mountain venting induced elevated moisture layers in the lee of the Alps, *Journal of Applied Meteorology*, 44, 620–633, 2005b.

- Henne, S., Junkermann, W., Kariuki, J. M., Aseyo, J. O., and Klausen, J. : Mount Kenya Global Atmosphere Watch station (MKN) : installation and meteorological characterization, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 47, 2946–2962, 2008a.
- Henne, S., Klausen, J., Junkermann, W., Kariuki, J. M., Aseyo, J. O., and Buchmann, B. : Representativeness and climatology of carbon monoxide and ozone at the global GAW station Mt. Kenya in equatorial Africa, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3119–3139, URL www.atmos-chem-phys.net/8/3119/2008/, 2008b.
- Hess, M., Koepke, P., and Schult, I. : Optical properties of aerosols and clouds : the software package OPAC, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79, 831–844, 1998.
- Hobbs, P., Reid, J., Kotchenruther, R., Ferek, R., and Weiss, R. : Direct radiative forcing by smoke from biomass burning, *Science*, 275, 1776–1778, 1997.
- Hoff, R. M., Harwood, M., Sheppard, A., Froude, F., Martin, J. B., and Strapp, W. : Use of airborne lidar to determine aerosol sources and movement in the lower Fraser valey LFV, BC, *Atmospheric Environment*, 31, 2123–2134, 1997.
- Hoyt, D. V. : A redetermination of the Rayleigh optical depth and its application to selected solar radiation problems, *Journal of Applied Meteorology*, 16, 432–436, 1977.
- IPCC : Climate Change 2007 : The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York, USA, 2007.
- Jacobson, M. Z. : Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695–697, 2001.
- Jacoby-Koaly, S., Campistron, B., Bernard, S., Benech, B., Ardhuin-Girard, F., Dessens, J., Dupont, E., and Carissimo, B. : Turbulent dissipation rate in the boundary layer via UHF wind profiler Doppler spectral width measurements, *Boundary Layer Meteorology*, 103, 361–389, 2002.
- Kalabokas, P. D. and Repapis, C. C. : A climatological study of rural surface ozone in central Greece, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1139–1147, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/4/1139/, 2004.
- Kalabokas, P. D., Viras, L. G., Bartzis, J. G., and Repapis, C. C. : Mediterranean rural ozone characteristics around the urban area of Athens, *Atmospheric Environment*, 34, 5199–5208, 2000.
- Kalabokas, P. D., Volz-Thomas, A., Brioude, J., Thouret, V., Cammas, J.-P., and Repapis, C. C. : Vertical ozone measurements in the troposphere over the Eastern Mediterranean and comparison with Central Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3783–3790, URL www.atmos-chem-phys.net/7/3783/2007/, 2007.
- Kalabokas, P. D., Mihalopoulos, N., Ellul, R., Kleanthous, S., and Repapis, C. C. : An investigation of the meteorological and photochemical factors influencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 42, 7894–7906, 2008.

- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., and Papadopoulos, A. : On the long-range transport of air pollutants from Europe to Africa, *Geophysical Research Letters*, 25, 619–622, 1998.
- Kallos, G., Astitha, M., Katsafados, P., and Spyrou, C. : Long-range transport of anthropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic : current state of knowledge, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46, 1230–1251, doi :10.1175/JAM2530.1, 2007.
- Kaufman, Y. and Fraser, R. : The effect of smoke particles on clouds and climate forcing, *Science*, 277, 1636–1639, 1997.
- Kaufman, Y. J., Tanre, D., and Boucher, O. : A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature*, 419, 215–223, 2002.
- Kelley, P., Dickerson, R. R., Luke, W. T., and Kok, G. L. : Rate of NO_2 photolysis from the surface to 7.6 km altitude in clear-sky and clouds, *Geophysical Research Letters*, 22, 2621–2624, 1995.
- Kimura, F. and Kuwagata, T. : Thermally induced wind passing from plain to basin over a mountain range, *Journal of Applied Meteorology*, 32, 1538–1547, 1993.
- Kleinman, L., Lee, Y.-N., Springston, S. R., Nunnermacker, L., Zhou, X., Brown, R., Hallock, K., Klotz, P., Leahy, D., Lee, J. H., and Newman, L. : Ozone formation at a rural site in the southeastern United States, *Journal of Geophysical Research*, 99, 3469–3482, 1994.
- Kleinman, L. I., Daum, P. H., Lee, J. H., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., and Newman, L. : Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, *Geophysical Research Letters*, 24, 2299–2302, 1997.
- Kleissl, J., Honrath, R. E., Dziobak, M. P., Tanner, D., Val Martin, M., Owen, R. C., and Helmig, D. : Occurrence of upslope flows at the Pico mountaintop observatory : A case study of orographic flows on a small, volcanic island, *Journal of Geophysical Research*, 112, doi :10.1029/2006JD007565, 2007.
- Klett, J. D. : Stable analytical inversion solution for processing lidar returns, *Applied Optics*, 20, 211–220, 1981.
- Klett, J. D. : Lidar inversion with variable backscatter/extinction ratios, *Applied Optics*, 24, 1638–1643, 1985.
- Kley, D., Geiss, H., and Mohnen, V. A. : Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe, *Atmospheric Environment*, 28, 149–158, 1994.
- Kokhanovsky, A. : Aerosol optics, light absorption and scattering by particles in the atmosphere, *Environmental sciences*, Springer-Praxis, Berlin, Germany, 2008.
- Koloutsou-Vakakis, S., Helmis, C. G., Assimakopoulos, V., and Gusten, H. : Middle and lower troposphere aerosol characteristics and ozone concentrations over northwestern Greece during STAAARTE 1997, *Atmospheric Environment*, 35, 1517–1526, 2001.

- Korrick, S. A., Neas, L. M., Dockery, D. W., Gold, D. R., Allen, G. A., Bruce Hill, L., Kimball, K. D., Rosner, B. A., and Speizer, F. E. : Effects of ozone and other pollutants on the pulmonary function of adult hikers, *Environmental Health Perspectives*, 106, 93–99, 1998.
- Kourtidis, K., Zerefos, C., Rapsomanikis, S., Simeonov, V., Balis, D., Perros, P. E., Thompson, A. M., Witte, J., Calpini, B., Sharobiem, W. M., Papayannis, A., Mihalopoulos, N., and Drakou, R. : Regional levels of ozone in the troposphere over eastern Mediterranean, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2000JD000140, 2002.
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N. : Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean, *Journal of Geophysical Research*, 105, 4399–4407, 2000.
- Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Kourtidis, K., Rappenglueck, B., Gerasopoulos, E., and Zerefos, C. : Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O_3) in the boundary layer above the Aegean Sea (eastern Mediterranean), *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2000JD000081, 2002.
- Lacis, A. A. and Oinas, V. : A description of the correlated k-Distribution method for modeling nongray gaseous absorption, thermal emission, and multiple scattering in vertically inhomogeneous atmospheres, *Journal of Geophysical Research*, 96, 9027–9063, 1991.
- Ladstatter-Weissenmayer, A., Kanakidou, M., Meyer-Arnek, J., Dermitzaki, E., Richter, A., Vrekoussis, M., Wittrock, F., and Burrows, J. : Pollution events over the East Mediterranean : Synergistic use of GOME, ground-based and sonde observations and models, *Atmospheric Environment*, 41, 7262–7273, 2007.
- Lazaridis, M., Spyridaki, A., Solberg, S., Smolim, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Aleksanropoulou, V., Hov, O., and Georgopoulos, P. G. : Mesoscale modeling of combined aerosol and photo-oxidant processes in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 927–940, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/5/927/, 2005.
- Lazaridis, M., Eleftheriadis, K., Smolik, J., Colbeck, I., Kallos, G., Drossinos, Y., Zdimal, V., Vecera, Z., Mihalopoulos, N., Mikuska, P., Bryant, C., Housiadas, C., Spyridaki, A., Astitha, M., and Havranek, V. : Dynamics of fine particles and photo-oxidants in the Eastern Mediterranean (SUB-AERO), *Atmospheric Environment*, 40, 6214–6228, 2006.
- Leahy, L., Anderson, T., Eck, T., and Bergstrom, R. : A synthesis of single scattering albedo of biomass burning aerosol over southern Africa during SAFARI 2000, *Geophysical Research Letters*, 34, doi :10.1029/2007GL029697, 2007.
- Lee, S.-H. and Kimura, F. : Comparative studies in the local circulations induced by land-use and by topography, *Boundary Layer Meteorology*, 101, 157–182, 2001.
- Lehning, M., Richner, H., and Kok, G. L. : Pollutant transport over complex terrain : flux and budget calculations for the POLLUMET field campaign, *Atmospheric Environment*, 30, 3027–3044, 1996.
- Lelieveld, J. and Dentener, F. J. : What controls tropospheric ozone ?, *Journal of Geophysical Research*, 105, 3531–3551, 2000.

- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Korrman, R., Lawrence, M. G., Levin, Z., Markowicz, K. M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G. J., Scheeren, H. A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E. G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., and Ziereis, H. : Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799, 2002.
- Liao, H., Yung, Y. L., and Seinfeld, J. H. : Effects of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres, *Journal of Geophysical Research*, 104, 23 697–23 707, 1999.
- Liou, K. N. : An introduction to Atmospheric Radiation, vol. 84 of International Geophysics Series, Academic Press, San Diego, USA, 2nd edn., 2002.
- Liu, Y., Kahn, R., Chaloulakou, A., and Koutrakis, P. : Analysis of the impact of the forest fires in August 2007 on air quality of Athens using multi-sensor aerosol remote sensing data, meteorology and surface observations, *Atmospheric Environment*, 43, 3310–3318, 2009.
- Logan, J. A. : Trends in the vertical distribution of ozone : An analysis of ozonesonde data, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25 553–25 585, 1994.
- Lohmann, U. and Feichter, J. : Global indirect aerosol effects : a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 715–737, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/5/715/, 2005.
- Lugauer, M., Baltensperger, U., Furger, M., Gaggeler, H. W., Jost, D. T., Schwikowski, M., and Wanner, H. : Aerosol transport to the high Alpine sites Jungfraujoch (3454 m asl) and Colle Gnifetti (4452 m asl), *Tellus*, 50B, 76–92, 1998.
- Lugauer, M., Baltensperger, U., Furger, M., Gaggeler, H. W., Jost, D. T., Nyeki, S., and Schwikowski, M. : Influences of vertical transport and scavenging on aerosol particle surface area and radon decay product concentrations at the Jungfraujoch (3454 m above sea level), *Journal of Geophysical Research*, 105, 19 869–19 879, 2000.
- Madronich, S. : Photodissociation in the atmosphere 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, *Journal of Geophysical Research*, 92, 9740–9752, 1987.
- Malardel, S. : *Fondamentaux de Météorologie*, à l'école du temps, Cépaduès éditions, Toulouse, France, 2005.
- Marenco, A. : Variations of CO and O_3 in the troposphere : evidence of O_3 photochemistry, *Atmospheric Environment*, 20, 911–918, 1986.
- Marenco, A., Gouget, H., Nedelec, P., and Pages, J.-P. : Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series : Consequences : Positive radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 99, 16 617–16 632, 1994.
- Marenco, A., Thouret, V., Nedelec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., Poschmann, G., von Wrede, R., Hume, C., and Cook, T. : Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft : The MOZAIC airborne program, an overview, *Journal of Geophysical Research*, 103, 25 631–25 642, 1998.

- Marion, T., Perros, P. E., Losno, R., and Steiner, E. : Ozone production efficiency in savanna and forested areas during the EXPRESSO experiment, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 3–30, 2001.
- Markowicz, K. M., Flatau, P. J., Ramana, M. V., Crutzen, P. J., and Ramanathan, V. : Absorbing mediterranean aerosols lead to a large reduction in the solar radiation at the surface, *Geophysical Research Letters*, 29, doi :10.1029/2002GL015767, 2002.
- Martin, R. V., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Chin, M., and Ginoux, P. : Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 108, doi :10.1029/2002JD002622, 2003.
- Martins, J., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J., Hobbs, P., and Kaufman, Y. : Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, 103, 32 041–32 050, 1998.
- Martins, J., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J., Hobbs, P., and Kaufman, Y. : Parameterization of aerosols from burning biomass in the Brazil-SR radiative transfer model, *Solar Energy*, 80, 231–239, 2006.
- Mattis, I., Ansmann, A., Wandinger, U., and Muller, D. : Unexpectedly high aerosol load in the free troposphere over central Europe in spring/summer 2003, *Geophysical Research Letters*, 30, doi :10.1029/2003GL018442, 2003.
- Mattis, I., Ansmann, A., Muller, D., Wandinger, U., and Althausen, D. : Multiyear aerosol observations with dual-wavelength Raman lidar in the framework of EARLINET, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi :10.1029/2004JD004600, 2004.
- Measures, R. M. : *Laser Remote Sensing, fundamentals and applications*, J. Wiley and Sons, New York, USA, 1984.
- Melas, D., Ziomas, I., Klemm, O., and Zerefos, C. S. : Flow dynamics in Athens area under moderate large-scale winds, *Atmospheric Environment*, 32, 2209–2222, 1998.
- Mellouki, A. and Ravishankara, A., eds. : *Regional climate variability and its impacts in the Mediterranean area*, NATO Science Series, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007.
- Mendonca, B. G. : Local wind circulation on the slopes of Mauna Loa, *Journal of Applied Meteorology*, 8, 533–541, 1969.
- Menon, S., Hansen, J., Nazarenko, L., and Luo, Y. : Climate effects of black carbon aerosols in China and India, *Science*, 297, 2250–2253, 2002.
- Menut, L., Flamant, C., Pelon, J., and Flamant, P. H. : Urban boundary layer height determination from lidar measurements over the Paris area, *Applied Optics*, 38, 945–954, 1999.
- Menut, L., Vautard, R., Flamant, C., Abonnel, C., Beekmann, M., Chazette, P., Flamant, P. H., Guedalia, D. G. D., Kley, D., Lefebvre, M. P., Lossec, B., Martin, D., Megie, G., Perros, P., Sicard, M., and Toupance, G. : Measurements and modeling of atmospheric pollution over the Paris area : an overview of the ESQUIF project, *Annales Geophysicae*, 18, 1467–1481, 2000.

- Menut, L., Coll, I., and Cautenet, S. : Impact of meteorological data resolution on the forecasted ozone concentrations during the ESCOMPTE IOP2a and IOP2b, *Atmospheric Research*, 74, 139–159, 2005.
- Millan, M. M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G. : Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer : Results from European research projects, *Journal of Geophysical Research*, 102, 8811–8823, 1997.
- Millan, M. M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratala, A., and Sanz, M. J. : Ozone cycles in the western Mediterranean basin : interpretation of monitoring data in complex coastal terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39, 487–508, 2000.
- Millan, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., and Mantilla, E. : Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environmental Pollution*, 118, 167–186, 2002.
- Millan, M. M., Estrela, M. J., and Miro, M. J. : Rainfall components : Variability and spatial distribution in a Mediterranean area (Valencia region), *Journal of Climate*, 18, 2682–2705, 2005a.
- Millan, M. M., Estrela, M. J., Sanz, M. J., Mantilla, E., Martin, M., Pastor, F., Salvador, R., Vallejo, R., Alonso, L., Gangoiti, G., Ilardia, J. L., Navazo, M., Albizuri, A., Artinano, B., Ciccioli, P., Kallos, G., Carvalho, R. A., Andres, D., Hoff, A., Werhahn, J., Seufert, G., and Versino, B. : Climatic feedbacks and desertification : the Mediterranean model, *Journal of Climate*, 18, 684–701, 2005b.
- Minvielle, F., Cautenet, G., Andreae, M., Lasserre, F., Foret, G., Cautenet, S., Leon, J., Mayol-Bracero, O., Gabriel, R., Chazette, P., and Roca, R. : Modelling the transport of aerosols during INDOEX 1999 and comparison with experimental data-1 : carbonaceous aerosol distribution, *Atmospheric Environment*, 38, 1811–1822, 2004a.
- Minvielle, F., Cautenet, G., Lasserre, F., Foret, G., Cautenet, S., Leon, J., Andreae, M., Mayol-Bracero, O., Gabriel, R., Chazette, P., and Roca, R. : Modelling the transport of aerosols during INDOEX 1999 and comparison with experimental data. Part 2 : continental aerosols and their optical depth, *Atmospheric Environment*, 38, 1823–1837, 2004b.
- Morcrette, J. J. : Radiation and cloud radiative properties in the European Centre for Medium Range Weather Forecasts forecasting system, *Journal of Geophysical Research*, 96, 9121–9132, 1991.
- Muller, D., Wagner, F., Althausen, D., Wandinger, U., and Ansmann, A. : Physical properties of the Indian aerosol plume derived from six-wavelength lidar observations on 25 March 1999 of the Indian Ocean Experiment, *Geophysical Research Letters*, 27, 1403–1406, 2000.
- Muller, D., Mattis, I., Ansmann, A., Wehner, B., Althausen, D., Wandinger, U., and Dubovik, O. : Closure study on optical and microphysical properties of a mixed urban and Arctic haze air mass observed with Raman lidar and Sun photometer, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi :10.1029/2003JD004200, 2004.

- Muller, D., Mattis, I., Wandinger, U., Ansmann, A., Althausen, D., and Stohl, A. : Raman lidar observations of aged Siberian and Canadian forest fire smoke in the free troposphere over Germany in 2003 : Microphysical particle characterization, *Journal of Geophysical Research*, 110, doi :10.1029/2004JD005756, 2005.
- Muller, D., Mattis, I., Ansmann, A., Wandinger, U., Ritter, C., and Kaiser, D. : Multi-wavelength Raman lidar observations of particle growth during long-range transport of forest-fire smoke in the free troposphere, *Geophysical Research Letters*, 34, doi :10.1029/2006GL027936, 2007a.
- Muller, J.-P., Preusker, R., Fischer, J., Zuhlke, M., Brockmann, C., and Regner, P. : ALBEDOMAP : MERIS land surface albedo retrieval using data fusion with MODIS BRDF and its validation using contemporaneous EO and in situ data products, in : *Geoscience and Remote Sensing Symposium*, pp. 2404–2407, IEEE International, doi :10.1109/IGARSS.2007.4423326, 2007b.
- Myhre, G., Govaerts, Y., Berntsen, J. H. T., and Lattanzio, A. : Radiative effect of surface albedo change from biomass burning, *Geophysical Research Letters*, 32, doi :10.1029/2005GL022897, 2005.
- Naik, V., Mauzerall, D., Horowitz, L., Schwarzkopf, M., Ramaswamy, V., and Oppenheimer, M. : On the sensitivity of radiative forcing from biomass burning aerosols and ozone to emission locations, *Geophysical Research Letters*, 34, doi :10.1029/2006GL028149, 2007.
- Naja, M., Lal, S., and Chand, D. : Diurnal and seasonal variabilities in surface ozone at a high altitude site Mt Abu ($24.6^{\circ}N$, $72.7^{\circ}E$, 1680m asl) in India, *Atmospheric Environment*, 37, 4205–4215, 2003.
- Nedelec, P., Cammas, J.-P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M., Legrand, C., Abonnel, C., Lecoer, F., Cayez, G., and Marizy, C. : An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft : technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1551–1564, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/1551, 2003.
- Neu, U., Kunzle, T., and Wanner, H. : On the relation between ozone storage in the residual layer and daily variation in near-surface ozone concentration-a case study, *Boundary Layer Meteorology*, 69, 221–247, 1994.
- Newchurch, M. J., Liu, X., and Kim, J. H. : Lower-Troposphere Ozone (LTO) derived from TOMS near mountainous regions, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20 403–20 412, 2001.
- Newell, R. E., Thouret, V., Cho, J. Y. N., Stoller, P., Marenco, A., and Smit, H. G. : Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere, *Nature*, 398, 316–319, 1999.
- Noilhan, J. and Planton, S. : A simple parameterization of land surface processes for meteorological models, *Monthly Weather Review*, 117, 536–549, 1989.
- Noilhan, J., Benech, B., Druilhet, A., and Dubosclard, G. : Etude expérimentale de la couche limite au dessus d'un relief modéré proche d'une chaîne de montagne. Partie I : Influence sur l'écoulement du relief à moyenne et grande échelles, *Boundary Layer Meteorology*, 24, 395–414, 1982.

- Nyeki, S., Kalberer, M., Colbeck, I., de Wekker, S., Furger, M., Gaggeler, H. W., Kossmann, M., Lugauer, M., Steyn, D., Weingartner, E., Wirth, M., and Baltensperger, U. : Convective boundary layer evolution to 4 km asl over high - alpine terrain : airborne lidar observations in the Alps, *Geophysical Research Letters*, 27, 689–692, 2000.
- Oltmans, S. J. and Levy II, H. : Surface ozone measurements from a global network, *Atmospheric Environment*, 28, 9–24, 1994.
- Oltmans, S. J., Lefohn, A. S., Scheel, H. E., Harris, J. M., Levy II, H., Galbally, I. E., Brunke, E.-G., Meyer, C. P., Lathrop, J. A., Johnson, B. J., Shadwick, D. S., Cuevas, E., Schmidlin, F. J., Tarasick, D. W., Claude, H., Kerr, J. B., Uchino, O., and Mohnen, V. : Trends of ozone in the troposphere, *Geophysical Research Letters*, 25, 139–142, 1998.
- Orendovici, T., Skelly, J. M., Ferdinand, J. A., Savage, J. E., Sanz, M.-J., and Smith, G. C. : Response of native plants of northeastern United States and southern Spain to ozone exposures; determining exposure/response relationships, *Environmental Pollution*, 125, 31–40, 2003.
- Pace, G., Meloni, D., and di Sarra, A. : Forest fire aerosol over the Mediterranean basin during summer 2003, *Journal of Geophysical Research*, 110, doi :10.1029/2005JD005986, 2005.
- Papadimas, C., Hatzianastassiou, N., Mihalopoulos, N., Querol, X., and Vardavas, I. : Spatial and temporal variability in aerosol properties over the Mediterranean basin based on 6-year (2000–2006) MODIS data, *Journal of Geophysical Research*, 113, doi : 10.1029/2007JD009189, 2008.
- Papayannis, A., Ancellet, G., Pelon, J., and Megie, G. : Multiwavelength lidar for ozone measurements in the troposphere and the lower stratosphere, *Applied Optics*, 29, 467–476, 1990.
- Papayannis, A., Balis, D., Amiridis, V., Chourdakis, G., Tsaknakis, G., Zerefos, C., Castanho, A. D. A., Nickovic, S., Kazadzis, S., and Grabowski, J. : Measurements of Saharan dust aerosols over the Eastern Mediterranean using elastic backscatter-Raman lidar, spectrophotometric and satellite observations in the frame of the EARLINET project, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2065–2079, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/5/2065/, 2005a.
- Papayannis, A., Balis, D., Zanis, P., Galani, E., H. Wernli, Zerefos, C., Stohl, A., Eckhardt, S., and Amiridis, V. : Sampling of an STT event over the Eastern Mediterranean region by lidar and electrochemical sonde, *Annales Geophysicae*, 23, 2039–2050, 2005b.
- Papayannis, A., Zhang, H. Q., Amiridis, V., Ju, H. B., Chourdakis, G., Georgoussis, G., Perez, C., Chen, H. B., Goloub, P., Mamouri, R. E., Kazadzis, S., Paronis, D., Tsaknakis, G., and Baldasano, J. M. : Extraordinary dust event over Beijing, China, during April 2006 : Lidar, sun photometric, satellite observations and model validation, *Geophysical Research Letters*, 34, doi :10.1029/2006GL029125, 2007.
- Papayannis, A., Amiridis, V., Mona, L., Tsaknakis, G., Balis, D., Bosenberg, J., Chaikovski, A., De Tomasi, F., Grigorov, I., Mattis, I., Mitev, V., Muller, D., Nickovic, S., Perez, C., Pietruczuk, A., Pisani, G., Ravetta, F., Rizi, V., Sicard, M., Trickl, T., Wiegner, M., Gerding, M., Mamouri, R. E., D’Amico, G., and Pappalardo, G. : Systematic lidar observations of

- Saharan dust over Europe in the frame of EARLINET (2000-2002), *Journal of Geophysical Research*, 113, doi :10.1029/2007JD009028, 2008.
- Pappalardo, G., Amodeo, A., Pandolfi, M., Wandinger, U., Ansmann, A., Bosenberg, J., Matthias, V., Amiridis, V., de Tomasi, F., Frioud, M., Iarlori, M., Komguem, L., Papayannis, A., Rocadenbosch, F., and Wang, X. : Aerosol lidar intercomparison in the framework of the EARLINET project. 3. Raman lidar algorithm for aerosol extinction, backscatter and lidar ratio, *Applied Optics*, 43, 5370–5385, 2004.
- Parra, M. A., Gonzalez, L., Elustondo, D., Garrigo, J., Bermejo, R., and Santamaria, J. M. : Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain, *Science of the Total Environment*, 370, 157–167, 2006.
- Parrish, D. D., Hahn, C. H., Fahey, D. W., Williams, E. J., Bollinger, M. J., Hubler, G., Buhr, M. P., Murphy, P. C., Trainer, M., Hsie, E. Y., Liu, S. C., and Fehsenfeld, F. C. : Systematic variations in the concentrations of NO_x (NO plus NO_2) at Niwot Ridge, Colorado, *Journal of Geophysical Research*, 95, 1817–1836, 1990.
- Peake, E. and Fong, B. : Ozone concentrations at a remote mountain site and at two regional locations in southwestern Alberta, *Atmospheric Environment*, 24A, 475–480, 1990.
- Perros, P. E. and Marion, T. : Airborne measurements of NO_y and impact of this trace gas on atmospheric chemistry, *Analisis*, 27, 319–325, 1999.
- Petzold, A., B.Weinzierl, Huntrieser, H., Stohl, A., Real, E., Cozic, J., Fiebig, M., Hendricks, J., Lauer, A., Law, K., Roiger, A., Schlager, H., and E.Weingartner : Perturbation of the European free troposphere aerosol by North American forest fire plumes during the ICARTT-ITOP experiment in summer 2004, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5105–5127, URL www.atmos-chem-phys.net/7/5105/2007/, 2007.
- Plass, G. N., Kattawar, G. W., and Catchings, F. E. : Matrix operator theory of radiative transfer. 1 : Rayleigh scattering, *Applied Optics*, 12, 314–329, 1973.
- Pont, V., Fontan, J., and Lopez, A. : Variability of tropospheric ozone concentrations : comparison of ground-level data with aircraft measurements during the ‘O₃ Reg’ campaign (19-21 July 2000), *Atmospheric Research*, 66, 83–105, 2003.
- Prevot, A., Dommen, J., Baumle, M., and Furger, M. : Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an Alpine valley, *Atmospheric Environment*, 34, 1413–1423, 2000a.
- Prevot, A. S. H., Dommen, J., and Baumle, M. : Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley, *Atmospheric Environment*, 34, 4719–4726, 2000b.
- Procopio, A., Artaxo, P., Kaufman, Y., Remer, L., Schafer, J., and Holben, B. : Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate, *Geophysical Research Letters*, 31, doi :10.1029/2003GL018646, 2004.

- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., and Kocak, M. : Variability in regional background aerosols within the Mediterranean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4575–4591, URL www.atmos-chem-phys.net/9/4575/2009/, 2009.
- Ramanathan, V. and Carmichael, G. : Global and regional climate changes due to black carbon, *Nature Geoscience*, 1, 221–227, 2008.
- Rampanelli, G., Zardi, D., and Rotunno, R. : Mechanisms of up-valley winds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 61, 3097–3111, 2004.
- Randriamiarisoa, H., Chazette, P., Couvert, P., Sanak, J., and Megie, G. : Relative humidity impact on aerosol parameters in a Paris suburban area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1389–1407, URL www.atmos-chem-phys.net/6/1389/2006/, 2006.
- Ravetta, F. and Ancellet, G. : Identification of dynamical processes at the tropopause during the decay of a cut-off low using high resolution airborne lidar ozone measurements, *mwr*, 128, 3252–3267, 2000.
- Ravetta, F., Ancellet, G., Colette, A., and Schlager, H. : Long-range transport and tropospheric ozone variability in the western Mediterranean region during the Intercontinental Transport of Ozone and Precursors (ITOP-2004) campaign, *Journal of Geophysical Research*, 112, doi :10.1029/2006JD007724, 2007.
- Real, E., Law, K. S., Weinzier, B., Fiebig, M., Petzold, A., Wild, O., Methven, J., Arnold, S., Stohl, A., Huntrieser, H., Roiger, A., Schlager, H., Stewart, D., Avery, M., Sachse, G., Browell, E., Ferrare, R., and Blake, D. : Processes influencing ozone levels in Alaskan forest fire plumes during long-range transport over the North Atlantic, *Journal of Geophysical Research*, 112, doi :10.1029/2006JD007576, 2007.
- Reid, J., Eck, T., Christopher, S., Koppmann, R., Dubovik, O., Eleuterio, D., Holben, B., Reid, E., and Zhang, J. : A review of biomass burning emissions part III : intensive optical properties of biomass burning particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 827–849, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/5/827/, 2005a.
- Reid, J., Koppmann, R., Eck, T., and Eleuterio, D. : A review of biomass burning emissions part II : intensive physical properties of biomass burning particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 799–825, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/5/799/, 2005b.
- Reid, N., Yap, D., and Bloxam, R. : The potential role of background ozone on current and emerging air issues : An overview, *Air Quality, Atmosphere and Health*, 1, 19–29, 2008.
- Reuten, C., Steyn, D. G., Strawbridge, K. B., and Bovis, P. : Observations of the relation between upslope flows and the convective boundary layer in steep terrain, *Boundary Layer Meteorology*, 116, 37–61, 2005.
- Reuten, C., Steyn, D. G., and Allen, S. E. : Water tank studies of atmospheric boundary layer structure and air pollution transport in upslope flow systems, *Journal of Geophysical Research*, 112, doi :10.1029/2006JD008045, 2007.

- Ribas, A. and Penuelas, J. : Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin, *Atmospheric Environment*, 38, 985–992, 2004.
- Ribas, A. and Penuelas, J. : Surface ozone mixing ratio increase with altitude in a transect in the Catalan Pyrenees, *Atmospheric Environment*, 40, 7308–7315, 2006.
- Ridley, B. A., Madronich, S., Chatfield, R. B., Walega, J. G., Shetter, R. E., Carroll, M. A., and Montzka, D. D. : Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment : implications for radical concentrations and ozone production and loss rates, *Journal of Geophysical Research*, 97, 10 375–10 388, 1992.
- Roelofs, G.-J., Lelieveld, J., and van Dorland, R. : A three-dimensional chemistry/general circulation model simulation of anthropogenically derived ozone in the troposphere and its radiative climate forcing, *Journal of Geophysical Research*, 102, 23 389–23 401, 1997.
- Roelofs, G. J., Scheeren, H. A., Heland, J., Ziereis, H., and Lelieveld, J. : A model study of ozone in the eastern Mediterranean free troposphere during MINOS (August 2001), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1199–1210, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/1199/, 2003.
- Ross, J., Hobbs, P., and Holben, B. : Radiative characteristics of regional hazes dominated by smoke from biomass burning in Brazil : closure tests and direct radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 103, 31 925–31 941, 1998.
- Rouil, L., Honore, C., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., and Poisson, N. : PREV’AIR : An operational forecasting and mapping system for air quality in Europe, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90, 79–83, 2009.
- Said, F., Corsmeier, U., Kalthoff, N., Kottmeier, C., Lothon, M., Wieser, A., Hofherr, T., and Perros, P. : ESCOMPTE experiment : intercomparison of four aircraft dynamical, thermodynamical, radiation and chemical measurements, *Atmospheric Research*, 74, 217–252, 2005.
- Salby, M. L. : Fundamentals of Atmospheric Physics, vol. 61 of International Geophysics Series, Academic Press, San Diego, USA, 1996.
- Sanz, M. J. and Millan, M. M. : The dynamics of aged airmasses and ozone in the western Mediterranean : Relevance to forest ecosystems, *Chemosphere*, 36, 1089–1094, 1998.
- Satheesh, S. K. and Ramanathan, V. : Large differences in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth’s surface, *Nature*, 405, 60–63, 2000.
- Sauvage, B., Gheusi, F., Thouret, V., Cammas, J.-P., Duron, J., Escobar, J., Mari, C., Mascart, P., and Pont, V. : Medium-range mid-tropospheric transport of ozone and precursors over Africa : two numerical case studies in dry and wet seasons, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5357–5370, URL www.atmos-chem-phys.net/7/5357/2007/, 2007.

- Scheel, H. E., Areskoug, H., Geiss, H., Gomiscek, B., Granby, K., Haszpra, L., Klasinc, L., Kley, D., Laurila, T., Lindskog, A., Roemer, M., Schmitt, R., Simmonds, P., Solberg, S., and Toupance, G. : On the spatial distribution and seasonal variation of lower-troposphere ozone over Europe, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 28, 11–28, 1997.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., and Beekmann, M. : A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmospheric Environment*, 35, 6277–6297, 2001.
- Schroeder, T., Fischer, J., Preusker, R., Schaale, M., and Regner, P. : Retrieval of surface reflectances in the framework of the MERIS GLOBAL LAND SURFACE ALBEDO MAPS Project, in : *MERIS User Workshop*, ESA ESRIN, 2005.
- Schuepbach, E., Friedli, T. K., Zanis, P., Monks, P. S., and Penkett, S. A. : State space analysis of changing seasonal ozone cycles (1988–1997) at Jungfraujoch (3580 in above sea level) in Switzerland, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20 413–20 427, 2001.
- Schumann, U. : Large-eddy simulation of the up-slope boundary layer, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 116, 637–670, 1990.
- Sciare, J., Bardouki, H., Moulin, C., and Mihalopoulos, N. : Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 291–302, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/291/, 2003.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Liakakou, E., Markaki, Z., Cachier, H., and Mihalopoulos, N. : Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean : evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5551–5563, URL www.atmos-chem-phys.net/8/5551/2008/, 2008.
- Seibert, P. and Frank, A. : Source-receptor matrix calculation with a Lagrangian particle dispersion model in backward mode, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 51–63, URL www.atmos-chem-phys.org/4/51/, 2004.
- Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Kasper, A., Kalina, M., Puxbaum, H., Jost, D. T., Schwikowski, M., and Baltensperger, U. : Transport of polluted boundary layer air from the Po Valley to high-alpines sites, *Atmospheric Environment*, 32, 3953–3965, 1998.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.-E., Joffre, S., Rasmussen, A., and Tercier, P. : Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height, *Atmospheric Environment*, 34, 1001–1027, 2000.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. : *Atmospheric Chemistry and Physics, from air pollution to climate change*, J. Wiley and Sons, New Jersey, USA, 2nd edn., 2006.
- Senff, C., Bosenberg, J., Peters, G., and Schaberl, T. : Remote sensing of turbulent ozone fluxes and the ozone budget in the convective boundary layer with DIAL and radar-RASS : a case study, *Contributions to Atmospheric Physics*, 69, 161–176, 1996.
- Shapiro, M. A. : Turbulent mixing within tropopause folds as a mechanism for the exchange of chemical constituents between the stratosphere and the troposphere, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37, 994–1004, 1980.

- Shaw, G. E. : Aerosols at a mountaintop observatory in Arizona, *Journal of Geophysical Research*, 112, doi :10.1029/2005JD006893, 2007.
- Shindell, D., Faluvegi, G., Lacis, A., Hansen, J., Ruedy, R., and Aguilar, E. : Role of tropospheric ozone increases in 20th-century climate change, *Journal of Geophysical Research*, 111, doi :10.1029/2005JD006348, 2006.
- Sicard, M., Perez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, J., and Garcia-Vizcaino, D. : Mixed-layer depth determination in the Barcelona coastal area from regular lidar measurements : methods, results and limitations, *Boundary Layer Meteorology*, 119, 135–157, 2006.
- Sillman, S. : The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33, 1821–1845, 1999.
- Simpson, J. E. : Sea breeze and local winds, Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain, 1994.
- Smith, G., Coulston, J., Jepsen, E., and Prichard, T. : A national ozone biomonitoring program - results from field surveys of ozone sensitive plants in northeastern forests (1994-2000), *Environmental Monitoring and Assessment*, 87, 271–291, 2003.
- Steinbacher, M., Henne, S., Dommen, J., Wiesen, P., and Prevot, A. S. H. : Nocturnal trans-Alpine transport of ozone and its effect on air quality on the Swiss plateau, *Atmospheric Environment*, 38, 4539–4550, 2004.
- Steyn, D. G., Bottenheim, J. W., and Thomson, R. B. : Overview of tropospheric ozone in the lower Fraser valley and the Pacific '93 field study, *Atmospheric Environment*, 31, 2025–2035, 1997.
- Steyn, D. G., Baldi, M., and Hoff, R. M. : The detection of mixed layer depth and entrainment zone thickness from lidar backscatter profiles, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 16, 953–959, 1999.
- Stier, P., Seinfeld, J., Kinne, S., and Boucher, O. : Aerosol absorption and radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5237–5261, URL www.atmos-chem-phys.net/7/5237/2007/, 2007.
- Stohl, A. : Computation, accuracy and applications of trajectories - a review and bibliography, *Atmospheric Environment*, 32, 947–966, 1998.
- Stohl, A. and Seibert, P. : Accuracy of trajectories as determined from the conservation of meteorological tracers, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 124, 1465–1484, 1998.
- Stohl, A. and Thomson, D. J. : A density correction for Lagrangian particle dispersion models, *Boundary Layer Meteorology*, 90, 155–167, 1999.
- Stohl, A. and Trickl, T. : A textbook example of long-range transport : Simultaneous observation of ozone maxima of stratospheric and North American origin in the free troposphere over Europe, *Journal of Geophysical Research*, 104, 30 445–30 462, 1999.

- Stohl, A., Wotawa, G., Seibert, P., and Kromp-Kolb, H. : Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories, *Journal of Applied Meteorology*, 34, 2149–2165, 1995.
- Stohl, A., Hittenberger, M., and Wotawa, G. : Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large - scale tracer experiment data, *Atmospheric Environment*, 32, 4245–4264, 1998.
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., and Seibert, P. : A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements, *Atmospheric Environment*, 36, 4635–4648, 2002.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G. : Technical note : The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2461–2474, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/5/2461/, 2005.
- Stoller, P., Cho, J., Newell, R., Thouret, V., Zhu, Y., Carroll, M., Albercook, G., Anderson, B., Barrick, J., Browell, E., Gregory, G., Sachse, G., Vay, S., Bradshaw, J., and Sandholm, S. : Measurements of atmospheric layers from the NASA DC-8 and P-3B aircraft during PEM-Tropics A, *Journal of Geophysical Research*, 104, 5745–5764, 1999.
- Svensson, G. : Model simulations of the air quality in Athens, Greece, during the MEDCAPHOT -TRACE campaign, *Atmospheric Environment*, 32, 2239–2268, 1998.
- Thompson, A., Witte, J., Hudson, R., Guo, H., Herman, J., and Fujiwara, M. : Biomass burning in the tropics : impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 291, 2128–2132, 2001.
- Thompson, A., Stone, J., Witte, J., Miller, S., Oltmans, S., Kucsera, T., Ross, K., Pickering, K., Merrill, J., Forbes, G., Tarasick, D., Joseph, E., Schmidlin, F., McMillan, W., Warner, J., Hints, E., and Johnson, J. : Intercontinental Chemical Transport Experiment Ozone Sonde Network Study (IONS) 2004 : 2. Tropospheric ozone budgets and variability over northeastern North America, *Journal of Geophysical Research*, 112, D12S13, doi : 10.1029/2006JD007670, 2007.
- Thouret, V., Cho, J., Newell, R. E., Marenco, A., and Smit, H. G. J. : General characteristics of tropospheric trace constituent layers observed in the MOZAIC program, *Journal of Geophysical Research*, 105, 17 379–17 392, 2000.
- Thouret, V., Cho, J., Evans, M., Newell, R., Avery, M., Barrick, J., Sachse, G., and Gregory, G. : Tropospheric ozone layers observed during PEM-Tropics B, *Journal of Geophysical Research*, 106, 32 527–32 538, 2001.
- Tomasi, C., Vitale, V., Petkov, B., Lupi, A., and Cacciari, A. : Improved algorithm for calculations of Rayleigh-scattering optical depth in standard atmospheres, *Applied Optics*, 44, 3320–3341, 2005.
- Traub, M., Fischer, H., de Reus, M., Kormann, R., Heland, J., Ziereis, H., Schlager, H., Holzinger, R., J. Williams, Warneke, C., de Gouw, J., and Lelieveld, J. : Chemical characteristics assigned to trajectory clusters during the MINOS campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 459–468, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/459/, 2003.

- Tressol, M., Ordonez, C., Zbinden, R., Brioude, J., Thouret, V., Mari, C., Nedelec, P., Cammas, J.-P., Smit, H., Patz, H.-W., and Volz-Thomas, A. : Air pollution during the 2003 European heat wave as seen by MOZAIC airliners, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2133–2150, URL www.atmos-chem-phys.net/8/2133/2008/, 2008.
- Trickl, T., Cooper, O. R., Eisele, H., James, P., Mucke, R., and Stohl, A. : Intercontinental transport and its influence on the ozone concentrations over central Europe : Three case studies, *Journal of Geophysical Research*, 108, doi :10.1029/2002JD002735, 2003.
- Tsutsumi, Y. and Matsueda, H. : Relationship of ozone and *CO* at the summit of Mt. Fuji ($35.35^{\circ}N$, $138.73^{\circ}E$, 3776 m above sea level) in summer 1997, *Atmospheric Environment*, 34, 553–561, 2000.
- Tsutsumi, Y., Zaizen, Y., and Makino, Y. : Tropospheric ozone measurement at the top of the Mt. Fuji, *Geophysical Research Letters*, 21, 1727–1730, 1994.
- Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., Coheur, P.-F., Clerbaux, C., Josset, D., and Tsamalis, C. : Tracking the emission and transport of pollution from wildfires using the IASI CO retrievals : analysis of the summer 2007 Greek fires, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4897–4913, URL www.atmos-chem-phys.net/9/4897/2009/, 2009.
- van Poppel, L., Friedrich, H., Spinsby, J., Chung, S., Seinfeld, J., and Buseck, P. : Electron tomography of nanoparticle clusters : Implications for atmospheric lifetimes and radiative forcing of soots, *Geophysical Research Letters*, 32, doi :10.1029/2005GL024461, 2005.
- Varotsos, C., Kalabokas, P., and Chronopoulos, G. : Atmospheric ozone concentration at Athens, Greece. Part II : Vertical ozone distribution in the troposphere, *Atmospheric Research*, 30, 151–155, 1993.
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., and Gombert, D. : Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmospheric Environment*, 35, 2449–2461, 2001.
- Vergeiner, I. and Dreiseitl, E. : Valley winds and slope winds - observations and elementary thoughts, *Meteorology and Atmospheric Physics*, 36, 264–286, 1987.
- Volger, P., Bosenberg, J., and Schult, I. : Scattering properties of selected model aerosols calculated at UV - wavelengths : implications for DIAL measurements of tropospheric ozone, *Contributions to Atmospheric Physics*, 69, 177–187, 1996.
- Volz, A. and Kley, D. : Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature*, 332, 240–242, 1988.
- Vrekoussis, M., Kalivitis, N., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., Kluepfel, T., Lelieveld, J., and Chourdakis, G. : Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime, in : *Proc. XX Quadrennial Ozone Symposium*, Kos, Greece, edited by Zerefos, C., pp. 153–154, International Ozone Commission, 2004a.

- Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Crutzen, P. J., Lelieveld, J., Perner, D., Berresheim, H., and Baboukas, E. : Role of the NO_3 radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 169–182, URL www.atmos-chem-phys.org/4/169/, 2004b.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Kocak, M., Kubilay, N., Oikonomou, K., Sciare, J., and Mihalopoulos, N. : Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 39, 7083–7094, 2005.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., Crutzen, P. J., and Lelieveld, J. : Formation of HNO_3 and NO_3^- in the anthropogenically-influenced eastern Mediterranean marine boundary layer, *Geophysical Research Letters*, 33, doi :10.1029/2005GL025069, 2006.
- Walega, J. G., Ridley, B. A., Madronich, S., Grahek, F. E., Shetter, J. D., Sauvain, T. D., Hahn, C. J., Merrill, J. T., Bodhaine, B. A., and Robinson, E. : Observations of peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, methyl nitrate and ozone during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, *Journal of Geophysical Research*, 97, 10 311–10 330, 1992.
- Wandinger, U., Müller, D., Bockmann, C., Althausen, D., Matthias, V., Bosenberg, J., Weiss, V., Fiebig, M., Wendisch, M., Stohl, A., and Ansmann, A. : Optical and microphysical characterization of biomass-burning and industrial- pollution aerosols from multiwavelength lidar and aircraft measurements, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi : 10.1029/2000JD000202, 2002.
- Warneck, P. : Chemistry of the Natural Atmosphere, vol. 71 of *International Geophysics Series*, Academic Press, San Diego, USA, 2nd edn., 1999.
- Weitkamp, C., ed. : LIDAR : range-resolved optical remote sensing of the atmosphere, vol. 102 of *Springer series in optical sciences*, Springer, New York, USA, 2005.
- Wendisch, M., Müller, D., Mattis, I., and Ansmann, A. : Potential of lidar backscatter data to estimate solar aerosol radiative forcing, *Applied Optics*, 45, 770–783, 2006.
- Whiteman, C. : Observation of thermally developed wind systems in mountainous terrain, in : *Atmospheric processes over complex terrain*, edited by Blumen, W., chap. 2, pp. 5–42, American Meteorological Society, Boston, USA, 1990.
- Whiteman, C. D. : Mountain meteorology, fundamentals and applications, Oxford University Press, New York, USA, 2000.
- Wild, O., Law, K. S., McKenna, D. S., Bandy, B. J., Penkett, S. A., and Pyle, J. A. : Photochemical trajectory modeling studies of the North Atlantic region during August 1993, *Journal of Geophysical Research*, 101, 29 269–29 288, 1996.
- Wild, O., Pochanart, P., and Akimoto, H. : Trans-Eurasian transport of ozone and its precursors, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi :10.1029/2003JD004501, 2004.
- Winker, D., Hunt, W., and McGill, M. : Initial performance assessment of CALIOP, *Geophysical Research Letters*, 34, doi :10.1029/2007GL030135, 2007.

- Wiscombe, W. : Improved Mie scattering algorithms, *Applied Optics*, 19, 1505–1509, 1980.
- WMO : Atmospheric Ozone 1985, vol. I(16), World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1986.
- Wotawa, G. and Kromp-Kolb, H. : The research project VOTALP - general objectives and main results, *Atmospheric Environment*, 34, 1319–1322, 2000.
- Wotawa, G., Kroger, H., and Stohl, A. : Transport of ozone towards the Alps - results from trajectory analyses and photochemical model studies, *Atmospheric Environment*, 34, 1367–1377, 2000.
- Yamasoe, M., Kaufman, Y., Dubovik, O., Remer, L., Holben, B., and Artaxo, P. : Retrieval of the real part of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B, *Journal of Geophysical Research*, 103, 31 893–31 902, 1998.
- Zanis, P., Monks, P. S., Schuepbach, E., Carpenter, L. J., Green, T. J., Mills, G. P., Bauguitte, S., and Penkett, S. A. : In situ ozone production under free tropospheric conditions during FREETEX '98 in the Swiss Alps, *Journal of Geophysical Research*, 105, 24 223–24 234, 2000a.
- Zanis, P., Monks, P. S., Schuepbach, E., and Penkett, S. A. : The role of in situ photochemistry in the control of ozone during spring at the Jungfraujoch (3,580 m asl) - Comparison of model results with measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37, 1–27, 2000b.
- Zanis, P., Ganser, A., Zellweger, C., Henne, S., Steinbacher, M., and Staehelin, J. : Seasonal variability of measured ozone production efficiencies in the lower free troposphere of Central Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 223–236, URL www.atmos-chem-phys.net/7/223/2007/, 2007.
- Zaveri, R. A., Saylor, R. D., Peters, L. K., McNider, R., and Song, A. : A model investigation of summertime diurnal ozone behavior in rural mountainous locations, *Atmospheric Environment*, 29, 1043–1065, 1995.
- Zellweger, C., Ammann, M., Buchmann, B., Hofer, P., Lugauer, M., Ruttimann, R., Streit, N., Weingartner, E., and Baltensperger, U. : Summertime NO_y speciation at the Jungfraujoch, 3580 m above sea level, Switzerland, *Journal of Geophysical Research*, 105, 6655–6667, 2000.
- Zellweger, C., Forrer, J., Hofer, P., Nyeki, S., Schwarzenbach, B., Weingartner, E., Ammann, M., and Baltensperger, U. : Partitioning of reactive nitrogen (NO_y) and reactive dependence on meteorological conditions in the lower free troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 779–796, URL www.atmos-chem-phys.org/acp/3/779/, 2003.
- Zerefos, C. S., Kourtidis, K. A., Balis, D., Bais, A., and Calpini, B. : Photochemical activity over the Eastern Mediterranean under variable environmental conditions, *Physics and Chemistry of the Earth (B)*, 26, 549–554, 2001.
- Zerefos, C. S., Kourtidis, K. A., Melas, D., Balis, D., Zanis, P., Katsaros, L., Mantis, H. T., Repapis, C., Isaksen, I., Sundet, J., Herman, J., Bhartia, P. K., and Calpini, B. : Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation (PAUR) modulation factors : An overview of the project, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2000JD000134, 2002.

- Zhang, J. and Rao, S. T. : The role of vertical mixing in the temporal evolution of ground-level ozone concentrations, *Journal of Applied Meteorology*, 38, 1674–1691, 1999.
- Ziomas, I., Suppan, P., Rappengluck, B., Balis, D., Tzoumaka, P., Melas, D., Papayannis, A., Fabian, P., and Zerefos, C. : A contribution to the study of the photochemical smog in the greater Athens area, *Contributions to Atmospheric Physics*, 68, 191–203, 1995.
- Ziomas, I. C. : The Mediterranean campaign of photochemical tracers - transport and chemical evolution (MEDCAPHOT - TRACE) : an outline, *Atmospheric Environment*, 32, 2045–2053, 1998.
- Ziomas, I. C., Tzoumaka, P., Balis, D., Melas, D., Zerefos, C. S., and Klemm, O. : Ozone episodes in Athens, Greece. A modelling approach using data from the MEDCAPHOT-TRACE, *Atmospheric Environment*, 32, 2313–2321, 1998.