



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Physique et Chimie de l'Atmosphère

Présentée et soutenue par :

Jean-Christophe Péré

le : Vendredi 19 novembre 2010

Titre :

Simulation de l'impact climatique des aérosols en Europe

JURY

Sylvain Coquillat
Jean-Claude Roger
Stéphane Alfaro
Laurent Menut
Oleg Dubovik
Marc Mallet
Véronique Pont
Bertrand Bessagnet

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Co-encadrant

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

Laboratoire d'Aérodologie & Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

Directeur(s) de Thèse :

Marc Mallet & Véronique Pont

Rapporteurs :

Jean-Claude Roger & Stéphane Alfaro

*" Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai.
Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier. "*

Pierre-Gilles de Gennes

Remerciements

Un travail de thèse, bien qu'étant une aventure personnelle formidablement enrichissante, ne peut être mené sans le soutien et la confiance d'un grand nombre de personnes. Je tiens à les remercier ici chaleureusement. J'en oublierai certainement quelques-unes et je les prie de m'en excuser par avance.

Un grand Merci tout d'abord à Bertrand, Marc et Véronique de m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour leur encadrement de grande qualité, tant du point de vue de leur disponibilité que de leurs conseils et remarques toujours pertinentes. Ils ont contribué avec talent à l'aboutissement de ce travail.

Je souhaite remercier vivement les différents membres du jury de thèse de m'avoir consacré un peu de leur temps :

A Sylvain Coquillat d'avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse.

A mes deux rapporteurs, Jean-Claude Roger et Stéphane Alfaro pour leurs nombreuses remarques et conseils qui ont permis d'améliorer ce manuscrit et aussi pour leurs encouragements, grandement appréciés.

A mes deux examinateurs, Laurent Menut et Oleg Dubovik, pour leurs remarques, suggestions et questions toujours pleines de bon sens.

Merci à Laurent, Solène, Hélène et Dmitry de m'avoir accueilli quelques jours au Laboratoire de Météorologie Dynamique au sein de l'École Polytechnique, séjour qui m'a permis d'améliorer mon code optique. Un merci particulier à Stavros pour sa bonne humeur.

Les premiers mois de ma thèse se sont déroulés au Laboratoire d'Aérodynamique, dirigé par Frank Roux que je souhaite remercier ici pour son accueil. Je suis tout particulièrement reconnaissant aux membres de l'équipe EDI qui m'ont fait découvrir et partager leur vision passionnée sur le monde de la physico-chimie atmosphérique (et plus particulièrement les aérosols!) et pour leurs questions toujours subtiles.

Plus généralement, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments agréables au sein de ces locaux.

Un grand Merci à mes amis toulousains de longue date : Fabien et Fabien, Yannick, Alice, Samantha, Julien (ou Barbe Sage) et bien d'autres ; pour ces soirées inoubliables, ces fameuses embuscades !

Mon aventure s'est continuée ensuite au nord de Paris, à l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques dans l'équipe MOCA. Je souhaite ici montrer toute ma gratitude à l'INERIS et l'ANRT (Association Nationale Recherche Technologie) de m'avoir fait confiance et d'avoir financé ma thèse. Un grand Merci à Laurence Rouil, Philippe Hubert, Émeric Fréjafon, Catherine Gondcaille, Pierre Toulhoat et l'ensemble de la Direction Scientifique pour leur écoute et leur intérêt constant porté à mon travail.

J'ai également particulièrement apprécié le dynamisme et la bonne humeur quotidienne de l'équipe MOCA : Bertrand, Giovanni, les deux Fred, Laure, Édouard, Laurent, Anthony, Augustin ; et nos voisins d'EDEN : Jean-Marc, Géraldine, Aurélien, Anne-Christine, Simone, Sébastien ainsi que tous ceux de passage (stagiaires, post-docs ; intérimaires, ...) que j'ai pu côtoyer au cours de ces deux ans et demi.

Bien évidemment, un grand Merci à Marion et Florence pour leur gentillesse, leur patience et leur aide précieuse dans les démarches administratives.

Le bon déroulement d'une thèse en modélisation repose également sur la disponibilité et la compétence du support informatique. Un Merci tout particulier à Jean-Louis Monge pour son aide dans la compilation de WRF !

Beaucoup de personnes ont rendu l'ambiance de travail si agréable, et ont également contribué à de très beaux moments et à d'excellentes soirées : Lynda, Guillaume, JB, Julien C., Julien S., Damien, Hilel, Marion, Nathalie, Xiaolin, Francis, Sabrina, Elsa, Mathieu, Mélanie, Danièle, Anicet, et j'en oublie tant d'autres... Pardonnez-moi !

Merci à vous tous pour votre bonne humeur au quotidien et votre soutien quand j'en avais besoin.

Un clin d'oeil particulier à JB et Francis pour l'aventure musicale que l'on a partagée ensemble et dont un certain Éric W. a su, j'en suis sûr, en apprécier toute la subtilité... !

Évidemment, durant ces longues années d'étude, j'ai pu m'appuyer sur le soutien sans faille de ma famille qui a su toujours m'encourager. Je remercie plus particulièrement ma mère, mes soeurs, José ainsi que Régine qui ont toujours été d'un optimisme à toute épreuve.

Enfin, je dédie ces derniers mots à mon père qui, j'en suis sûr, serait fier de moi.

Résumé

L'interaction des aérosols avec le rayonnement solaire, au travers des phénomènes de diffusion et d'absorption, contribue à déstabiliser l'équilibre énergétique du système terre-atmosphère. C'est ce que l'on appelle le forçage radiatif direct.

Le principal objectif de la thèse a été d'estimer le forçage radiatif direct exercé par les aérosols de pollution durant la canicule ayant affectée l'Europe de l'ouest durant l'été 2003 et qui fut caractérisée par des concentrations importantes en particules. Un intérêt particulier a été porté sur l'étude des rétroactions possibles de ce forçage radiatif direct sur la dynamique atmosphérique et les processus photochimiques.

Tout d'abord, nous avons développé un module optique permettant de calculer, à partir des concentrations, distributions en taille et compositions chimiques des aérosols simulées par le modèle de chimie-transport CHIMERE, les propriétés optiques associées (épaisseur optique, albédo de simple diffusion et paramètre d'asymétrie) en considérant trois types de mélange de la particule (externe, interne homogène et core-shell). Une évaluation de ce module optique a été réalisée pour toute l'année 2003 en s'appuyant sur des observations in-situ de concentrations massiques en polluants particulaires, de distribution en taille et de propriétés optiques issues des mesures satellitales et photométriques.

Notre étude a montré que l'épaisseur optique modélisée, peu sensible au type de mélange de la particule, est, en général, bien reproduite en terme d'intensité et de variation spectrale (du visible au proche infrarouge) grâce à une bonne restitution de la distribution en taille des particules, sauf au cours d'épisode de pollution dominée par les aérosols organiques secondaires pour lesquels la taille moyenne modélisée par CHIMERE est en contradiction avec les observations photométriques. L'albédo de simple diffusion est, quant à lui, très sensible au type de mélange de la particule. Les valeurs modélisées en mélange "core-shell" sont en bon accord avec les valeurs mesurées, comprises, en moyenne, entre 0.86 ± 0.04 et 0.94 ± 0.04 (à 440 nm) au cours de l'été 2003.

Une fois la phase d'évaluation réalisée, un couplage off-line entre CHIMERE, associé au module optique, et le modèle de météorologie régionale WRF, a permis d'étudier (1) le forçage radiatif direct (dans le spectre solaire) des aérosols de pollution durant la canicule de 2003 et (2) les rétroactions possibles de ce forçage radiatif direct sur la dynamique atmosphérique. Nous avons tout d'abord montré, durant l'épisode caniculaire, une diminution importante du flux solaire (en moyenne journalière) atteignant la surface (ΔF_{BOA} moyen = $-(10-30)$ W/m²) due, pour une part, à la réflexion du rayonnement sur la couche d'aérosols (ΔF_{TOA} moyen = $-(1-10)$ W/m²) mais également à son absorption par les particules (ΔF_{atm} moyen = $+(5-23)$ W/m²). Dans un second temps, nous avons mis en évidence une rétroaction de l'effet radiatif direct des aérosols sur la dynamique atmosphérique (surtout en mélange interne), du fait de la réduction à la fois de la hauteur maximale de la couche limite et également de la vitesse horizontale du vent ; ce qui a pu contribuer à favoriser la pollution particulaire au cours de cette période.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'effet radiatif direct des aérosols sur la pollution photochimique en développant un couplage on-line entre le code de transfert radiatif TUV et le modèle CHIMERE (associé au module optique). Les résultats des simulations au cours de la canicule ont montré que l'extinction du rayonnement solaire par les aérosols considérés en mélange interne réduit légèrement la concentration diurne moyenne d'ozone (0.5-4 %) et d'aérosols secondaires (7-10 % pour les sulfates et 4-6 % pour les secondaires organiques) près de la surface, tandis que l'extinction simulée en mélange externe a un impact négligeable sur la concentration de ces composés.

Abstract

The interaction of aerosols with solar radiations, through both scattering and absorption mechanisms, tends to modify the radiative energy balance of the earth-atmosphere system. This is the so-called direct radiative forcing.

The main objective of this work was to estimate the direct radiative forcing of polluted aerosols during the heat wave of summer 2003 over Western Europe, which was characterized by elevated concentrations of particles. A particular interest was focused on studying the possible feedbacks of this aerosol direct radiative forcing on the atmospheric dynamic and photochemical processes.

First, we developed an optical scheme dedicated to calculate optical properties of particles (optical thickness, single scattering albedo and asymmetry parameter) from aerosol concentrations, size distribution and chemical composition simulated by the CHIMERE model, for three types of particle mixing (external, internally homogeneous and core-shell). An evaluation of the optical module was performed for all the year 2003 based on in-situ observations of aerosol mass concentrations, particle size distribution and optical properties retrieved by photometers and satellite sensors.

Our study showed that the modeled optical thickness (few sensitive to particle mixing) is well reproduced, in most cases, in terms of intensity and spectral dependence (from visible to near infrared wavelengths) with a good reproduction of the aerosol size distribution, except for pollution episodes dominated by secondary organic aerosols for which the average modeled size distribution is in contradiction with sun photometers observations. In parallel, we showed that the single scattering albedo is very sensitive to the aerosol mixing states. In most cases, modeled values using the core-shell approach were found in good agreement with the AERONET retrievals, with values comprised (in daily mean) between 0.86 ± 0.04 and 0.94 ± 0.04 (at 440 nm) during the summer 2003.

After the evaluation of the optical module, an off-line coupling between CHIMERE (associated with the optical module) and the regional meteorological model WRF was used to study (1) the direct radiative forcing (in the shortwave domain) of polluted aerosols during the heat wave of 2003 and (2) the possible feedbacks of this aerosol direct radiative forcing on the atmospheric dynamic. Our results reveal a significant decrease of solar radiation (in daily mean) reaching the surface (mean $\Delta F_{BOA} = -(10-30) \text{ W/m}^2$), due to reflection at the top of the atmosphere (mean $\Delta F_{TOA} = -(1-10) \text{ W/m}^2$) but also by absorption of solar radiation by polluted particles (mean $\Delta F_{atm} = +(5-23) \text{ W/m}^2$). In a second time, we showed an important feedback of the aerosol direct radiative forcing on the atmospheric dynamic (especially under the internally mixing assumption), through the reduction of both the boundary layer height and the horizontal wind speed; that may have contributed to favor the particulate pollution during this specific period.

Finally, we investigated the impact of the direct radiative forcing of aerosols on photochemical pollution by developing an on-line coupling between the radiative transfer code TUV and the CHIMERE model (associated with the optical module). Results of simulations conducted during the heat wave showed that the extinction of solar radiation by aerosols, under the internal mixing assumption, slightly reduced the mean daytime concentrations of ozone (0.5–4 %) and secondary aerosols (7–10 % for sulfates and 4–6 % for secondary organics) near the surface, while the extinction simulated using the external mixing had small impact on the concentration of these compounds.

Table des matières

1	Introduction générale	19
1.1	Contexte de la thèse	20
1.1.1	Impact des aérosols sur la santé humaine et l'environnement	20
1.1.2	Impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre	21
1.2	Enjeux et objectifs de la thèse	25
1.3	Plan du manuscrit	26
2	Notions fondamentales sur les aérosols atmosphériques	29
2.1	Propriétés microphysiques	30
2.1.1	Sources et mécanismes de formation	30
2.1.2	Composition chimique	31
2.1.3	Distribution en taille	32
2.1.4	Type de mélange	35
2.2	Propriétés optiques des aérosols	38
2.2.1	Indice de réfraction	38
2.2.2	Extinction du rayonnement par une particule : l'algorithme de Mie	39
2.2.3	Épaisseur optique en aérosols	40
2.2.4	Albédo de simple diffusion	41
2.2.5	Paramètre d'asymétrie	44
2.2.6	État de l'art sur la modélisation des propriétés optiques	45
2.3	Impact radiatif des aérosols	48
2.3.1	Effet radiatif indirect	48
2.3.2	Effet radiatif direct	49
2.3.3	Effet radiatif semi-direct	52
3	Modélisation des propriétés optiques des aérosols avec le modèle CHIMERE	55
3.1	Présentation du modèle CHIMERE	56
3.1.1	Principe général de fonctionnement	56
3.1.2	Description du modèle microphysique d'aérosol	58
3.2	Développement et évaluation du module optique d'aérosols	63
3.2.1	Développement et évaluation générale pour l'année 2003 (article 1)	63
3.2.2	Étude complémentaire : Cas du 13–14 juillet 2003	85
3.2.3	Focus sur l'albédo de simple diffusion durant l'été 2003 (article 2)	89
3.3	Conclusions du chapitre	98

4	Simulation de l'impact radiatif direct des aérosols durant la canicule de l'été 2003. Rétroactions sur la météorologie régionale et sur les processus photochimiques	101
4.1	Forçage radiatif direct et impact sur la météorologie régionale	102
4.1.1	Présentation de l'outil de modélisation	102
4.1.2	Résultats des simulations pour le cas de la canicule de 2003	108
4.1.3	Conclusions	122
4.2	Impact du forçage radiatif direct sur la pollution photochimique	123
4.2.1	Présentation de l'outil de modélisation	124
4.2.2	Résultats des simulations pour le cas de la canicule de 2003	127
4.2.3	Conclusions	133
5	Conclusions générales et Perspectives de travail	135
	Bibliographie	141
A	Cartographie de la pollution particulaire à la surface à l'aide d'observations satellitaires d'épaisseurs optiques en aérosols (article 3)	163

Table des figures

1.1	<i>Parcours des particules inhalées dans l'appareil respiratoire selon leur diamètre.</i>	20
1.2	<i>Le bilan radiatif de la Terre.</i>	22
1.3	<i>Principaux acteurs du forçage radiatif additionnel, (source Forster et al. (2007)).</i> . . .	23
2.1	<i>Les principaux modes de la distribution en taille des aérosols et mécanismes d'évolution d'une population de particules.</i>	33
2.2	<i>Distribution granulométrique moyenne de la population de particules obtenue durant la campagne ESCOMPTE sur le site du Vallon d'Ol. POM est la matière organique particulaire (principalement OC) et unacc. est la masse d'aérosols non caractérisée chimiquement (source Cachier et al. (2005)).</i>	34
2.3	<i>Efficacité d'extinction (m^2/g) à 440 nm pour une particule de sulfate (rouge), de carbone suie (noir) et de poussière minérale (marron) caractérisée par un indice de réfraction complexe respectivement égal à $1.44-i10^{-8}$ (Krekov, 1993), $1.87-i0.569$ (Marley et al., 2001) et $1.52-i8 \times 10^{-3}$ (d'Almeida et al., 1991).</i>	35
2.4	<i>Différentes représentations du type de mélange de l'aérosol (1-2 : <u>mélange externe</u>, 3-5 : <u>mélange en core-shell</u> 6-7 : <u>mélange interne homogène</u>), (source Lang-Yona et al. (2009)).</i>	36
2.5	<i>Variation de l'absorption du noyau de carbone suie en fonction des propriétés optiques de l'enveloppe, (source Lack and Cappa (2010)).</i>	37
2.6	<i>Mélange d'aérosols en core-shell caractérisé par : (a) Un noyau de taille constante et une enveloppe d'épaisseur variable et (b) un noyau de taille variable et une enveloppe d'épaisseur constante, (source Lang-Yona et al. (2009)).</i>	38
2.7	<i>Variation du forçage radiatif direct au sommet de l'atmosphère suivant la valeur de l'albédo de surface et de l'albédo de simple diffusion de l'aérosol (selon Russell et al. (2002)).</i>	44
2.8	<i>Illustration schématique des deux effets radiatifs indirects, (source Forster et al. (2007)).</i>	49
2.9	<i>Localisation des récentes campagnes de mesures dédiées à l'étude des aérosols, ainsi que la moyenne annuelle de l'AOT (550 nm) mesurée par MODIS pour l'année 2002.</i> . . .	50
2.10	<i>Forçage radiatif semi-direct fonction du type de nuage (cumulus ou stratocumulus) et de sa position par rapport à la couche d'aérosols (AA : Absorption du rayonnement solaire par la couche d'Aérosols) (adapté de Koch and Genio (2010)).</i>	53
3.1	<i>Domaine horizontal du modèle CHIMERE utilisé pour notre étude.</i>	58
3.2	<i>Diamètres de coupure des 12 sections de la distribution granulométrique d'aérosols.</i> . .	60

- 3.3 Location of the 13 AERONET stations (red circles) used in this study. ELA : El Arenosillo (-6.73° E, 37.11° N), OOS : Oostende (2.93° E, 51.23° N), LEF : Le Fauga (1.29° E, 43.38° N), HAM : Hamburg (9.58° E, 53.34° N), EVO : Evora (-7.54° E, 38.34° N), PAL : Palencia (-4.30° E, 41.59° N), ORI : IMC Oristano (8.30° E, 39.54° N), LEC : Lecce University (18.06° E, 40.20° N), VEN : Venise (12.30° E, 45.18° N), CAR : Carpentras (5.03° E, 44.04° N), LIL : Lille (3.08° E, 50.36° N), GOT : Gotland (18.57° E, 57.55° N), LEI : IFT Leipzig (12.26° E, 51.21° N). 73
- 3.4 Seasonal mean over the year 2003 of AOT_{tot} and AOT_{fine} at 440 nm spatial-averaged over 13 AERONET sites for an aerosol external mixing (ext), internally homogeneous mixing (hom), core-shell mixing (cshell), along with corresponding AERONET observed values. The error bars represent the uncertainty range of observations (± 0.01 for AOT_{tot} and ± 0.02 for AOT_{fine} , see (Holben et al., 2001; Dubovik, 2010)) and simulations (± 0.005 for AOT_{tot} and AOT_{fine} for the three mixings). 77
- 3.5 Wavelength dependence of the annual mean SSA (a) and g (b) simulated by CHIMERE for the three aerosol mixings along with AERONET observations spatial-averaged over the 13 observational sites for the year 2003. The error bars represent the uncertainty range of : (a) observed (± 0.06 , calculated using equation 3.8) and simulated (± 0.03 for the external and core-shell mixing and ± 0.04 for the internally homogeneous one) SSA. (b) : observed ($\pm 5\%$, (see Dubovik and King, 2000)) and simulated (± 0.001 for the three mixings) g. 79
- 3.6 Predicted daily mean ground concentrations of (a) ammonium nitrate and (b) PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) on 27 March 2003 with corresponding mean observed values (circles). 81
- 3.7 (a) Daily mean simulated AOT_{tot} at 440 nm (core-shell mixing) on 27 March 2003 with corresponding observed values at the AERONET sites (if available) (circles). (b) AOT at 550 nm retrieved by the MODIS sensor. 82
- 3.8 Wavelength dependence of the daily mean (a) AOT_{tot} and (b) AOT_{fine} on 27 March 2003, simulated by CHIMERE for the three aerosol mixings with corresponding AERONET observations spatial-averaged over the site of Lille, Oostende and Hamburg. (c) Daily average column volume size distribution modeled by CHIMERE for the internal (internally homogeneous and core-shell) and external aerosol treatments and retrieved by AERONET with corresponding daily mean values of the Angström exponent. 83
- 3.9 Wavelength dependence of the daily mean SSA on 27 March 2003 simulated by CHIMERE for the three aerosol mixings along with corresponding AERONET observations spatial-averaged over the site of Lille, Oostende and Hamburg. 84
- 3.10 Anomalies de température à la surface (en Kelvin) pour la période du 13-14 juillet 2003 comparée à la période du 13-14 juillet moyennée entre 1970 et 2007, (Source <http://eca.knmi.nl>). 85
- 3.11 AOT totale moyennée entre le 13 et le 14 juillet 2003 : (a) simulée par CHIMERE (à 440 nm) (mélange en core-shell) avec les observations aux stations AERONET et (b) inversée par le capteur MODIS (à 550 nm). 86
- 3.12 Dépendance spectrale de l'épaisseur optique (moyennée entre le 13 et 14 juillet 2003) simulée par CHIMERE et issue des mesures AERONET : (a) pour la population totale en aérosols et (b) uniquement pour le mode fin ($r \leq 0.6 \mu\text{m}$). En (c) est représentée la distribution en taille volumique (moyennée sur la colonne atmosphérique) inversée par AERONET et modélisée par CHIMERE pour les mélanges internes (homogène et core-shell) et externe. La courbe bleue montre la contribution du SOA modélisée. Les valeurs correspondantes du coefficient d'Angström sont également indiquées entre parenthèses. 87

3.13	<i>Time average over the first ten days of August 2003 of simulated PM_{2.5} ground mass concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and corresponding mean observed values at 10 AirBase sites (colored triangles) : SAV, Savino (-7.70°E, 42.63°N); TOR, Torms (0.72°E, 41.40°N); AMA, Amadora (-9.21°E, 38.74°N); ILL, Illmitz (16.77°E, 47.77°N); CLF, Clermont-Ferrand (3.095°E, 45.78°N); ZEL, Zella-Mehlis (10.76°E, 52.80°N); MON, Montpellier (3.89°E, 43.59°N); BOB, Bobigny (2.45°E, 48.90°N); OST, Ost (12.01°E, 51.49°N); MEU, Meudon (4.39°E, 50.90°N).</i>	93
3.14	<i>Time average between 1 July and 10 August 2003 at the site of Lille of (a) the simulated BC mass size distributions at the ground for the external and internal mixing and (b) the column volume size distribution of the total aerosol population simulated by CHIMERE (internal mixing) and retrieved by AERONET.</i>	94
3.15	<i>(a) Temporal evolution of daily mean SSA at 440 nm spatial-averaged over 10 AERONET sites from 1 July to 10 August 2003 for an aerosol external mixing (ext), internally homogeneous mixing (hom), core-shell mixing (cshell) along with corresponding AERONET observed values. The error bars represent the uncertainty range of observed (± 0.04 [see Dubovik et al. (2000)] and modeled (calculated from sensitivity tests described above) SSA. (b) Time-averaged simulated SSA core-shell REF (at 440 nm) at the surface (SSA_{surf}) between 1 July and 10 August 2003 and locations of the 10 AERONET sites (circles).</i>	96
4.1	<i>Illustration de la projection Lambert polaire conforme.</i>	104
4.2	<i>Valeurs de l'AOT (<u>haut</u>), du SSA (<u>milieu</u>) et de g (<u>bas</u>) moyennées entre le 07 et le 15 août 2003 issues des simulations CHIMERE (à 400 nm) pour les trois types de mélanges d'aérosols (<u>gauche</u> : ext, <u>centre</u> : hom, <u>droite</u> : cshell) et mesurées par AERONET (à 440 nm).</i>	109
4.3	<i>Simulation du forçage radiatif direct (en W/m^2) moyenné entre le 07 et le 15 août 2003 au sommet de l'atmosphère (ΔF_{TOA}, <u>haut</u>), à la surface (ΔF_{BOA}, <u>milieu</u>) et atmosphérique (ΔF_{atm} <u>bas</u>), dans le cas d'un mélange externe (<u>gauche</u>), interne homogène (<u>centre</u>) et core-shell (<u>droite</u>).</i>	111
4.4	<i>Impact de l'effet radiatif direct des particules sur la température à 2 mètres (en Kelvin) simulé pour un mélange externe (a), interne homogène (b) et core-shell (c) et moyenné entre le 07 et le 15 août 2003.</i>	114
4.5	<i>Zone d'étude (représentée en couleur verte) incluant les villes de Marseille (MAR), Avignon (AVI) et Carpentras (CAR).</i>	115
4.6	<i>Profils verticaux des coefficients d'extinction et d'absorption (en m^{-1}) de la couche d'aérosols modélisés pour les trois types de mélange et moyennés entre 12 h et 13 h.</i>	116
4.7	<i>Évolutions journalières des flux de chaleur sensible et latente (en W/m^2) simulées sans l'influence des aérosols et avec l'influence des aérosols pour les trois types de mélange considérés.</i>	118
4.8	<i>Taux de réchauffement radiatif "solaire" et de refroidissement radiatif "terrestre" (en K/jour) dus à la présence des particules, moyennés entre 12h et 13h.</i>	119
4.9	<i>Influence des aérosols sur le développement de la couche limite et sur la vitesse horizontale du vent.</i>	121
4.10	<i>Images satellites visibles pour les journées du 10 et 12 août 2003, issues des satellites NOAA 16 et 17 (source Météo France). En rouge est représentée la région étudiée.</i>	125
4.11	<i>Impact des aérosols sur les taux de photolyse (près de la surface) du NO_2 et de l'O_3 (en %) moyennés, pour chaque journée, entre 07 h et 19 h.</i>	128

4.12	<i>Modifications des concentrations diurnes (moyennées entre 7h et 19h) du NO₂ et d'O₃ près de la surface (en %) dues aux changements des taux de photolyse par les aérosols.</i>	129
4.13	<i>(a) Évolutions journalières, pour la période du 07 au 15 août 2003, de la concentration en ozone près de la surface (en µg/m³) simulées par CHIMERE et mesurées à la station rurale de Saint Rémy de Provence (43.79° N, 4.83° E). Le seuil d'alerte au public de 240 µg / m³ (en moyenne horaire sur 3 heures) est indiqué par un trait marron. (b) Concentration maximale d'ozone (en µg/m³) simulée par CHIMERE et mesurée à la station pour la journée du 07 août 2003.</i>	131
4.14	<i>Modifications des concentrations de sulfate, d'aérosols secondaires organiques, de PM_{2.5} et de PM₁₀ (en %), près de la surface, dues aux changements des taux de photolyse par les aérosols.</i>	133
A.1	<i>Prevailing directions of polluted air masses associated with wind/breeze phenomenon.</i>	166
A.2	<i>Daily mean PM₁₀ mass concentration and daily mean PHOTONS AOT for the urban stations of (a) : Avignon and (b) : Toulon during summer 2005 and (c) : Marseille during summer 2001.</i>	169
A.3	<i>Daily mean PM₁₀ mass concentration and daily mean PHOTONS AOT for the suburban site of (a) : Vallon d'Ol and the rural site of (b) : Vinon sur Verdon during summer 2001.</i>	170
A.4	<i>Daily mean PM₁₀ mass concentrations versus photometric AOT for the five sites studied during summer time. The equation of the linear regression is $PM_{10} = 54 \times AOT + 13$, R (coefficient of correlation) = 0.69, n (regression points number) = 256.</i>	172
A.5	<i>MODIS AOT (470 nm) versus PHOTONS Sun photometer AOT (440 nm) measured at Toulon. The equation of the linear regression is $AOT_{MODIS} = 1.01 \times AOT_{PHOTONS} + 0.02$, R (coefficient of correlation) = 0.92, n (regression points number) = 150.</i>	173
A.6	<i>Image of MODIS AOT at 470 nm during the 29th of June 2006 at 11h 05 UTC and daily mean PM₁₀_{estimated} in PACA region 1 : Avignon; 2 : Marseille; 3 : Toulon.</i>	174

Liste des tableaux

2.1	<i>Estimation des émissions annuelles actuelles (en Tg/an) des principaux types d'aérosols (sources IPCC, 2001, 2007).</i>	30
2.2	<i>Albédo de simple diffusion à 550 nm pour les principaux composés de l'aérosol.</i>	42
2.3	<i>Paramètre d'asymétrie à 550 nm pour les principaux composés de l'aérosol.</i>	45
2.4	<i>Forçage radiatif direct des aérosols (en W/m^2) au sommet de l'atmosphère (ΔF_{TOA}), en surface (ΔF_{BOA}) et atmosphérique (ΔF_{atm}) obtenu au cours de campagnes de mesures récentes et pour différents types d'aérosols.</i>	51
2.5	<i>Forçage radiatif direct au sommet de l'atmosphère (en moyenne annuelle et à l'échelle globale) des principaux composés de l'aérosol issu du rapport 2007 de l'IPCC (source Forster et al. (2007)).</i>	51
3.1	<i>Les espèces chimiques prises en compte dans le modèle d'aérosols de CHIMERE.</i>	60
3.2	<i>Density and wavelength-dependent complex refractive index of each aerosol specie used in the CHIMERE optical module. n and k are respectively the real and imaginary parts of the complex refractive index. ^{*.1} See Sloane (1984). ^{*.2} See d'Almeida et al. (2001). ^{*.3} See Krekov (1993). ^{*.4} See Horvath (1993). ^{*.5} See Marley et al. (2001).</i>	69
3.3	<i>List of EMEP and AirBase stations. ^{*.1} EP : EMEP station; ^{*.2} AB : AirBase station.</i>	74
3.4	<i>Statistical comparisons of modeled and observed nitrate, sulfate and ammonium daily mean surface concentrations for the four seasons of the year 2003. Obs. and Mod. are respectively the mean observed and modeled concentration value averaged over the 11 EMEP sites and NMB and Corr. are respectively the normalized mean bias (%) and the spatio-temporal correlation.</i>	74
3.5	<i>Statistical comparisons of modeled and observed PM2.5 and PM10 surface concentrations for the four seasons of the year 2003. Obs., Mod. Corr. and NMB are calculated with equations 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 where sites represent the 11 AirBase sites.</i>	75
3.6	<i>Statistical comparisons of observed and simulated AOT_{tot} at 440 nm, for the four seasons of the year 2003. In spring, statistics are calculated on a monthly average basis for March (Mar.), April (Apr.) and May (May). Ext, Hom and Cshell are the simulated mean aerosol optical thickness for, respectively, the external, internally homogeneous and core-shell aerosol mixing. Obs., ext, hom, cshell, Corr. and NMB are calculated with equations 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 where sites represent the 13 AERONET stations.</i>	78
3.7	<i>The same as Table 3.6 but for AOT_{fine}.</i>	78
3.8	<i>Mean SSA at 440 nm time-averaged between 1 July and 10 August 2003 and spatial averaged over 10 AERONET sites and corresponding spatio-temporal correlation $R_{spatio-temp}$ for the three hypotheses on aerosol mixing state. $R_{spatio-temp}$ is the correlation calculated using the total number of SSA samples ($N = 969$) on the 10 AERONET sites for the whole study period (1 July to 10 August of 2003).</i>	95

3.9	<i>Statistical comparison of SSA at 440 nm observed at 10 AERONET sites and simulated by CHIMERE from 1st July to 10 August 2003, where N-bias is the normalized bias calculated as follows : $N\text{-bias} (\%) = (100/n)\Sigma_i((P_i - O_i)/O_i)$, n is the number of samples, O_i are observations and P_i are model predictions.</i>	97
4.1	<i>Indices de réfraction complexe de chaque espèce chimique (entre 300 nm et 999 nm) utilisés pour calculer les propriétés optiques des aérosols en entrée du code de transfert radiatif de WRF (adapté du tableau 3.2).</i>	107
4.2	<i>Climatologie des propriétés optiques des aérosols pour la troposphère libre et la stratosphère utilisée en entrée du module radiatif de WRF, (source Hess et al. (1998)).</i>	108
4.3	<i>Forçages radiatifs directs en surface, au sommet de l'atmosphère et atmosphérique ainsi que l'impact sur la température à 2 mètres (en moyenne journalière durant la période étudiée) simulés pour les trois types de mélange d'aérosols. Les résultats sont présentés sous la forme : moyenne \pm écart-type.</i>	117
4.4	<i>Indices de réfraction complexe de chaque espèce chimique (entre 200 nm et 700 nm) utilisés pour calculer les propriétés optiques des aérosols en entrée du code de transfert radiatif TUV (adapté du tableau 3.2).</i>	126
A.1	<i>Period of data availability (Airmaraix : air quality agency).</i>	167
A.2	<i>Coefficients of correlation (R) between daily mean PM10 mass concentrations and PHOTONS AOT and number of averaged days for AOT and PM10 measurements (n) for the five sites studied during summer time.</i>	168
A.3	<i>PM10_{estimated} calculated using the equation : $PM10 = 54 \times AOT + 13$ and PM10_{measured} supplied by local air quality agencies for June 29, 2006 for three urban cities located in PACA region.</i>	174

Chapitre 1

Introduction générale

Sommaire

1.1	Contexte de la thèse	20
1.1.1	Impact des aérosols sur la santé humaine et l'environnement . .	20
1.1.2	Impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre	21
1.2	Enjeux et objectifs de la thèse	25
1.3	Plan du manuscrit	26

1.1 Contexte de la thèse

1.1.1 Impact des aérosols sur la santé humaine et l'environnement

Depuis les origines du monde, la resuspension de matières végétales ou animales décomposées, les incendies de forêts ou bien l'activité volcanique produisent des gaz et particules qui se retrouvent dans l'air. Cependant, avec l'industrialisation et l'urbanisation massive de nos sociétés depuis le début du 19^{ème} siècle, les grandes quantités de polluants gazeux et particulaires rejetées par les activités humaines génèrent des préoccupations pour la santé, les écosystèmes planétaires et le système climatique.

Les aérosols, définis comme des particules liquides ou solides en suspension dans l'air (à l'exception des hydrométéores), peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine lorsqu'ils sont inhalés. Des études toxicologiques ont montré leur rôle dans certaines atteintes fonctionnelles respiratoires, le déclenchement de crises d'asthme et la hausse du nombre de décès pour cause cardio-vasculaire (*Liao et al., 1999; Donaldson et al., 2001; Delfino et al., 2005*).

Ces particules peuvent véhiculer des composés toxiques, allergènes, mutagènes ou cancérogènes, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les métaux lourds, qui peuvent atteindre les poumons, où ils seront absorbés dans le sang et les tissus. La nocivité des aérosols dépend aussi de leur concentration et de leur taille (*Ramgolam et al., 2009*) car les particules les plus fines (diamètre inférieur à $2.5 \mu\text{m}$) peuvent pénétrer profondément le système respiratoire pour atteindre les alvéoles pulmonaires (Figure 1.1).

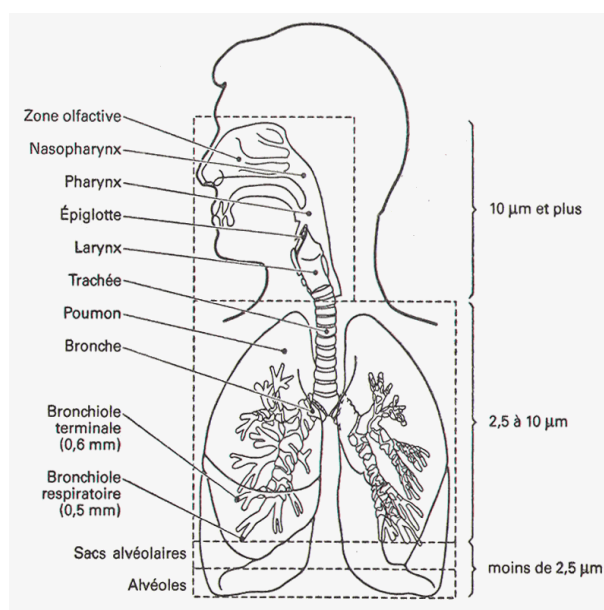


FIG. 1.1 – Parcours des particules inhalées dans l'appareil respiratoire selon leur diamètre.

Les effets sanitaires de la pollution atmosphérique ont parfois été spectaculaires par le passé. La première manifestation évidente du lien entre pollution particulaire et impact sanitaire a eu lieu à Glasgow en 1909 où près de 1000 morts furent attribués à l'augmentation brutale des concentrations de dioxyde de soufre et de particules causée par des conditions météorologiques très stables. Le terme de smog (contraction de smoke-fumée

et de fog-brouillard) est ainsi utilisé pour la première fois pour caractériser cet épisode. On peut recenser d'autres événements tragiques de même nature comme par exemple à Donora (USA) le 26-31 octobre 1948 (20 morts) ou le tristement célèbre épisode de pollution de Londres qui a fait 4000 morts entre le 5 et le 9 décembre 1952. Au cours de l'épisode, les concentrations en particules ont atteint les $3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Davis et al., 2002).

Ces crises sanitaires, liées à l'utilisation excessive de combustibles fossiles (notamment le charbon), ont permis la prise de conscience, dans la plupart des pays industrialisés, de la nécessité de mettre en place des politiques de réduction de rejets de polluants gazeux et particulaires. Cependant, l'utilisation non encore maîtrisée de combustibles fossiles dans les mégapoles émergentes d'Inde, de Chine ou d'Afrique laisse présager des taux de pollution de plus en plus inquiétants dans ces régions.

Aujourd'hui, dans la plupart des grandes agglomérations d'Europe de l'ouest, les concentrations en aérosols sont de l'ordre de quelques dizaines de microgramme par mètre cube (en moyenne journalière) suite aux efforts de réduction de rejets industriels entrepris ces dernières années. Cependant, l'impact sur la santé de concentrations même basses à modérées est maintenant reconnu. En effet, un rapport de 2009 de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire, de l'Environnement et du Travail (AFSSET) concernant les effets des particules sur la santé (Mullot et al., 2009) montre qu'il n'existe pas de seuil de concentration des particules fines dans l'air ambiant au-dessous duquel il n'y aurait pas d'impact sanitaire. Les experts de l'AFSSET précisent que des expositions fréquentes à des niveaux modérés sont plus dangereuses qu'une exposition occasionnelle à des pics de concentrations. Selon eux, seuls 3 % des impacts sanitaires seraient causés par de fortes concentrations en particules. Les épidémiologistes de l'Institut français de Veille Sanitaire (InVS) définissent quant à eux l'impact de l'exposition aux particules comme étant "*du même ordre que le tabagisme passif*" (Medina, 2007). De plus, l'exposition aux nanotechnologies, de plus en plus utilisées en industrie (notamment les nanoparticules de métaux lourds) et présentes de manière grandissante dans les produits commerciaux, pourrait engendrer un risque supplémentaire pour la santé (Nesslany et al., 2010).

Les dépôts acides (humides et secs), principalement des aérosols sulfatés, peuvent également avoir de nombreux effets nuisibles sur les écosystèmes, notamment lorsque le sol dans une région ne peut pas neutraliser l'acide. Ces dépôts peuvent ralentir la croissance des végétaux en acidifiant le sol à partir duquel les racines obtiennent leurs éléments nutritifs. Ils peuvent aussi acidifier les lacs, les rivières et cours d'eau fragiles et ainsi nuire à l'écosystème aquatique en fragilisant la diversité des espèces. En outre, les dépôts acides peuvent aussi détériorer les matériaux d'immeubles et altérer le bâti. Concernant les dépôts d'éléments en trace de type ferreux, ils peuvent contribuer à l'eutrophisation du milieu aquatique lorsqu'ils apportent, de manière excessive, les nutriments essentiels au développement de la flore marine.

1.1.2 Impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre

Le climat sur Terre est déterminé par un équilibre entre les flux d'énergie provenant du soleil, de la surface terrestre et de l'atmosphère (Figure 1.2).

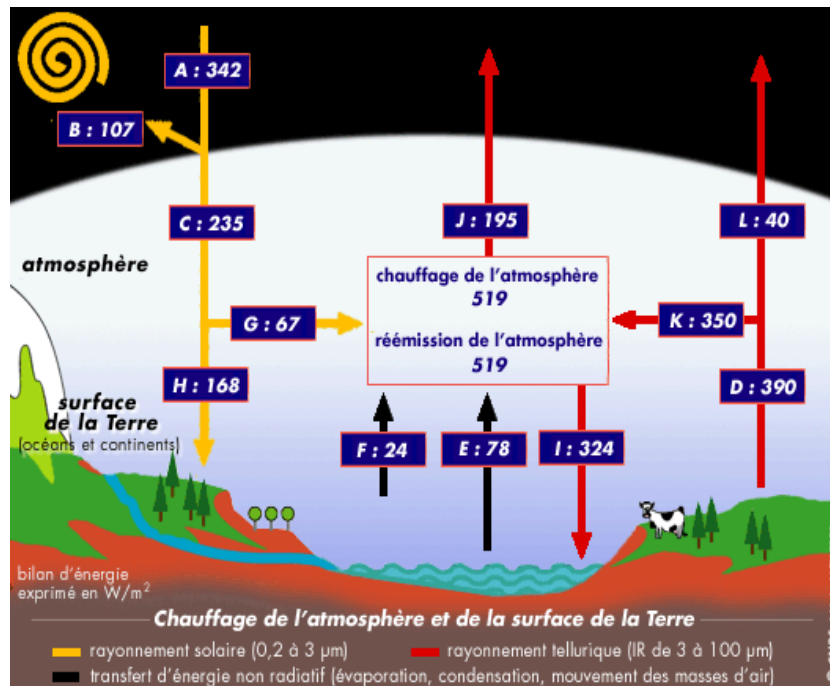


FIG. 1.2 – Le bilan radiatif de la Terre.

En effet, une partie du rayonnement solaire incident est réfléchi vers l'espace par le système incluant les milieux marins et terrestres et l'atmosphère. L'autre partie du rayonnement solaire est absorbée par ce système terre-atmosphère et constitue le moteur de la circulation atmosphérique et océanique dont l'effet principal est de redistribuer la chaleur des régions tropicales vers les pôles. Enfin, pour équilibrer ces apports, la surface terrestre réémet vers l'espace un rayonnement infrarouge essentiellement sous forme de flux de chaleur sensible (chaleur échangée par conduction) et de flux de chaleur latente (flux d'évaporation/condensation de l'eau).

L'atmosphère, au carrefour de ces différents échanges, joue un rôle essentiel dans la stabilité du système climatique. Certains gaz tels que le dioxyde de carbone, le méthane ou le protoxyde d'azote, présents naturellement dans l'atmosphère, participent à cet équilibre énergétique en conservant une partie de la chaleur réémise par la surface. Cet effet de serre naturel a permis le développement de la vie sur Terre en maintenant une température moyenne d'équilibre de $+15^\circ C$.

Le concept de forçage radiatif est utilisé pour désigner et quantifier une perturbation d'origine extérieure imposée au bilan d'énergie radiative du système climatique. Par exemple, une telle perturbation peut être associée à des variations séculaires de la concentration atmosphérique d'espèces radiativement actives telles que le dioxyde de carbone, le méthane ou les aérosols. Les rejets importants en polluants gazeux et particulaires par les activités humaines depuis l'ère pré-industrielle ont contribué à modifier de manière rapide la composition chimique initiale de l'atmosphère et ses forçages radiatifs associés. En effet, le dernier rapport de l'IPCC (2007) estime avec un degré de confiance très élevé que les activités humaines menées depuis 1750 ont eu globalement un effet de réchauffement net, avec un forçage radiatif compris entre $+0.6$ et $+2.4 W/m^2$ (Forster et al., 2007).

En comparaison, on estime que les variations de l'activité du soleil ont provoqué, depuis 1750, un léger forçage radiatif compris entre + 0.06 et + 0.30 W/m². Le forçage radiatif des aérosols est, quant à lui, estimé avec de larges incertitudes (Figure 1.3).

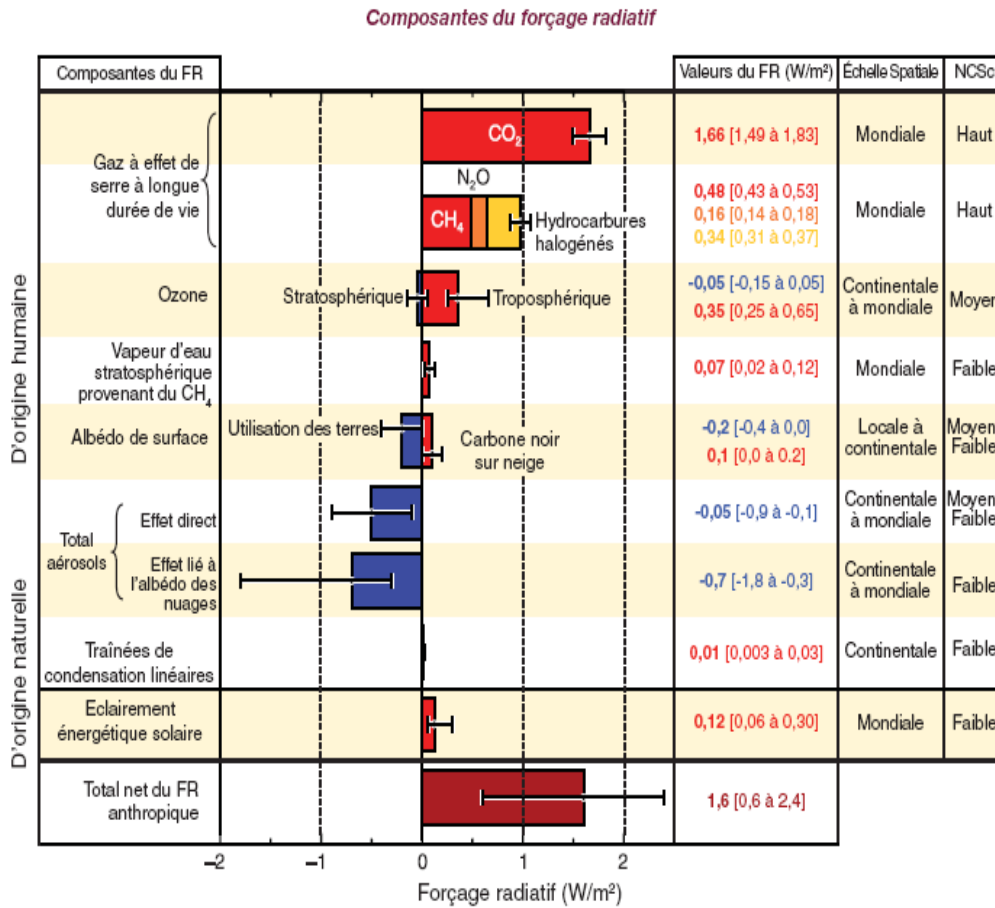


FIG. 1.3 – Principaux acteurs du forçage radiatif additionnel, (source Forster et al. (2007)).

En effet, l'interaction des aérosols avec le rayonnement solaire et tellurique est complexe du fait de la grande diversité de leurs propriétés physico-chimiques, optiques et également de la grande hétérogénéité de leur distribution spatiale autour de la planète. A l'échelle globale, l'effet de refroidissement induit par les aérosols peut en partie compenser l'effet de réchauffement dû aux gaz à effet de serre. Mais à l'échelle régionale, l'effet radiatif des aérosols peut devenir nettement plus important que celui dû aux gaz à effet de serre (Forster et al., 2007) dans les zones de fortes concentrations particulières avec des rétroactions complexes sur la dynamique atmosphérique et le cycle de l'eau.

Ces dernières années, l'intérêt pour l'étude des effets radiatifs des aérosols et leurs conséquences sur le système climatique a pris un essor considérable. Des campagnes de mesures ont été dédiées à ces thématiques dans différentes régions du monde caractérisées par des charges importantes en particules atmosphériques.

L'aérosol d'origine urbaine et industrielle a tout d'abord retenu l'attention avec la mise en place de la campagne TARFOX (Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational eXperiment) en juillet 1996 au nord-est des États-Unis. Les résultats ont montré que

l'important panache de particules, transporté au large des côtes Atlantiques, était composé principalement d'un mélange d'espèces carbonées et de sulfate, causant localement un impact radiatif 30 à 100 fois supérieur à l'impact radiatif global de l'aérosol sulfaté (*Russel et al., 1999*).

Les scientifiques se sont également intéressés à l'impact radiatif des feux de biomasse dans la région du sud de l'Afrique à travers la campagne SAFARI 2000 (The Southern African Regional Science Initiative) (*Keil and Haywood, 2003; Pilewskie et al., 2003*).

Aussi, une avancée dans la compréhension des interactions entre particules (aérosol de pollution et poussière désertiques), rayonnement et climat régional fut permise grâce aux résultats des campagnes expérimentales INDOEX (INDian Ocean EXperiment) dans la région indienne (1999), Ace-Asia (Aerosol Characterization Experiment) (2000-2003) et East-AIRE (The East Asian Study of Tropospheric Aerosols : An International Regional Experiment) (2004-2005) en Asie de l'est, ou bien encore AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine) (2006-2010) en Afrique de l'ouest. Il a notamment été mis en lumière que les rétroactions les plus importantes liées à la présence du panache d'aérosols sont celles sur le cycle de l'eau et la circulation atmosphérique. Par exemple, le refroidissement radiatif de la surface océanique lié aux aérosols du panache indien (*Meywerk and Ramanathan, 2002*) pourrait provoquer une baisse de 15 % de l'évaporation à la surface de l'océan sur la période de la mousson d'hiver (février/mars) et de 5 % en moyenne annuelle, entraînant une possible diminution des précipitations sur la partie nord de l'océan Indien (*Ramanathan, 2001*). De même, l'affaiblissement de l'activité convective de la basse troposphère, dû à l'effet radiatif des poussières minérales, pourrait contribuer à diminuer les précipitations dans la région Sahélienne (*Miller et al., 2004; Lau and Kim, 2006; Yoshioka et al., 2007; Konaré et al., 2008; Solmon et al., 2008; Mallet et al., 2009*). L'interaction du rayonnement solaire avec les particules peut aussi affecter la température de l'air et l'intensité du vent (*Gong et al., 2007; Zanis, 2009; Zhang et al., 2010*) ou bien modifier le rayonnement photosynthétiquement actif impactant le rendement des cultures (*Kobayashi et al., 2004*). Cependant, cet effet des aérosols sur la production primaire peut être très variable et dépend du type de végétation et des conditions atmosphériques.

Récemment, *Matsui et al. (2008)* ont mis en évidence, pour la région des États-Unis, une diminution du développement des plantes suite à la réduction du flux photosynthétique par les particules dans le cas d'une végétation clairsemée et en présence de nuages mais une augmentation dans le cas d'une végétation dense et en condition de ciel clair. La raison évoquée pour cette augmentation de la production primaire est que la réduction du flux solaire par la couche d'aérosols tendrait à diminuer les phénomènes de saturation photosynthétique au niveau des stomates créant ainsi des conditions favorables à la croissance de la plante.

Ce gain de production primaire dû aux aérosols va par là même augmenter la quantité de CO₂ utilisée par la végétation lors de son développement et créer ainsi un puits supplémentaire de CO₂ à la surface terrestre (*Niyogi et al., 2004*) pouvant atteindre un quart du puits total de carbone à l'échelle globale (*Mercado et al., 2009*).

Malgré les nombreuses campagnes de mesures mises en place ces dernières années, notre connaissance sur les aérosols, leurs forçages radiatifs et leurs effets associés sur l'environnement et le climat sont encore mal connus, comme en témoigne les barres d'incertitudes importantes de la figure **1.3** concernant le forçage radiatif des aérosols.

1.2 Enjeux et objectifs de la thèse

Comme nous l'avons vu précédemment, les aérosols peuvent avoir des impacts sur la santé humaine et l'environnement, et sont également acteurs du changement climatique. Cependant, ces liens entre qualité de l'air et climat sont nombreux, complexes et surtout interactifs.

En effet, la pollution particulaire influence le changement climatique car les aérosols agissent sur les propriétés de transfert radiatif de l'atmosphère. Également, le changement climatique peut modifier les mécanismes de formation, de transport et de lessivage des particules atmosphériques et leur effet sur l'homme et les écosystèmes. De cette dualité, l'étude des propriétés optiques et radiatives des aérosols devient un enjeu majeur tant du point de vue du questionnement scientifique sur le climat futur (long terme) que du point de vue du grand public et des décideurs politiques vis à vis des questions environnementales et de santé humaine (court et moyen terme).

Parallèlement aux mesures expérimentales, les modèles numériques sont devenus des outils indispensables pour estimer l'impact climatique des aérosols. Ils tiennent compte des connaissances actuelles et peuvent être évalués en confrontant les résultats des simulations numériques aux observations disponibles.

De nos jours, l'évaluation de l'effet radiatif des aérosols et leurs impacts sur le système climatique est majoritairement réalisée à l'aide de modèles dits "globaux", c'est à dire simulant les interactions entre les différents compartiments du système Terre que sont l'atmosphère, l'hydrosphère, la biosphère et la lithosphère (*Chen et al., 2007; Jones et al., 2007*). Cette exigence de prise en compte de l'ensemble du système Terre impose des simplifications dans la représentation des codes de transfert radiatif et des processus d'interaction rayonnement-particules simulés, du fait des contraintes numériques actuelles. L'incertitude dans l'estimation de l'effet radiatif de l'aérosol résulte avant tout d'incertitudes dans l'estimation de ses propriétés optiques dans les schémas numériques utilisés. Les propriétés optiques de la particule définissent la manière dont elle va interagir avec l'onde électromagnétique. Elles sont difficiles à déterminer car elles dépendent de façon intrinsèque des propriétés microphysiques de l'aérosol, telles que sa distribution en taille, sa composition chimique ou bien encore la manière dont les espèces chimiques sont mélangées à l'intérieur de la particule (type de mélange), mais aussi de la longueur d'onde considérée.

Le modèle de chimie-transport CHIMERE, qui sera utilisé dans cette thèse, permet de répondre à cette complexité. C'est un modèle eulérien déterministe qui simule l'évolution des concentrations de polluants gazeux et particulaires en résolvant de manière détaillée les équations régissant leur émission ainsi que leur transport et vieillissement dans l'atmosphère. Il a été démontré son aptitude à simuler correctement les concentrations en particules en Europe de l'ouest (*Bessagnet et al., 2004; Honoré et al., 2008*). Il est également utilisé de manière opérationnelle en France au sein de la plateforme nationale de surveillance de la qualité de l'air Prév'air (<http://www.prevoir.org>).

De plus, une version du modèle est dédiée à la prédiction des aérosols minéraux (CHIMERE-Dust) de manière à capturer les transports de poussières telluriques émises à partir des zones arides et désertiques d'Afrique (*Colette et al., 2007; Menut, 2008; Menut et al., 2009a*). CHIMERE-Dust a notamment été utilisé pour la prévision de soulèvement de poussières durant la première période d'observations intensives de la campagne AMMA (*Menut et al., 2009b*).

Le premier objectif de ce travail de thèse fut d'estimer, le plus correctement possible, les propriétés optiques des aérosols, pré-requis indispensable pour étudier leur impact sur le bilan radiatif et le climat. Pour cela, le modèle CHIMERE a été utilisé car il décrit de manière détaillée la microphysique des particules. Ce premier travail s'est réalisé en deux étapes.

(1) Tout d'abord, j'ai développé un module permettant de calculer les propriétés optiques des particules (principalement l'épaisseur optique, l'albédo de simple diffusion et le paramètre d'asymétrie, cf partie 3.2) à partir des champs microphysiques des aérosols simulés par le modèle CHIMERE. Dans ce module optique, trois types de mélange de la particule ont été testés : externe, interne homogène et core-shell (une définition détaillée de ces mélanges est donnée au chapitre 3). Les propriétés optiques simulées par ce module ont été développées dans le but d'être directement comparables aux observations permettant alors une évaluation précise. En ce sens, les sorties optiques de ce module ont été "phasées" avec les longueurs d'ondes utilisées soit par la mesure photométrique soit par l'imagerie satellite.

(2) Ensuite, une phase de validation et d'évaluation du module optique a été réalisée pour toute l'année 2003 en Europe de l'ouest à l'aide des observations photométriques du réseau AERONET et des mesures du capteur satellite MODIS.

Dans la continuité de ce premier travail, **le deuxième objectif de la thèse** fut d'utiliser les propriétés optiques modélisées par CHIMERE pour évaluer les modifications des flux radiatifs (principalement dans le spectre ultraviolet et visible ici) provoquées par la présence des particules ainsi que les rétroactions associées sur la dynamique de l'atmosphère durant la canicule de l'été 2003. Ce travail a nécessité l'utilisation d'un code de transfert radiatif associé à un modèle de météorologie. J'ai donc, pour cela, couplé le modèle CHIMERE, associé au module optique que j'ai développé, au modèle météorologique régional WRF (Weather Research and Forecast model) afin d'estimer le forçage radiatif direct induit par l'important épisode de pollution particulaire ayant touché l'Europe de l'ouest durant la canicule de l'été 2003. J'ai pu montrer notamment une rétroaction non négligeable de ce forçage radiatif direct sur les propriétés thermodynamiques de l'atmosphère.

Enfin, **le troisième objectif de la thèse** fut d'étudier l'effet de l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'aérosols sur la pollution photochimique modélisée par CHIMERE. Pour cela, j'ai couplé le modèle CHIMERE-module optique au code de transfert radiatif TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model) pour tenir compte de l'extinction du rayonnement ultraviolet par les particules et de ses effets résultants sur les amplitudes des taux de photolyse et la formation d'ozone simulée par le modèle.

1.3 Plan du manuscrit

Le plan de la thèse est organisé en 5 chapitres et une annexe. Certains résultats des études menées durant ce travail sont présentés sous forme d'articles publiés dans des revues scientifiques à comité de lecture.

Après le chapitre introductif (chapitre 1), le chapitre 2 présentera, tout d'abord, les propriétés microphysiques et chimiques relatives aux aérosols. Ensuite, seront rappelées les notions fondamentales sur les propriétés optiques des particules essentielles en transfert radiatif. Un état de l'art des connaissances actuelles concernant la modélisation de ces propriétés optiques sera également mené. Pour finir, nous détaillerons les différents types de forçage radiatif exercé par l'aérosol sur le climat (direct, semi-direct et indirect).

Le chapitre 3 concernera le coeur de mon travail de thèse sur la modélisation des propriétés optiques des aérosols avec le modèle CHIMERE. Nous proposerons tout d'abord une présentation du modèle microphysique d'aérosols de CHIMERE, socle servant de base à la simulation des propriétés optiques. Ensuite, la méthode développée pour la restitution de ces paramètres optiques sera détaillée pour trois types différents de mélange d'aérosols (externe, interne homogène et core-shell). Pour finir, nous évaluerons les différentes propriétés optiques (épaisseur optique, albédo de simple diffusion et paramètre d'asymétrie) simulées durant l'année 2003 en Europe de l'ouest.

Ce travail s'articulera autour de deux articles publiés : un premier consacré à la présentation et à l'évaluation générale du module optique (*Péré et al., 2010*) et un autre focalisé sur la restitution de l'albédo de simple diffusion durant l'été 2003 (*Péré et al., 2009b*).

Le chapitre 4 sera consacré à la simulation du forçage radiatif direct des aérosols durant la canicule de l'été 2003. Après une présentation des outils de modélisation utilisés (le modèle de météorologie WRF et le code de transfert radiatif TUV), les résultats des simulations de forçage radiatif seront étudiés en détail. A cet effet, nous porterons une attention particulière sur la rétroaction de ces forçages radiatifs directs sur les paramètres atmosphériques et sur les processus photochimiques.

Le chapitre 5 résumera les principaux résultats obtenus durant cette thèse et proposera des perspectives de travaux futurs.

Une annexe est incluse au manuscrit où nous proposons une paramétrisation entre les observations satellites d'épaisseur optique en aérosols et les concentrations d'aérosols à la surface pour cartographier la pollution particulaire en surface. Cette approche a fait l'objet d'une publication (*Péré et al., 2009a*).

Chapitre 2

Notions fondamentales sur les aérosols atmosphériques

Sommaire

2.1 Propriétés microphysiques	30
2.1.1 Sources et mécanismes de formation	30
2.1.2 Composition chimique	31
2.1.3 Distribution en taille	32
2.1.4 Type de mélange	35
2.2 Propriétés optiques des aérosols	38
2.2.1 Indice de réfraction	38
2.2.2 Extinction du rayonnement par une particule : l'algorithme de Mie	39
2.2.3 Épaisseur optique en aérosols	40
2.2.4 Albédo de simple diffusion	41
2.2.5 Paramètre d'asymétrie	44
2.2.6 État de l'art sur la modélisation des propriétés optiques	45
2.3 Impact radiatif des aérosols	48
2.3.1 Effet radiatif indirect	48
2.3.2 Effet radiatif direct	49
2.3.3 Effet radiatif semi-direct	52

Ce chapitre a pour but de rappeler les notions essentielles sur les aérosols. Tout d'abord, les principales sources d'aérosols ainsi que leurs propriétés microphysiques seront détaillées. Ensuite, nous nous intéresserons aux propriétés optiques des aérosols permettant de caractériser la manière dont les particules vont interagir avec le rayonnement solaire et tellurique. Nous ferons un état de l'art sur les différentes approches utilisées pour évaluer ces paramètres optiques dans les modèles actuels. Pour finir, nous décrirons les trois types de forçage radiatif exercés par les aérosols et plus particulièrement celui qui nous a intéressé dans notre étude ; l'effet radiatif direct.

2.1 Propriétés microphysiques

2.1.1 Sources et mécanismes de formation

La grande variété des sources et des mécanismes de formation confère aux aérosols une importante variabilité de taille et de composition chimique. Ainsi, nous pouvons les classer suivant leur origine (sources naturelles ou anthropiques) ou suivant leur mode de formation (aérosols primaires ou secondaires) (Tableau 2.1).

Source	Global
Aérosols primaires	
<i>Carbone suie</i>	
Issu des combustibles fossiles	2–8
Issu des feux de biomasse	3–14
<i>Carbone organique</i>	
Issu des combustibles fossiles	1–5
Issu de la biomasse	16–72
<i>Poussières désertiques</i>	1000–3000
<i>Poussières industrielles</i>	40–130
<i>Sels marins</i>	1000–6000
Aérosols secondaires	
<i>Sulfates</i>	
Issus de SO ₂ anthropiques	66–90
Issus du diméthyl sulfide	17–24
Issus des volcans	6–9
<i>Nitrates</i>	
Issus des NO _x anthropiques	10–19
Issus des NO _x biogéniques	2–8
<i>Carbone organique</i>	
issus des COV anthropiques	0.3–1.8
issus des COV biogéniques	8–40
Pourcentage sources anthropiques	≈ 5–10 %
Pourcentage sources naturelles	≈ 90–95 %

TAB. 2.1 – *Estimation des émissions annuelles actuelles (en Tg/an) des principaux types d'aérosols (sources IPCC, 2001, 2007).*

Les aérosols primaires correspondent à l'émission directe des particules dans l'atmosphère. Les aérosols naturels sont majoritaires et résultent le plus souvent de l'effet mécanique du vent sur la surface terrestre (érosion du sol et resuspension), la surface marine (embruns marins), ou les végétaux (débris biogéniques). Ponctuellement, les volcans constituent également des sources naturelles d'aérosols (cendres sulfatées ou particules contenant des éléments terrigènes en trace) émis lors des éruptions. Les aérosols primaires d'origine anthropique tels que le carbone suie, le carbone organique ou les poussières industrielles (contenant des métaux traces) résultent principalement de processus de combustion (industrielle, domestique, feux de biomasse), du transport, de l'agriculture ou des chantiers de construction.

Les aérosols secondaires inorganiques (sulfates, nitrates, ammonium) ou organiques sont formés à partir de processus de conversion gaz-particules au travers des phénomènes de nucléation, condensation ou adsorption. Les gaz précurseurs peuvent provenir d'émissions par le sol (par exemple suite à l'utilisation d'engrais), la végétation (COV biogéniques) ou les activités humaines (combustions de combustibles fossiles au travers de la production d'énergie, du transport, des activités industrielles, etc).

Le tableau 2.1 nous apprend que seulement 5 à 10 % de la masse totale des aérosols émis annuellement dans le monde sont issus des activités humaines. Cependant, nous voyons que la majorité des particules fines, ayant un impact sur la santé, l'environnement et le climat comme le carbone suie ou les sulfates, provient d'émissions anthropiques.

2.1.2 Composition chimique

La composition chimique des aérosols dépend à la fois des sources d'émissions mais également des transformations qu'ils subissent dans l'atmosphère. Nous décrivons ici les principales espèces chimiques constitutives de l'aérosol.

Le carbone suie

Il est issu de processus de combustion (de fuel fossile et de biomasse) et est peu réactif chimiquement.

Le carbone organique primaire et secondaire

Le carbone organique peut être émis directement dans l'atmosphère (OC) par des sources d'origines anthropiques (combustion des dérivés du pétrole, de bois, d'ordures ménagères, de cuisson de viandes, etc.) ou naturelles (abrasion des feuilles par le vent). Mais il peut aussi être formé par nucléation ou condensation des produits de dégradation photochimique des composés organiques volatils (COV). On parle alors d'aérosol organique secondaire (SOA). Ces COV peuvent provenir de la végétation (terpènes, limonène, etc.) ou être issus de sources anthropiques (benzène, toluène, etc.).

Les poussières et les sels marins

Les poussières peuvent être d'origines naturelles (érosion des sols, aérosols désertiques)

ou anthropiques (usure des pneus, cimenteries, etc.) tandis que l'émission des sels marins est fonction du vent à la surface de l'océan.

L'ammonium

L'ammonium est issu de la condensation de l'ammoniaque émis principalement par les activités agricoles.

Le sulfate

Cette espèce se forme essentiellement en phase aqueuse par condensation d'acide sulfurique émis principalement par les activités industrielles mais peut apparaître sous forme de particules lorsque les gouttelettes s'évaporent sans précipiter.

Le nitrate

L'acide nitrique a deux voies de formation privilégiées. D'une part, il apparaît en phase gazeuse, et d'autre part, en phase hétérogène sur les particules ou les gouttelettes d'eau nuageuse. Cette dernière est particulièrement importante l'hiver. L'ammoniaque est une base qui va neutraliser une partie de l'acide nitrique pour former du nitrate d'ammonium particulaire selon la température et l'humidité relatives ambiantes.

L'eau

La présence d'eau dans les particules dépend de la température ambiante, de l'humidité relative et de la composition des particules. Certains sels comme le nitrate d'ammonium ou le sulfate d'ammonium sont particulièrement hydrophiles et peuvent fixer une quantité d'eau importante.

2.1.3 Distribution en taille

La diversité des sources et des mécanismes de formation des aérosols génère une population de particules de tailles diverses. Cette répartition de la taille des aérosols sur un spectre de rayon s'étalant sur six ordres de grandeur est appelée distribution granulométrique en taille.

Une population de particules est composée généralement de plusieurs modes correspondant aux particules les plus fréquentes au sein d'une population d'aérosols. L'aspect multimodal d'une population d'aérosols dans la troposphère a été mis en évidence par *Junge (1955)* et plus récemment actualisé par *Whitby (1978)* (Figure **2.1**).

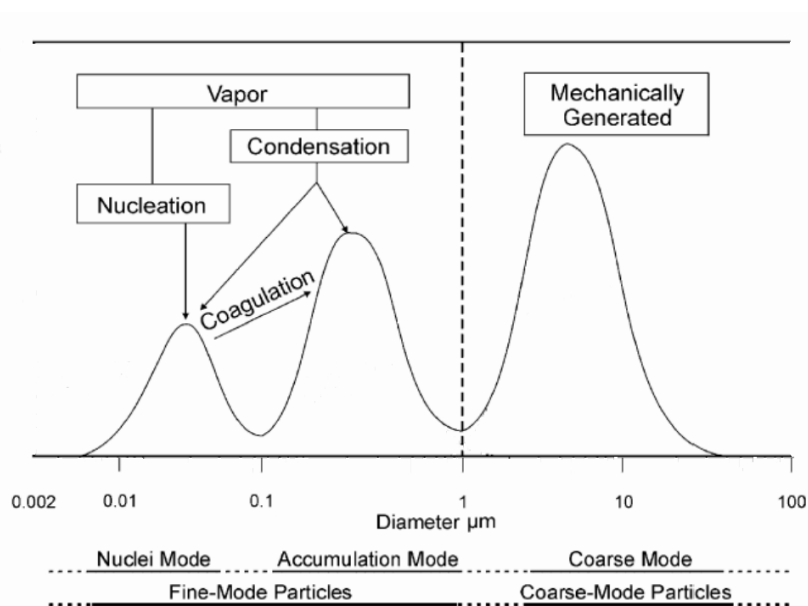


FIG. 2.1 – Les principaux modes de la distribution en taille des aérosols et mécanismes d'évolution d'une population de particules.

On peut distinguer trois modes principaux :

1. Les aérosols du mode de nucléation ont un diamètre inférieur à $0.1 \mu\text{m}$. Ils sont formés par nucléation homogène ou hétérogène de molécules de gaz subissant un changement de phase dans des conditions thermodynamiques spécifiques de sursaturation. Les embryons ainsi formés dépassant une taille critique deviennent stables et continuent d'évoluer vers des diamètres plus grands. Les embryons les plus petits atteignent des diamètres de quelques nanomètres. Il est aussi possible de trouver dans la partie supérieure de ce mode des particules de carbone suie ultrafines directement émises par les processus de combustion. Du fait de l'agitation brownienne régnante, ces particules peuvent ensuite grossir par coagulation (agglomération de plusieurs aérosols) et passer dans le mode supérieur. Le mode de nucléation contient un grand nombre de particules mais participe faiblement à la masse totale des aérosols du fait de leur petite taille. Ce type de particules a cependant une faible durée de vie car elles sont rapidement captées par des particules plus grosses.
2. Le mode d'accumulation contient des aérosols ayant un diamètre compris entre $0.1 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$, résultat de la condensation de vapeurs à la surface de particules préexistantes dans ce mode et de la coagulation d'aérosols. Les phénomènes d'adsorption tendent aussi à faire évoluer les aérosols du mode d'accumulation vers de plus grande taille.
3. Le mode grossier est constitué de particules d'un diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$. Elles sont principalement émises directement dans l'atmosphère (poussières minérales, sels marins, débris végétaux, etc.). Le dépôt sec est très efficace au sein de ce mode du fait des forces de gravité d'autant plus importantes que les particules ont de

grands diamètres. Le mode grossier participe de manière importante à la masse totale des aérosols du fait de leur grande taille.

Les deux principaux mécanismes de dépôt des particules sont les dépôts sec et humide. Le premier retraduit la sédimentation des particules de grand diamètre et la diffusion turbulente et brownienne des particules de très petite taille sur une surface. Le second est lié à l'aptitude des aérosols à servir de noyau de condensation nuageuse et à être lessivés par les précipitations. A cela s'ajoute le lessivage par impaction sur les gouttelettes d'eau au cours de leur chute.

La figure suivante présente une distribution granulométrique moyenne (en masse) pour les principaux composés de l'aérosol obtenue durant la campagne ESCOMPTE.

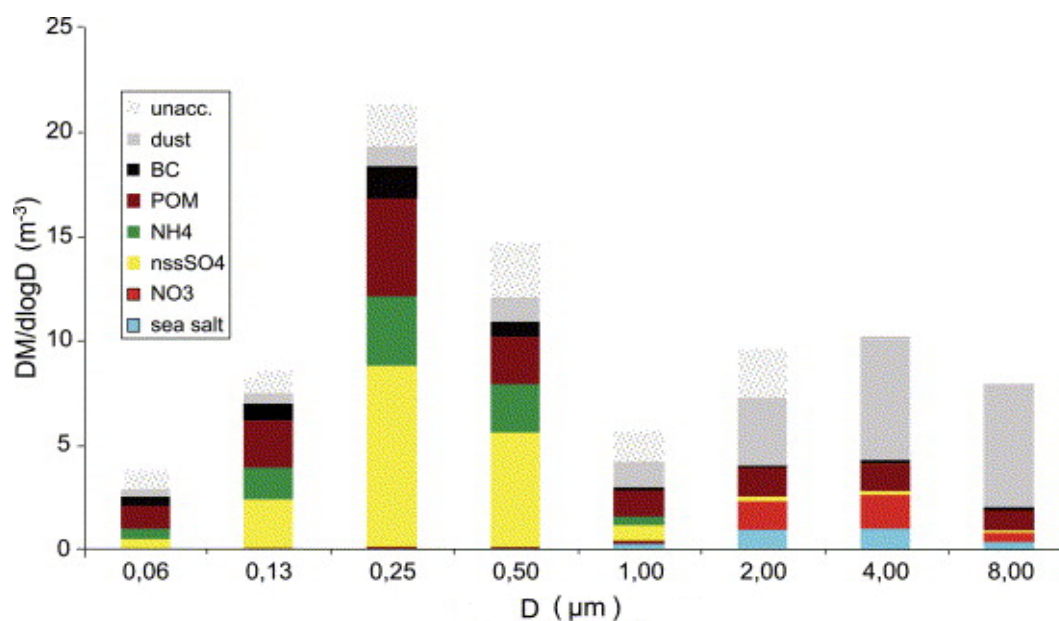


FIG. 2.2 – Distribution granulométrique moyenne de la population de particules obtenue durant la campagne ESCOMPTE sur le site du Vallon d'Ol. POM est la matière organique particulaire (principalement OC) et unacc. est la masse d'aérosols non caractérisée chimiquement (source Cachier et al. (2005)).

Nous pouvons voir que la distribution massique du carbone suie, du sulfate et de l'ammonium est essentiellement unimodale centrée autour d'un diamètre $D \simeq 0,25 \mu\text{m}$ correspondant au mode d'accumulation. A l'inverse, la majorité de la masse des poussières et des sels marins se situe dans le mode grossier centré autour de $D \simeq 4 \mu\text{m}$. On peut noter également que la réaction hétérogène de l'acide nitrique sur les particules de poussières et de sels marins aboutit essentiellement à la formation de nitrate dans le mode grossier. La distribution du carbone organique (POM) est, quant à elle, plutôt bimodale avec un mode d'accumulation assez prononcé mais également une fraction non négligeable de la masse située dans le mode grossier.

Dans la problématique de l'effet radiatif direct d'une population d'aérosols, la distribution en taille est un paramètre sensible car les aérosols présents au sein des différents modes de la distribution n'interagissent pas de la même façon avec le rayonnement. En effet, nous pouvons voir sur la figure 2.3 que la valeur de l'efficacité d'extinction dans

le visible (440 nm) est faible pour les particules du mode de nucléation (à part pour le carbone suie) et du mode grossier, alors que le mode d'accumulation concentre l'essentiel du pouvoir optique de la particule.

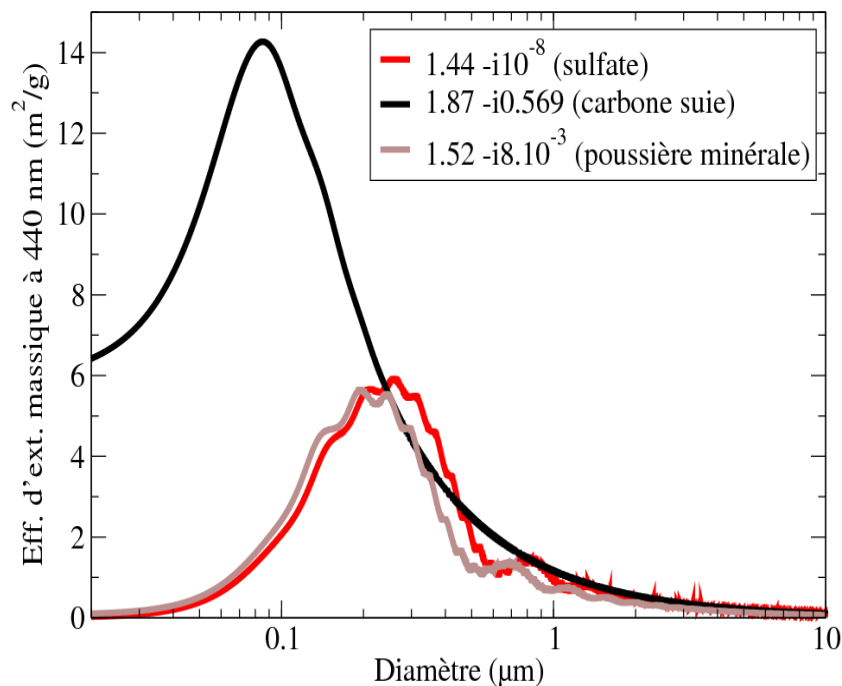


FIG. 2.3 – Efficacité d'extinction (m^2/g) à 440 nm pour une particule de sulfate (rouge), de carbone suie (noir) et de poussière minérale (marron) caractérisée par un indice de réfraction complexe respectivement égal à $1.44-i10^{-8}$ (Krekov, 1993), $1.87-i0.569$ (Marley et al., 2001) et $1.52-i8 \times 10^{-3}$ (d'Almeida et al., 1991).

2.1.4 Type de mélange

Le type de mélange d'une particule d'aérosol représente la manière dont les différents composés chimiques formant la particule (BC, OC, sulfate, etc.) sont mélangés entre eux. Près des sources d'émissions, des études ont montré que les espèces chimiques étaient généralement séparées les unes des autres, formant un mélange dit externe (Rogge et al., 1993; Chow et al., 2004; Mallet et al., 2004) (schémas 1–2 de la Figure 2.4). Cependant, cette configuration va généralement évoluer avec le temps car au cours de leur transport, les particules peuvent interagir entre elles ou via la phase gazeuse pour favoriser un mélange partiel ou total des différents constituants. On parle alors de mélange interne, qui peut être homogène (lorsque les différentes espèces chimiques sont bien mélangées entre elles) ou hétérogène (Figure 2.4).

Gyawali et al. (2009) indiquent que "le temps de passage" du mélange externe au mélange interne en milieu urbain est de l'ordre de la 1/2 journée environ.

Le mélange interne homogène est peu fréquent dans l'atmosphère réelle. Des études en laboratoire ont montré qu'il pouvait se produire, par exemple, lors de l'évaporation de gouttelettes d'eau contenant différentes espèces de même solubilité ou lors de la conden-

sation simultanée d'espèces semi-volatiles (*Marcolli et al., 2004; Lang-Yona et al., 2009*). Le mélange interne homogène peut se trouver suivant les deux configurations suivantes :

- (1) Mélange d'espèces modérément ou fortement absorbantes avec des espèces non absorbantes (schéma 6 Figure 2.4).
- (2) Mélanges d'espèces non absorbantes (nitrate, sulfate, sels marins, etc.) (schéma 7 Figure 2.4).

Le mélange interne hétérogène est plus fréquemment rencontré dans la réalité et représente généralement l'inclusion d'une espèce insoluble (noyau) à l'intérieur d'une enveloppe d'espèces condensées. Dans notre étude, ce type de mélange sera appelé mélange en "core-shell". Il se produit notamment lorsque des espèces initialement hydrophobes (carbone suie fraîchement émis ou poussières minérales) s'oxydent au cours de leur vieillissement et permettent la condensation d'espèces solubles à leur surface telles que les sulfates ou le carbone organique (*Arimoto et al., 2006; Vester et al., 2007*). Le mélange en core-shell peut aussi se produire lors de l'évaporation d'une gouttelette caractérisée par deux espèces de solubilités différentes (*Lang-Yona et al., 2009*).

Le mélange en core-shell peut se trouver suivant les configurations suivantes :

- (1) Noyau absorbant inclus dans une enveloppe modérément absorbante ou non absorbante (schéma 3 Figure 2.4).
- (2) Noyau non absorbant inclus dans une enveloppe non absorbante (schéma 4 Figure 2.4).
- (3) Noyau non absorbant inclus dans une enveloppe modérément absorbante (schéma 5 Figure 2.4).

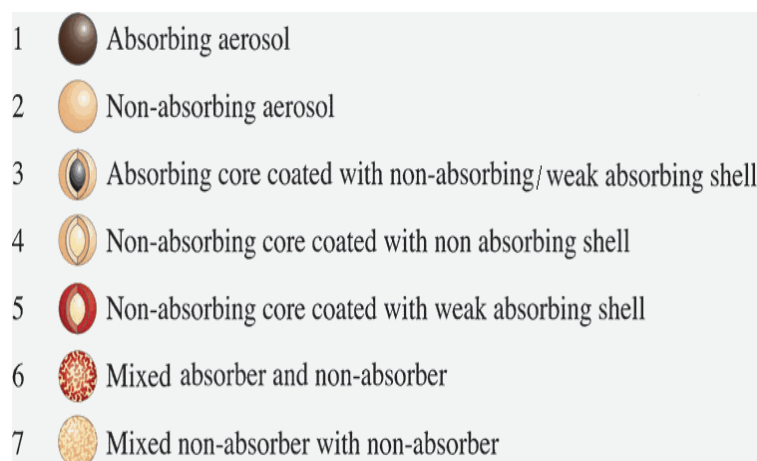


FIG. 2.4 – Différentes représentations du type de mélange de l'aérosol (1–2 : mélange externe, 3–5 : mélange en core-shell et 6–7 : mélange interne homogène), (source *Lang-Yona et al. (2009)*).

Pour les études des effets radiatifs des aérosols, le type de mélange est un paramètre important car il participe à modifier les propriétés optiques de la particule (*Lesins et al., 2002*) et notamment les propriétés d'absorption des aérosols (*Bond et al., 2006a*). De nombreuses études indiquent une augmentation de l'absorption du carbone suie lorsqu'il est mélangé avec d'autres espèces particulières (coating) (*Schnaiter et al., 2005; Bond*

et al., 2006a; Zhang et al., 2008; Lack et al., 2009; Shiraiwa et al., 2009). Par exemple, Schwarz et al. (2008a), Oshima et al. (2009) et Mikhailov et al. (2006) indiquent une augmentation de l'absorption par le carbone suie atteignant, respectivement, 30 %, 60 % et 100 % suite à son coating avec d'autres espèces.

Plus récemment, Lack and Cappa (2010) suggèrent que l'augmentation de l'absorption du BC est fonction des propriétés optiques des espèces constituant l'enveloppe (Figure 2.5). Ils montrent notamment que cette augmentation peut être diminuée de 50 % (à 440 nm) dans le cas de coating d'espèces moyennement absorbantes (schéma 3 de la figure 2.4) comparé à un coating d'espèces purement diffusantes, pour des gammes de taille de particules et des épaisseurs de coating réalistes.

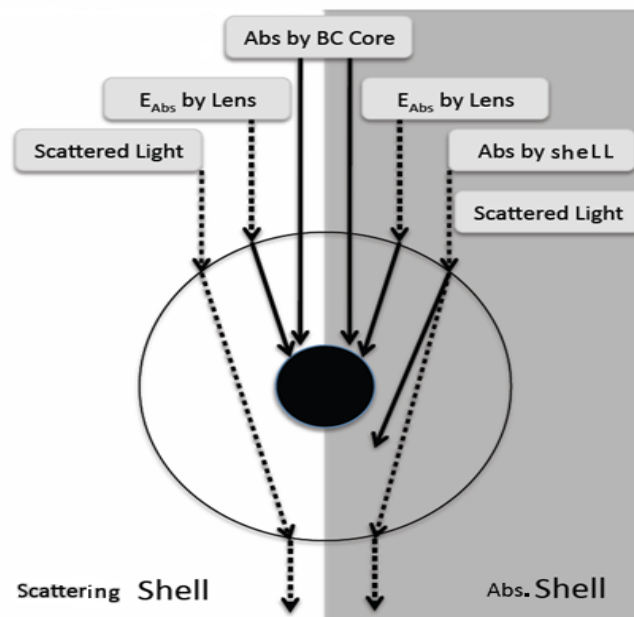


FIG. 2.5 – Variation de l'absorption du noyau de carbone suie en fonction des propriétés optiques de l'enveloppe, (source Lack and Cappa (2010)).

D'autres facteurs comme le rapport de taille (Schwarz et al., 2008a,b) entre le noyau et l'enveloppe (Figure 2.6) ou la position du noyau à l'intérieur de l'enveloppe peuvent également influencer sur les propriétés radiatives de la particule.

En effet, les rayons lumineux réfractés à la surface de l'aérosol vont avoir tendance à converger vers le centre par réfraction favorisant ainsi leur absorption par le noyau de carbone suie si celui-ci est positionné au centre de l'aérosol. Cependant, des mesures effectuées en laboratoire à l'aide de microscopes électroniques à transmission ont mis en évidence un décentrage des particules de BC du fait de leur géométrie complexe tendant à diminuer dès lors l'absorption du noyau de 30 % par rapport à un noyau de BC situé au centre de la particule (Adachi et al., 2010).

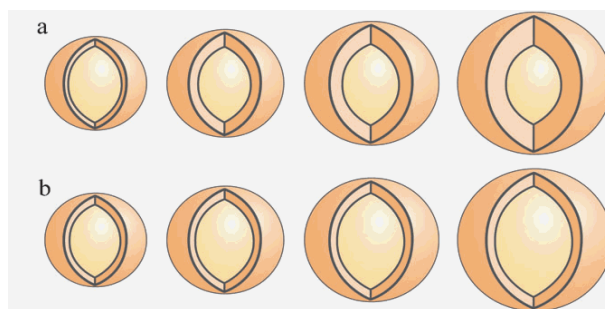


FIG. 2.6 – Mélange d'aérosols en core-shell caractérisé par : (a) Un noyau de taille constante et une enveloppe d'épaisseur variable et (b) un noyau de taille variable et une enveloppe d'épaisseur constante, (source Lang-Yona et al. (2009)).

Dans notre étude, les trois types de mélange (externe, interne homogène et core-shell) seront considérés afin de rendre compte de la configuration la mieux adaptée à simuler les propriétés optiques de la population d'aérosols en Europe de l'ouest durant l'année 2003.

2.2 Propriétés optiques des aérosols

2.2.1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est une propriété importante car c'est le vecteur permettant de prendre en compte la composition chimique de l'aérosol.

C'est un nombre complexe ($m = n - ik$), dépendant de la longueur d'onde, dont la partie réelle (n) détermine la vitesse de propagation de l'onde et dont la partie imaginaire (k) nous renseigne sur l'absorption des aérosols. Les différentes valeurs d'indice de réfraction utilisées dans notre étude sont indiquées dans les chapitres suivants.

La partie imaginaire de l'indice est proche de zéro pour des aérosols diffusants comme le sulfate ou les sels marins mais peut être supérieure à 0.5 (dans le visible) dans le cas d'aérosol absorbant comme le carbone suie (Krekov, 1993; Fuller et al., 1999; Bond and Bergström, 2006b).

Concernant les aérosols organiques longtemps considérés comme principalement diffusants (Krekov (1993) propose une partie imaginaire de l'indice proche de 0 dans le spectre visible), de nombreuses études récentes ont montré que certains composés organiques, appelé "brown carbon, C_{brown} " (Moosmüller et al., 2009) ont un pouvoir absorbant non négligeable, notamment dans le spectre ultraviolet (Adler et al., 2009; Rincon et al., 2009; Shapiro et al., 2009; Yang and Omaye, 2009). Ce pouvoir absorbant est contrôlé, en partie, par la composition chimique de cet aérosol et notamment sa fraction en HULIS (Humik like substance) (Andreae and Gelencser, 2006; Hoffer et al., 2006).

Des études ont estimé que la section efficace d'absorption du C_{brown} (à 350 nm) était du même ordre de grandeur que celle du carbone suie à 400 nm (Barnard et al., 2008; Clarke et al., 2007).

Actuellement, une large gamme de valeurs de la partie complexe de l'indice de réfraction du C_{brown} , variant entre 0.002 et 0.27 (à 550 nm) (Hoffer et al., 2006; Alexander et al., 2008), a été reportée dans la littérature et est à comparer à la valeur de 0.71 (à 550 nm) estimée pour le carbone suie par Bond and Bergström (2006b).

Étant donné que le carbone organique peut contribuer jusqu'à 20–50 % à la masse totale des aérosols dans les régions de moyennes latitudes (*Saxena and Hildemann, 1996*) et jusqu'à 90 % dans les zones de forêts tropicales (*Andreae and Crutzen, 1997*), ceci suggère que l'absorption due au C_{brown} peut représenter une part importante de l'absorption totale due aux aérosols (*Clarke et al., 2007*) dans ces régions.

Cependant, il faut noter qu'actuellement tous les modèles régionaux ou globaux intégrant le carbone organique ne prennent pas en compte cette possible caractéristique dans les simulations climatiques (*Forster et al., 2007*) et considère cette espèce particulière comme principalement diffusante.

L'humidité relative de l'atmosphère peut faire varier la valeur de l'indice de réfraction de la particule via les processus de condensation ou d'évaporation d'eau à sa surface. Cette variation peut être prise en compte à l'aide de lois empiriques comme les relations de *Hänel (1976)* ou de *Gerber (1985)* qui permettent de calculer la valeur de l'indice de réfraction à l'humidité ambiante à partir de la valeur de l'indice à l'état sec. Cependant, ces relations empiriques ne permettent pas de rendre compte de manière précise des différents processus thermodynamiques amenant à la condensation ou à l'évaporation d'eau liquide à la surface de l'aérosol. Dans notre étude, nous prendrons directement en compte le contenu en eau liquide calculé par le modèle d'équilibre ISORROPIA (*Nenes et al., 1998*) implémenté dans CHIMERE pour calculer l'indice de réfraction de la population de particules.

Également, il sera nécessaire de déterminer un indice de réfraction moyen pour les cas du mélange interne homogène et core-shell. L'indice de réfraction du mélange \bar{m} sera alors défini comme la somme des indices de chaque espèce chimique m_i pondérée par leur fraction volumique f_i (*Lesins et al., 2002*) :

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{i=N} f_i m_i \quad (2.1)$$

Comme nous le verrons en détails dans le chapitre suivant, deux indices de réfraction moyens seront calculés dans le cas du mélange en core-shell : un associé au noyau et un associé à l'enveloppe externe.

2.2.2 Extinction du rayonnement par une particule : l'algorithme de Mie

Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un milieu concentré en particules, l'intensité radiative du rayonnement interagit avec la matière 'aérosol'. Une partie du rayonnement est convertie en énergie thermique, retraduisant le phénomène d'absorption, tandis que l'autre partie est déviée de sa direction d'incidence, ce qui retraduit le phénomène de diffusion.

En utilisant la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell, Gustav Mie fut le premier à résoudre le problème de l'interaction de la lumière avec une particule sphérique (*Mie, 1908*). Il a ainsi comblé le vide qui existait entre la théorie de Rayleigh, qui s'applique aux particules dont la taille est très petite par rapport à la longueur d'onde, et l'optique géométrique, qui s'applique aux particules dont la taille est très grande par rapport à la longueur d'onde incidente.

De manière simplifiée, le principe est basé sur la méthode de séparation des variables, afin d'obtenir deux champs de vecteurs dont la combinaison linéaire des deux satisfait aux équations de Maxwell. De l'évaluation du champ diffusé à la surface de la particule (condition de continuité) et loin de la particule, on peut déterminer les valeurs des sections efficaces de diffusion (Q_{diff}) et d'absorption (Q_{abs}).

A partir de ces sections efficaces, on peut déduire, pour une longueur d'onde λ , les expressions des coefficients de diffusion (b_{diff}) et d'absorption (b_{abs}) d'une population de particules caractérisée par une distribution en taille $f(r)$ de rayons compris entre R_{min} et R_{max} et par un indice de réfraction m :

$$b_{diff/abs}(m^{-1}) = \int_{R_{min}}^{R_{max}} \pi r^2 Q_{diff/abs}(\lambda, m, f(r)) f(r) dr \quad (2.2)$$

Le coefficient d'extinction (b_{ext}) est alors la somme de ces deux coefficients :

$$b_{ext} = b_{diff} + b_{abs} \quad (2.3)$$

Nous allons introduire maintenant les trois paramètres optiques qui permettent de déterminer, à l'aide de l'équation de transfert radiatif, le champ de rayonnement en tenant compte de l'effet des particules :

- L'épaisseur optique en aérosols
- L'albédo de simple diffusion
- Le paramètre d'asymétrie

2.2.3 Épaisseur optique en aérosols

L'épaisseur optique en aérosols (AOT pour Aerosol Optical Thickness) représente l'extinction du rayonnement par la couche d'aérosols intégrée le long de la colonne atmosphérique ΔZ . Elle dépend de la longueur d'onde λ et est définie de la manière suivante :

$$AOT(\lambda) = \int_{\Delta Z} b_{ext}(\lambda, z) dz \quad (2.4)$$

L'épaisseur optique est une grandeur importante dans l'étude de l'impact radiatif des aérosols car elle nous renseigne à la fois sur la charge en aérosols et également sur le pouvoir d'extinction de la population de particules.

Le signe le plus marquant de la pollution atmosphérique en particules est sans doute la dégradation de la visibilité associée à des épaisseurs optiques en aérosols élevées. En Chine, l'augmentation des rejets en particules liée à l'industrialisation et à l'urbanisation rapide a entraîné une croissance rapide de l'épaisseur optique (*Luo et al., 2001*), expliquant probablement la baisse de la luminosité observée ces dernières décades au-dessus du pays (*Qian et al., 2006*).

En Europe, les valeurs moyennes d'épaisseur optique sont généralement comprises entre 0.1 et 0.6 (à 550 nm) où les niveaux les plus forts correspondent aux zones densément peuplées et urbanisées comme le Benelux, la vallée du Pô ou le sud-est de la France (*Schaap et al., 2008*). Cependant, des valeurs plus élevées peuvent être atteintes ponctuellement, par exemple lors d'épisodes intenses de feux de biomasse ($AOT(550 \text{ nm}) = 1-1.2$, *Hodzic et al. (2007)*), de transport de poussières sahariennes ($AOT(873 \text{ nm}) = 1$, *Elias et al. (2006)*) ou lors d'accumulation de pollution particulaire en l'absence de dispersion ($AOT(440 \text{ nm}) = 0.7$, *Mallet et al. (2006)*).

La dépendance de l'épaisseur optique à la longueur d'onde est donnée par le coefficient d'Angström (α) (*Angström, 1964*). A partir des épaisseurs optiques $AOT(\lambda_1)$ et $AOT(\lambda_2)$ données à deux longueurs d'ondes différentes λ_1 et λ_2 , il est calculé de la manière suivante :

$$\alpha(\lambda_1 - \lambda_2) = - \left[\frac{\log(AOT(\lambda_1)/AOT(\lambda_2))}{\log(\lambda_1/\lambda_2)} \right] \quad (2.5)$$

Concrètement, il décrit la manière dont le rayonnement est atténué spectralement. Plus la taille des particules interceptrices sera petite, plus on se rapprochera d'une extinction de type moléculaire décrite par Rayleigh. Inversement, plus la taille des particules interceptrices sera grande, moins l'extinction deviendra sélective.

Il est donc un bon indicateur de la taille moyenne de la distribution d'aérosols. Un aérosol fin sera associé à une valeur du coefficient d'angström supérieur à 1 correspondant à une efficacité d'extinction diminuant le long du spectre solaire de l'ultraviolet à l'infrarouge. Il sera compris entre 0 et 1 dans le cas d'un aérosol grossier correspondant à une efficacité d'extinction variant peu avec la longueur d'onde.

2.2.4 Albédo de simple diffusion

L'albédo de simple diffusion (SSA pour Single Scattering Albedo) est le rapport entre le coefficient de diffusion et le coefficient d'extinction :

$$SSA(\lambda) = \frac{b_{sca}(\lambda)}{b_{ext}(\lambda)} = \frac{b_{sca}(\lambda)}{b_{sca}(\lambda) + b_{abs}(\lambda)} \quad (2.6)$$

C'est un paramètre important en transfert radiatif car il donne la probabilité qu'une onde soit diffusée plutôt qu'absorbée lors de son interaction avec une particule. (1-SSA) nous donne la fraction du rayonnement absorbée. La valeur de l'albédo de simple diffusion est donc comprise, par définition, entre 0 (particule purement absorbante) et 1 (particule

purement diffusante).

Des exemples de valeurs pour les principaux composés de l'aérosol sont présentés dans le tableau 2.2.

Espèce	SSA	Références
Sulfate	1	(Penner et al., 2001)
Nitrate	0.93	(Mallet et al., 2003)
Carbone suie	0.15–0.30	(Bond and Bergström, 2006b)
Carbone organique	0.98	(Cooke et al., 1999)
Poussière minérale	0.75–0.99	(Tanré et al., 2001; Dubovik et al., 2002) (Slingo et al., 2006; Otto et al., 2007) (McConnell et al., 2008; Osborne et al., 2008)
Carbone Brun (C_{brown})	‡	
Sels marins	0.99	(Hess et al., 1998)

TAB. 2.2 – Albédo de simple diffusion à 550 nm pour les principaux composés de l'aérosol.

Nous voyons que l'essentiel de l'absorption est due au carbone suie (SSA (550 nm) = 0.15–0.30) et dans une moindre mesure à certaines poussières minérales (SSA (550 nm) = 0.75–0.99) alors que les autres espèces sont majoritairement diffusantes.

Concernant le C_{brown} , nous avons vu précédemment que des études récentes indiquent des valeurs non nulles de la partie complexe de l'indice de réfraction ($k = 0.27$, Alexander et al. (2008)) suggérant une absorption non négligeable de ce composé. Cependant, à notre connaissance, aucune valeur correspondante de l'albédo de simple diffusion n'est encore référencée dans la littérature (cf Tableau 2.2).

Pour les grands types de particules : urbains, industriels, feux de biomasse ou poussières désertiques, de nombreuses valeurs de l'albédo de simple diffusion sont actuellement disponibles dans la littérature, provenant de mesures in-situ couplant des mesures de diffusion (néphélomètre) et d'absorption (aethalomètre, spectrophotomètre à absorption multiangle (MAAP), spectromètre photoacoustique (PAS)) ou des mesures inversées sur la colonne atmosphérique au sol (réseau AERONET/PHOTON) ou via l'outil satellite (capteurs MISR et MODIS à bord du satellite TERRA (Vermote et al., 2007), capteur TM du satellite Landsat (Tanré et al., 2001)).

Pour les aérosols urbains, des valeurs très faibles dans le spectre visible ont été observées, dues en partie à la forte concentration en carbone suie sur ces zones. Des valeurs allant de 0.6 à 0.8 (à 525–550 nm) ont été mesurées dans certaines villes de l'Inde (Ganguly et al., 2006; Soni et al., 2010), ou bien de 0.35 à 0.92 (à 550 nm) pour la ville de Mexico durant la campagne MILAGRO (Marley et al., 2009).

Des mesures photométriques intégrées sur la colonne atmosphérique ont mis en évidence des valeurs de $(0.89-0.97) \pm 0.03$ (à 550 nm) à Greenbelt, Mexico, Créteil et aux Maldives (Dubovik et al., 2002) et de 0.88 (à 441 nm) au Caire durant la campagne "Cairo Aerosol Characterization Experiment" (El-Metwally et al., 2008). A partir de mesures de distributions en taille de particules et de compositions chimiques, Roger et al. (2009) ont calculé, quant à eux, un SSA de 0.90 (à 550 nm) pour la ville de Pékin.

En France, des valeurs de 0.85 (à 550 nm) ont été obtenues par *Roger et al. (2006)* dans la région de Marseille durant la campagne ESCOMPTE, de 0.7–0.8 (à 520 nm) dans la région de Toulouse durant la campagne CAPITOU (Canopy and Aerosol Particles Interactions in TOulouse Urban Layer) (*Gomes et al., 2008*) et de 0.90 à 532 nm (valeur intégrée le long de la couche limite) à Paris durant la campagne ESQUIF (*Raut and Chazette, 2008*).

Pour les feux de biomasse, la campagne internationale AMMA (*Redelsperger et al., 2006*) a permis d'étudier cette propriété optique en Afrique de l'Ouest, indiquant des valeurs de 0.81 à 550 nm (*Johnson et al., 2008*), plus faibles que celles observées durant SAFARI 2000 (0.85–0.90 à 550 nm, *Eck et al. (2003); Keil and Haywood (2003)*). *Dubovik et al. (2002)* ont, quant à eux, obtenu des valeurs (intégrées sur la colonne atmosphérique) de 0.88 ± 0.03 et 0.94 ± 0.03 (à 440 nm) pour des aérosols de feux de biomasse issus, respectivement, de la savane africaine (Zambie) et de la forêt amazonienne (Brésil).

Concernant les poussières désertiques, une large gamme de valeur est actuellement référencée dans la littérature (cf Tableau 2.2). A partir de mesures combinées satellitaires (Landsat TM) et photométriques (AERONET), *Tanré et al. (2001)* ont obtenu une valeur du SSA pour des poussières sahariennes (0.97 ± 0.02 à 550 nm en moyenne sur la colonne atmosphérique) voisine de celle obtenue par *Dubovik et al. (2002)* pour le golfe Persique (0.93 ± 0.03 à 440 nm). Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues en surface par *Alfaro et al. (2004)* (SSA (660 nm) = 0.95–0.97) à partir de mesures directes de diffusion (néphélomètre) et d'absorption (aethalomètre) du rayonnement solaire par des particules minérales issues du désert de Gobi, du Sahara et de la région du Sahel.

Récemment, des valeurs, dans le visible, allant de 0.75 (*Slingo et al., 2006; Otto et al., 2007*) à 0.95–0.99 (*McConnell et al., 2008; Osborne et al., 2008*) ont été publiées. Le mélange des poussières avec des espèces absorbantes (*Alfaro and Wahab, 2006*), la distribution en taille des particules et leur minéralogie (contenu en oxyde de fer) ainsi que la diversité des techniques de mesures sont autant de facteurs qui contribuent à l'importante variabilité des valeurs observées. Par exemple, *McConnell et al. (2008)* ont montré que l'ajout d'un mode grossier induit un changement significatif de la valeur calculée passant de 0.98 à 0.90 (à 550 nm).

La valeur de l'albédo est un élément critique dans la détermination du signe du forçage radiatif direct des aérosols (*Takemura et al., 2002*). Par exemple, des études ont montré que les aérosols ayant un albédo (dans le visible) inférieur à 0.85–0.90 ont plutôt un pouvoir réchauffant alors que les aérosols avec un albédo supérieur ont plutôt un effet refroidissant (*Hansen et al., 1997; Penner et al., 2001*).

La Figure 2.7 nous indique que le forçage radiatif direct au sommet de l'atmosphère peut passer d'une valeur négative à une valeur positive selon les valeurs de l'albédo de simple diffusion des particules et de l'albédo de la surface terrestre.

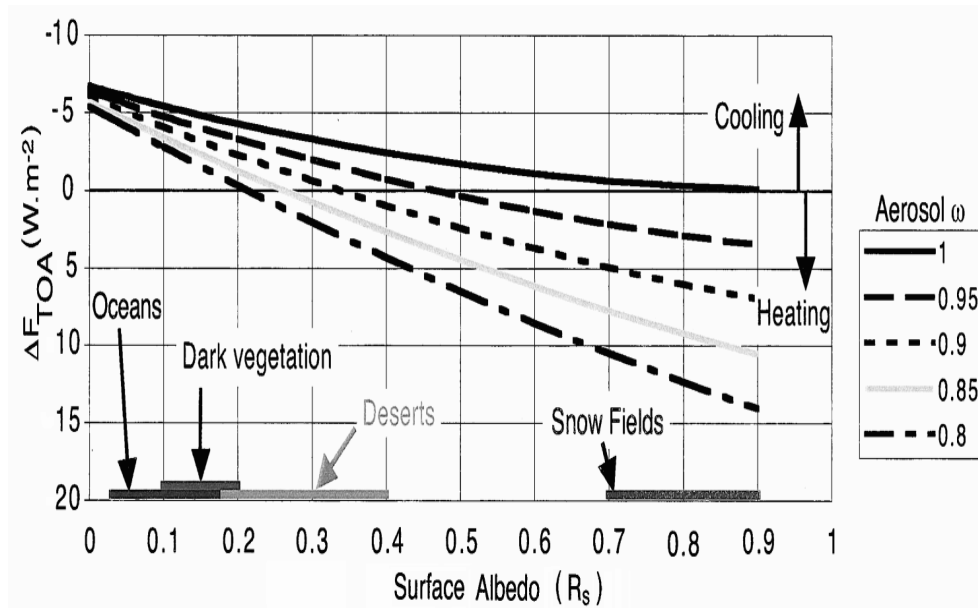


FIG. 2.7 – Variation du forçage radiatif direct au sommet de l’atmosphère suivant la valeur de l’albédo de surface et de l’albédo de simple diffusion de l’aérosol (selon Russell et al. (2002)).

La présence de particules absorbantes au-dessus de surfaces peu réfléchissantes induit, en général, un forçage radiatif négatif au sommet de l’atmosphère car la quantité de rayonnement réfléchi susceptible d’être absorbée par la couche d’aérosols est peu importante. A contrario, la présence de particules absorbantes au-dessus de surfaces très réfléchissantes peut induire un forçage radiatif direct positif au sommet de l’atmosphère car la quantité de rayonnement réfléchi vers l’espace susceptible d’être absorbée est, dans ce cas, très importante. Ce phénomène est identique à celui observé lors du transport d’aérosols absorbants au-dessus de nuages de types stratocumulus (Keil and Haywood, 2003).

En parallèle au forçage radiatif direct des aérosols, la valeur de l’albédo de simple diffusion est aussi extrêmement importante concernant les rétroactions possibles des particules absorbantes sur le climat. Récemment, Solmon et al. (2008) ont étudié la réponse du régime des précipitations au Sahel aux changements de valeurs de l’albédo de simple diffusion des poussières désertiques (dans une gamme de valeurs réalistes) en utilisant le modèle de climat régional RegCM3. Les résultats obtenus indiquent notamment une très forte sensibilité de la réponse du modèle à ce paramètre en terme de précipitations sur la bande du Sahel et sur la période 1996-2006.

Nous voyons dès lors qu’il sera nécessaire de bien contraindre cette propriété optique dans notre modèle pour pouvoir estimer le forçage radiatif direct des aérosols et ses rétroactions associées. Dans ce but, une étude spécifique sera réalisée au chapitre 3, où nous comparerons le SSA modélisé pour les trois types de mélange aux observations photométriques disponibles durant l’été 2003 en Europe.

2.2.5 Paramètre d’asymétrie

Le paramètre d’asymétrie (g) est une autre propriété importante dans l’étude de l’effet radiatif des aérosols. Andrews et al. (2006) ont montré, par une étude de modélisation,

qu'une diminution de 10 % de la valeur de g (de 0.7 à 0.63 à 550 nm), associée à des valeurs d'AOT et de SSA (à 550 nm) respectivement égales à 0.08 et 0.94, pouvait induire une augmentation du forçage radiatif direct de 19 % au sommet de l'atmosphère et de 13 % à la surface.

La théorie de Mie nous indique que la quantité de rayonnement diffusée par une particule est plus importante dans la direction avant que dans la direction arrière. Le paramètre d'asymétrie permet de traduire cette anisotropie de la diffusion et est défini comme la valeur moyenne du cosinus de l'angle de diffusion (θ) sur toutes les directions diffusantes. Il peut être calculé via la fonction de phase $p(\theta, \lambda)$ qui représente la distribution angulaire du rayonnement diffusé à une longueur d'onde donnée (*Seinfeld and Pandis, 1998*) :

$$g(\lambda) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos(\theta) p(\theta, \lambda) \sin(\theta) d\theta \quad (2.7)$$

Par définition, g varie entre -1 (rétrodiffusion totale) et 1 (diffusion avant totale).

Des exemples de valeurs pour les principaux composés de l'aérosol sont présentés dans le tableau 2.3.

Espèce	g	Références
Sulfate	0.66	(<i>Kiehl et al., 2000</i>)
Nitrate	0.70	(<i>Mallet et al., 2003</i>)
Carbone suie	0.33	(<i>d'Almeida et al., 1991</i>)
Carbone organique	0.70 (à 500 nm)	(<i>Barnard et al., 2008</i>)
Poussière minérale	0.70–0.76	(<i>Pandithurai et al., 2008</i>)
Sels marins	0.84	(<i>Osborne and Haywood, 2005</i>)

TAB. 2.3 – Paramètre d'asymétrie à 550 nm pour les principaux composés de l'aérosol.

Nous pouvons voir que les particules fines de carbone suie, caractérisées par une valeur du paramètre d'asymétrie la plus faible ($g(550 \text{ nm}) = 0.33$), sont les espèces les plus rétrodiffusantes. Au contraire, les sels marins et les poussières minérales, associés aux valeurs de g les plus proches de 1 (à 550 nm), vont peu diffuser vers l'arrière car l'onde lumineuse est en général peu déviée de sa direction d'incidence quand elle rencontre une particule de dimension importante.

2.2.6 État de l'art sur la modélisation des propriétés optiques

Pour simuler les propriétés d'absorption et de diffusion de la population d'aérosols, le paramètre le plus important à quantifier, en plus de la distribution en taille, est l'indice de réfraction complexe de la particule $n - ik$, dont les parties réelle (n) et complexe (k) nous renseignent sur la capacité de l'espèce chimique à respectivement diffuser et absorber le rayonnement. Connaître cet indice de réfraction complexe permet de résoudre les équations de Maxwell régissant l'interaction d'une particule avec un rayonnement électromagnétique et d'accéder aux propriétés optiques de l'aérosol telles que l'épaisseur optique, l'albédo de simple diffusion et le paramètre d'asymétrie.

Comme nous l'avons vu précédemment, les différentes espèces chimiques constituant l'aérosol peuvent se trouver sous différents états de mélange comme le mélange externe, interne homogène ou interne hétérogène (core-shell). Le calcul de l'indice de réfraction complexe requiert donc d'effectuer une hypothèse sur l'état de mélange de la population d'aérosols dont on souhaite connaître les propriétés optiques.

Le mélange externe est souvent utilisé dans les modèles climatiques (*Forster et al., 2007*) dû à son faible coût numérique mais aussi du fait qu'il permet d'estimer la contribution respective de chaque espèce chimique (carbone suie, carbone organique, sulfate, poussières, etc.) au forçage radiatif. Dans ce cas, les propriétés optiques sont calculées pour chaque espèce en utilisant l'indice de réfraction propre au composé considéré (*Chen et al., 2007*).

Pour le mélange interne, différentes approches sont couramment employées pour calculer l'indice de réfraction du mélange d'aérosols dont la plupart font appel à une loi dite de "mélange". Ces lois font l'hypothèse que les différents constituants chimiques sont mélangés de manière **homogène** ou qu'un constituant est inclus à l'intérieur d'une matrice comprenant les autres espèces chimiques (mélange **hétérogène**).

Pour le mélange interne homogène, deux lois sont couramment employées :

- (1) Dans la première, l'indice de réfraction moyen est calculé en pondérant l'indice de chaque espèce chimique par leur fraction molaire respective dans le mélange (*Tang, 1997; Born and Wolf, 1999; Jacobson, 2002*).
- (2) Dans la seconde, la pondération de l'indice est dans ce cas effectuée en utilisant les fractions volumiques de chaque constituant dans le mélange (*Bohren and Huffman, 1983; Lesins et al., 2002*).

D'autres lois permettent, **de manière empirique**, de prendre en compte l'effet d'une non homogénéité du mélange d'aérosols sur le champ électromagnétique qui interagit avec la particule. Pour cela, ces lois déterminent une constante diélectrique moyenne ϵ (*Chylek et al., 2000*) du mélange hétérogène, qui est reliée à l'indice de réfraction par la relation : $\epsilon = \sqrt{n^2 + k^2}$.

La loi la plus largement utilisée dans le cas d'un mélange interne hétérogène est la loi de *Maxwell-Garnett* (*Garnett, 1904*) qui s'exprime de la manière suivante (pour un aérosol à deux couches) :

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_2 \times \left[\frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2f_1(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 - f_1(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right] \quad (2.8)$$

où ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement les constantes diélectriques des couches 1 et 2 et f_1 la fraction volumique des constituants de la couche 1. ϵ_{MG} est la constante diélectrique moyenne du mélange hétérogène.

Cette loi peut être généralisée pour un aérosol à n couches. Cependant, elle ne peut être utilisée que si les trois conditions suivantes sont respectées (*Chylek et al., 2000*) :

- (1) Il faut que le diamètre du noyau soit inférieur à la longueur d'onde du rayonnement.
- (2) Le volume du noyau doit être très inférieur au volume total de la particule.
- (3) En cas de multiples inclusions (plusieurs noyaux), il faut qu'elles soient suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger les diffusions internes multiples.

Une autre loi qui peut être utilisée pour calculer l'indice moyen d'un mélange hétérogène d'aérosols est la loi de *Bruggeman* (*Bruggeman, 1935*) qui s'exprime également en terme de constante diélectrique selon l'équation suivante (pour un aérosol à deux couches) :

$$f_1 \times \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{BR}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{BR}} + f_2 \times \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{BR}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{BR}} = 0 \quad (2.9)$$

où $\epsilon_{1,2}$ et $f_{1,2}$ sont respectivement les constantes diélectriques et les fractions volumiques des couches 1 et 2. ϵ_{BR} est la constante diélectrique moyenne du mélange hétérogène.

Comme pour la loi de Maxwell-Garnett, la loi de Bruggeman peut être généralisée pour un aérosol à n couches mais pour qu'elle soit utilisable, il faut que les inclusions et l'enveloppe soient symétriques entre elles (*Bohren and Huffman, 1983*).

Associé à ces différentes lois empiriques, un algorithme résolvant les équations de Maxwell (**pour une sphère homogène**), à partir de l'indice de réfraction moyen, permet d'accéder aux propriétés optiques de la population de particules.

Ces relations représentent un bon compromis entre rapidité de temps de calcul et précision des estimations et sont donc parfois utilisées pour simuler les propriétés optiques des aérosols à l'échelle régionale (*Tombette et al., 2008; Aouizerats et al., 2010*) et globale (*Jacobson, 2006; Stier et al., 2007; Arola et al., 2010*).

Dans le cas du mélange interne hétérogène, une solution alternative aux lois empiriques de Maxwell-Garnett et de Bruggeman est d'utiliser directement un algorithme résolvant de **manière explicite** l'interaction d'une onde électromagnétique avec une sphère hétérogène. Le comportement du champ électromagnétique à l'interface des différentes couches d'indices de réfraction différents est alors résolu de manière précise.

Ce type d'algorithme étant plus coûteux en temps de calcul, il est peu utilisé en "on-line" dans les modèles climatiques mais sert plutôt à créer des tables de valeurs de paramètres optiques qui sont ensuite lues par les modèles (*Kim et al., 2008; Bauer et al., 2010*).

La plupart des algorithmes utilisés, pour une sphère homogène ou hétérogène, sont basés sur la théorie de Mie (décrite précédemment) résolvant les équations de Maxwell dans le cas d'une particule sphérique. Ce type d'algorithme de Mie est utilisé dans de nombreuses études de modélisation des propriétés optiques des aérosols et de leurs effets radiatifs associés (*Hodzic et al., 2007; Fan et al., 2008; Tombette et al., 2008; Zanis, 2009; Lack and Cappa, 2010; Perlwitz and Miller, 2010; Zhang et al., 2010*).

Cependant, d'autres algorithmes permettant de prendre en compte la non sphéricité des particules ont été développés, dont le plus utilisé est celui décrit par *Mishchenko et al. (2003)*. C'est la méthode dite de la "T-matrice" ou matrice d'inversion et qui permet de calculer les propriétés optiques pour des particules présentant une symétrie de rotation comme les sphéroïdes ou les cylindres. Cependant, ce type de code numérique est très

coûteux en temps de calcul et il est en général utilisé pour des études spécifiques de caractérisation optique des poussières minérales présentant une morphologie non sphérique (Feng et al., 2009; Wiegner et al., 2009; Ge et al., 2010).

2.3 Impact radiatif des aérosols

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les aérosols influencent le bilan radiatif de la Terre (Figure 1.3). Mais les processus d'interactions entre les aérosols, le rayonnement solaire et tellurique et les autres composantes du système terrestre sont complexes et difficiles à quantifier de manière précise. Ils peuvent aboutir à un refroidissement du système climatique (forçage radiatif négatif) ou à son réchauffement (forçage radiatif positif).

Actuellement, les aérosols sont reconnus pour agir sur le climat de trois manières distinctes. Par leur capacité de diffusion et d'absorption, les aérosols peuvent directement modifier le rayonnement solaire incident et le flux tellurique (effet radiatif **direct** et **semi-direct**). De plus, ils peuvent également modifier la microphysique des nuages par leurs propriétés physico-chimiques (effet radiatif **indirect**).

2.3.1 Effet radiatif indirect

L'effet radiatif indirect est lié à la capacité de l'aérosol à servir de noyau de condensation lorsque les composés chimiques à sa surface sont hydrophiles. Dès lors, la particule peut modifier la microphysique, les propriétés optiques et le temps de vie du nuage. Plus précisément, l'effet radiatif indirect rend compte de deux processus distincts :

1. Le premier effet indirect correspond à la modification de l'albédo du nuage. En effet, lorsque les aérosols agissent comme des noyaux de condensation, la taille des gouttelettes diminue quand la concentration en particules augmente, pour une même quantité d'eau nuageuse disponible (Figure 2.8). C'est ce que l'on appelle l'"effet Twomey" (Twomey, 1974), aboutissant à un forçage radiatif négatif par augmentation de la rétrodiffusion du rayonnement solaire au sommet du nuage.

Cependant, peu d'études ont mis en évidence cet effet. Récemment, Andreae et al. (2004) ont montré une diminution de la taille des gouttes d'eau nuageuse liée à d'important feux de forêt dans le bassin amazonien. De même, Twohy et al. (2005) ont confirmé cette tendance en observant une anti-corrélation entre le nombre de particules et la taille des gouttelettes d'eau de stratocumulus dans le nord-est de l'océan Pacifique. Cependant, aucun impact de la charge en aérosols sur l'épaisseur optique géométrique du nuage (équivalent à son albédo) n'a pu être clairement mis en évidence dans cette étude.

2. Le second effet indirect est lié au fait que la diminution de la taille des gouttelettes d'eau nuageuse en présence d'aérosols peut altérer la capacité précipitante du nuage si cette taille est devenue inférieure à la taille minimale nécessaire pour former des

gouttes de pluie. Cette diminution des précipitations a dès lors pour effet d'augmenter la durée de vie du nuage et son effet refroidissant pour la surface terrestre (forçage radiatif négatif) (Figure 2.8).

Le premier à avoir observé ce phénomène est *Albrecht (1989)* grâce à des mesures par avion. Plus récemment, *Ferek et al. (1998)* et *Peng et al. (2002)* ont à leur tour mis en évidence l'absence d'eau précipitante au sein de nuages pollués au large de la Californie (États-Unis) et des côtes atlantiques canadiennes.

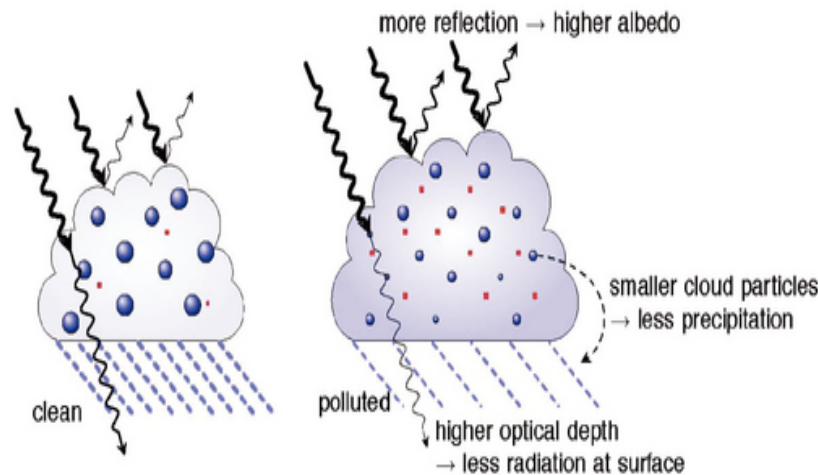


FIG. 2.8 – Illustration schématique des deux effets radiatifs indirects, (source *Forster et al. (2007)*).

Il faut noter que l'effet radiatif indirect des aérosols est très difficile à quantifier, comme le montrent les barres d'erreurs dans les estimations de l'IPCC (2007) (Figure 1.3), car les deux processus impliqués (albédo et durée de vie du nuage) ont parfois des conséquences antagonistes. En effet, il peut arriver que la suppression des précipitations n'aboutisse pas toujours à augmenter la durée de vie du nuage dès lors que cet effet est contrebalancé par l'augmentation de l'évaporation des gouttelettes de petites tailles (*Jiang et al., 2006*).

2.3.2 Effet radiatif direct

Le forçage radiatif direct n'est autre que l'interaction directe entre le rayonnement solaire-tellurique et les aérosols via les processus de diffusion et d'absorption.

Dans le domaine solaire (ultraviolet-visible-proche infrarouge : $\simeq 0.1\text{--}3 \mu\text{m}$), les aérosols peuvent diffuser une partie du rayonnement incident ayant pour conséquence de diminuer la quantité d'énergie atteignant le sol, engendrant ainsi un refroidissement de la surface terrestre (forçage radiatif direct négatif). De plus, certains types d'aérosols (notamment le carbone suie et certaines poussières minérales) peuvent absorber l'énergie solaire interceptée provoquant un réchauffement de la couche de l'atmosphère où ils se trouvent (forçage radiatif direct positif).

Les aérosols peuvent agir également dans le domaine des longueurs d'ondes telluriques (infrarouge thermique : $\simeq 3\text{--}100\ \mu\text{m}$) en absorbant et en ré-émettant vers le sol une partie du rayonnement émis par la surface terrestre, accentuant ainsi l'effet de serre (forçage radiatif direct positif). Cependant, le forçage radiatif direct dans l'infrarouge thermique est faible pour des aérosols de petites tailles (modes de nucléation et d'accumulation) mais peut devenir non négligeable dans le cas de particules du mode grossier (sels marins et poussières désertiques) (*Liao and Seinfeld, 1998; Slings et al., 2006; Mallet et al., 2009*).

A l'échelle globale, le dernier rapport de l'IPCC (2007) estime que le forçage radiatif direct des aérosols a, en moyenne, un effet de refroidissement au sommet de l'atmosphère ($-0.5 \pm 0.4\ \text{W/m}^2$) (*Forster et al., 2007*).

A l'échelle régionale, cet effet radiatif direct peut devenir beaucoup plus important au-dessus de régions où la concentration en particules est importante (cf Figure 2.9).

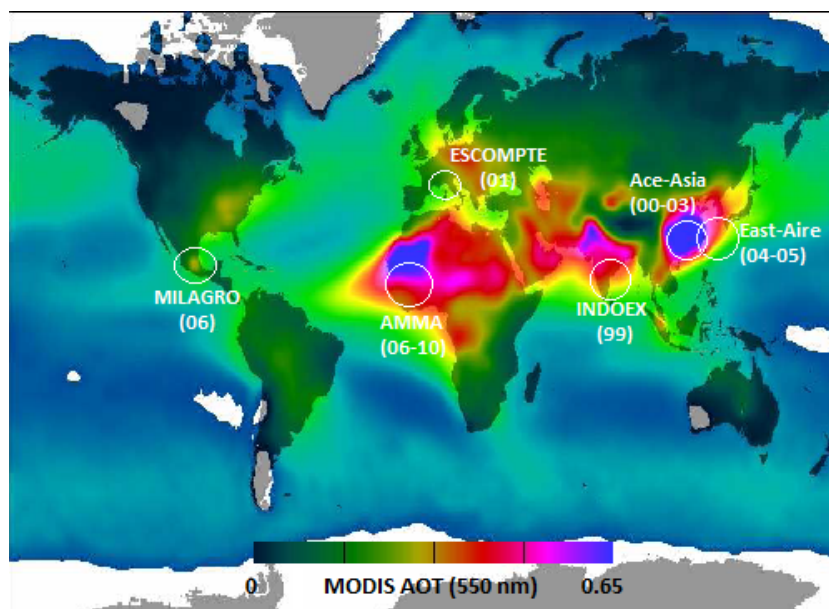


FIG. 2.9 – Localisation des récentes campagnes de mesures dédiées à l'étude des aérosols, ainsi que la moyenne annuelle de l'AOT (550 nm) mesurée par MODIS pour l'année 2002.

Les valeurs de forçage radiatif direct au sommet de l'atmosphère obtenues au cours de campagnes de mesures récentes au-dessus de régions très polluées (cf Tableau 2.4) sont 5 à 30 fois supérieures au forçage radiatif direct (en moyenne annuelle) estimé à l'échelle globale dans le dernier rapport de l'IPCC (2007).

	ΔF_{TOA}	ΔF_{BOA}	ΔF_{atm}
INDOEX (1999) (Ramanathan, 2001)	-7 ± 1	-23 ± 2	$+16 \pm 1$
ESCOMPTE (2001) (Roger et al., 2006)	-7 ± 2	-36 ± 12	$+29 \pm 10$
Ace-Asia (2000-2003) (Nakajima et al., 2003)	-7 ± 1	-17 ± 7	$+10 \pm 6$
East-AIRE (2004-2005) (Li et al., 2007)	-2 ± 1	-20 ± 10	$+18 \pm 9$
AMMA (2006-2010) (Mallet et al., 2008)	-18 ± 3	-45 ± 14	$+27 \pm 10$
MILAGRO (2006) (Schmidt et al., 2010)	-6 ± 1	-25 ± 3	$+19 \pm 2$

TAB. 2.4 – Forçage radiatif direct des aérosols (en W/m^2) au sommet de l’atmosphère (ΔF_{TOA}), en surface (ΔF_{BOA}) et atmosphérique (ΔF_{atm}) obtenu au cours de campagnes de mesures récentes et pour différents types d’aérosols.

De plus, nous pouvons voir que le forçage radiatif direct des aérosols obtenu en surface ($\Delta F_{BOA} \simeq -(17-45) W/m^2$) est, généralement, très supérieur à celui estimé au sommet de l’atmosphère ($\Delta F_{TOA} \simeq -(2-18) W/m^2$) traduisant un échauffement important de la couche atmosphérique ($\Delta F_{atm} \simeq +(10-29) W/m^2$).

Concernant les principaux composés de l’aérosol (BC, OC, sulfate, nitrate et poussières minérales), leurs forçages radiatifs directs au sommet de l’atmosphère (en moyenne annuelle et à l’échelle du globe), recensés dans le dernier rapport de l’IPCC (2007), sont présentés dans le tableau suivant :

Type d’aérosols	ΔF_{TOA}
Sulfate	$-0.46 \pm 0.20 W/m^2$
OC	$-0.05 \pm 0.03 W/m^2$
BC	$+0.19 \pm 0.10 W/m^2$
Nitrate	$-0.10 \pm 0.10 W/m^2$
Poussières minérales	de $-0.30 W/m^2$ à $+0.10 W/m^2$

TAB. 2.5 – Forçage radiatif direct au sommet de l’atmosphère (en moyenne annuelle et à l’échelle globale) des principaux composés de l’aérosol issu du rapport 2007 de l’IPCC (source Forster et al. (2007)).

Le sulfate, de part ses propriétés majoritairement diffusantes, induit un forçage radiatif négatif au sommet de l’atmosphère évalué à $-0.46 \pm 0.20 W/m^2$.

Concernant le carbone organique primaire (OC), ses propriétés d’absorption mises en évidence récemment (cf parties 2.2.1 et 2.2.4) ne sont pas encore prises en compte dans les simulations climatiques actuelles qui estiment un forçage radiatif moyen de ce composé égal à $-0.05 \pm 0.03 W/m^2$.

Les études concernant le forçage radiatif du nitrate sont peu nombreuses et son effet de refroidissement au sommet de l’atmosphère est encore mal évalué ($-0.10 \pm 0.10 W/m^2$).

Le carbone suie est un composant atmosphérique important dans le cadre du changement climatique. De par sa capacité à absorber le rayonnement solaire, il contribue à réchauffer le système terre-atmosphère. L'estimation actuelle de son forçage radiatif direct au sommet de l'atmosphère est positive et égale à $+0.19 \pm 0.10 \text{ W/m}^2$.

Enfin, la grande variabilité des propriétés optiques des poussières minérales (notamment leurs albédos de simple diffusion, cf partie 2.2.4) rendent la détermination du signe de leur forçage radiatif moyen très variable. Selon le dernier rapport de l'IPCC (2007), son forçage radiatif direct au sommet de l'atmosphère varie de -0.30 W/m^2 à $+0.10 \text{ W/m}^2$.

2.3.3 Effet radiatif semi-direct

L'effet radiatif semi-direct, encore mal connu à l'heure actuelle, peut être vu comme une rétroaction de l'effet radiatif direct sur les propriétés nuageuses. Cet effet est différent de l'effet radiatif indirect et fait référence aux modifications des profils verticaux de température et d'humidité relative dues à l'échauffement causé par l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols (notamment le carbone suie) et pouvant modifier les propriétés nuageuses (contenu en eau, réflectivité, etc.).

Historiquement, l'effet radiatif semi-direct (*Hansen et al., 1997*) représente le fait que la présence d'aérosols absorbants en suspension près du nuage entraîne une évaporation partielle de celui-ci. Depuis, de nombreuses études ont clairement montré que cet effet radiatif était beaucoup plus complexe que ce premier schéma proposé. Par exemple, très récemment, *Perlwitz and Miller (2010)* ont montré, via l'utilisation d'un modèle global, un effet semi-direct totalement opposé. Ils ont notamment mis en évidence que la présence d'aérosols absorbants augmentait la température de la couche atmosphérique correspondante (\rightarrow diminution de l'humidité relative) mais augmentait aussi en parallèle l'humidité spécifique (\rightarrow augmentation de l'humidité relative). Le second effet prenant le pas sur le premier, ils ont montré que l'effet "cumulé" entraînait une augmentation du couvert nuageux. Ce résultat, issu d'un exercice de modélisation, illustre parfaitement la complexité de ce forçage radiatif semi-direct dû aux particules absorbantes.

Dans ce cadre, *Koch and Genio (2010)* ont récemment proposé une revue complète de cet effet radiatif semi-direct en distinguant l'augmentation ou la réduction du couvert nuageux en fonction du type de nuage considéré (stratocumulus ou cumulus) et de l'altitude de la couche d'aérosols par rapport à l'altitude du nuage (cf Figure 2.10).

Nous en proposons ici une synthèse permettant de faire un état de l'art des connaissances actuelles sur l'effet radiatif semi-direct. Nous distinguons essentiellement ici l'altitude de l'aérosol par rapport à l'altitude du nuage.

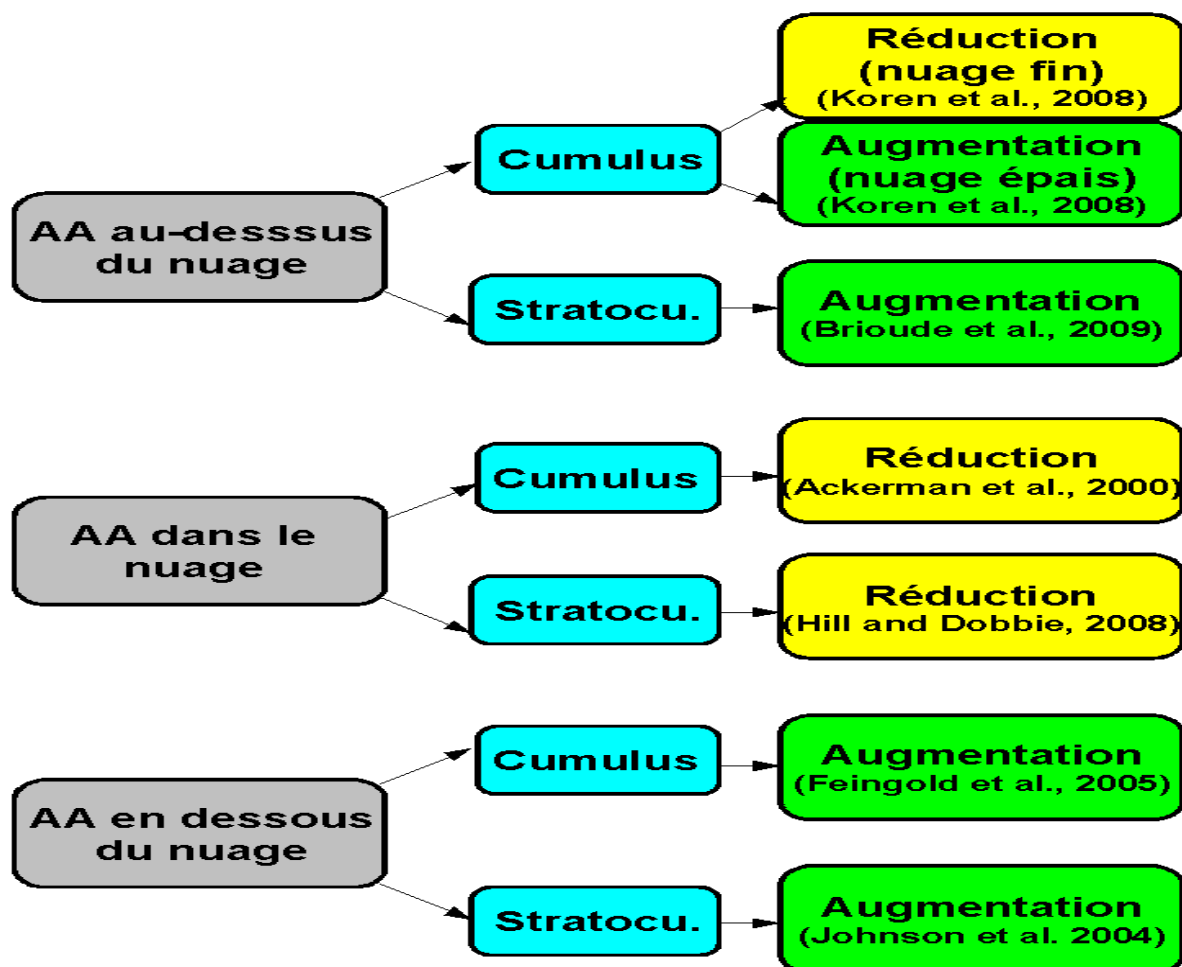


FIG. 2.10 – Forçage radiatif semi-direct fonction du type de nuage (cumulus ou stratocumulus) et de sa position par rapport à la couche d'aérosols (AA : Absorption du rayonnement solaire par la couche d'Aérosols) (adapté de Koch and Genio (2010)).

Absorption des aérosols à l'intérieur du nuage :

En général, l'échauffement dans le nuage favorise la diminution de l'humidité relative et du contenu en eau liquide réduisant ainsi le couvert nuageux dans le cas de cumulus (Ackerman et al., 2000) et de stratocumulus (Hill and Dobbie, 2008).

Absorption des aérosols en dessous du nuage :

Les études tendent à montrer qu'un échauffement sous le nuage renforce les mouvements convectifs et la condensation d'eau favorisant ainsi le développement de nuages de type cumuliforme (Feingold et al. (2005), Amazonie) et stratiforme (Johnson et al. (2004), stratocumulus marin).

Absorption des aérosols au-dessus du nuage :

Dans le cas de stratocumulus, l'échauffement au-dessus du nuage tend à augmenter le gradient de température au dessus de l'inversion et à stabiliser la couche limite. Cette

stabilisation se traduit par une diminution du flux d'entraînement d'air sec ayant pour effet d'humidifier la couche limite et d'augmenter le contenu en eau liquide favorisant dès lors le maintien et/ou le développement du couvert nuageux (*Brioude et al., 2009*).

Dans le cas de cumulus, la stabilisation de la couche limite et la réduction de l'activité convective tend à inhiber la formation nuageuse lorsque l'épaisseur du nuage est faible (*Koren et al., 2008*). A l'inverse, lorsque l'épaisseur du cumulus est importante, l'échauffement au sommet du nuage dû à l'absorption du rayonnement par les aérosols peut favoriser dans ce cas la convection profonde. Le renforcement du flux convectif au sommet du nuage crée alors un flux convergent en basse couche alimentant la base du nuage en air humide et favorisant par là-même son développement (*Koren et al., 2008*).

Chapitre 3

Modélisation des propriétés optiques des aérosols avec le modèle CHIMERE

Sommaire

3.1	Présentation du modèle CHIMERE	56
3.1.1	Principe général de fonctionnement	56
3.1.2	Description du modèle microphysique d'aérosol	58
3.2	Développement et évaluation du module optique d'aérosols	63
3.2.1	Développement et évaluation générale pour l'année 2003 (article 1)	63
3.2.2	Étude complémentaire : Cas du 13–14 juillet 2003	85
3.2.3	Focus sur l'albédo de simple diffusion durant l'été 2003 (article 2)	89
3.3	Conclusions du chapitre	98

Ce chapitre représente une partie importante du travail que j'ai effectué au cours de ma thèse. En effet, l'estimation de l'effet radiatif direct des aérosols nécessite d'évaluer, dans un premier temps, leurs propriétés optiques que sont l'épaisseur optique, l'albédo de simple diffusion et le paramètre d'asymétrie.

Pour cela, nous avons utilisé les propriétés microphysiques de la population de particules simulées par le modèle CHIMERE afin de calculer les propriétés optiques associées en prenant en compte trois types de mélange d'aérosols : externe, interne homogène et core-shell.

Tout d'abord, nous effectuerons une description du module microphysique d'aérosol utilisé actuellement dans CHIMERE. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux différentes paramétrisations utilisées pour décrire les processus d'émissions, d'évolution et de transport de la population de particules. Ensuite, nous nous focaliserons sur les développements effectués durant la thèse permettant la restitution des paramètres optiques à partir des sorties du modèle. Une évaluation de nos résultats sera effectuée à l'aide de l'outil photométrique et satellitaire. Ce travail s'articulera autour de l'article publié dans le journal *Atmospheric Environment* : "Evaluation of an aerosol optical scheme in the chemistry-transport model CHIMERE".

Enfin, nous ferons une étude spécifique sur la restitution de l'albédo de simple diffusion durant l'été 2003, qui est un paramètre essentiel dans l'estimation du forçage radiatif direct des aérosols. Pour cela, nous nous appuyerons sur l'article publié dans la revue *Geophysical Research Letters* : "Evidence of the aerosol core-shell mixing state over Europe during the heat wave of summer 2003 by using CHIMERE simulations and AERONET inversions".

3.1 Présentation du modèle CHIMERE

3.1.1 Principe général de fonctionnement

CHIMERE est un modèle de chimie-transport régissant l'évolution des polluants gazeux et particulaires sur un maillage tri-dimensionnel couvrant un domaine à aire limitée. La version utilisée dans cette étude est la version 200706 disponible en téléchargement libre sur le site internet <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>.

L'évolution des concentrations des gaz et des particules dépend principalement des paramètres suivants :

– Les émissions des polluants :

A l'intérieur du domaine :

Les données d'émission des polluants gazeux et particulaires d'origine anthropique (CO, SO₂, NH₃, CH₄, NMVOC, poussières) à l'échelle continentale sont fournies par le programme EMEP, programme coopératif pour la surveillance et l'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe. Les émissions de composés organiques volatiles (COV) et de monoxyde d'azote (NO) par la végétation sont, quant à elles, issues du modèle MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) (Guenther et al., 2006), les flux étant fonction de la densité foliaire, la température et la végétation.

Parallèlement, d'autres processus d'émissions sont actuellement pris en compte dans CHIMERE :

- Les émissions de carbone suie (BC) et de carbone organique primaire (OC) issues de l'inventaire mis en place récemment par *Junker and Lioussse (2008)*.
- Les émissions de gaz et de particules par les importants feux de biomasse qui ont affecté l'Europe de l'ouest en 2003 suivant la méthodologie décrite par *Hodzic et al. (2007)*
- L'émission de poussières minérales par érosion locale des sols ou par soulèvement de particules sous l'effet du vent ou de la turbulence par la paramétrisation de *Vautard et al. (2005)*.
- La production de sels marins calculée à partir de la vitesse du vent de surface selon la formulation de *Monahan (1986)*.

Import aux frontières du domaine :

Les concentrations de polluants gazeux et particulaires importées depuis les frontières du domaine sont issues de climatologies mensuelles du modèle global de chimie-transport MOZART (*Horowitz et al., 2003*) pour les espèces gazeuses et du modèle LMDzT-INCA (*Dentener et al., 2006; Textor et al., 2006*) pour les espèces d'aérosols.

– La dynamique des gaz et des particules :

Le schéma chimique utilisé dans CHIMERE est le schéma MELCHIOR (Modèle d'Étude Lagrangienne de la CHimie de l'Ozone à l'échelle Régionale) (*Lattuati, 1997*) dans sa version réduite comprenant initialement 44 espèces gazeuses et 116 réactions, pour lequel des réactions supplémentaires ont été ajoutées pour prendre en compte la chimie des aérosols.

Ce schéma chimique requiert en entrée les données d'émissions de polluants gazeux et particulaires.

Concernant les aérosols, les différents processus physicochimiques régissant leur évolution au cours du temps seront détaillés dans le paragraphe suivant.

– Le transport horizontal et vertical et la diffusion turbulente :

Dans CHIMERE, le transport horizontal est traité à l'aide du schéma numérique *Parabolic Piecewise Method* développé par *Colella and Woodward (1984)* tandis que le transport vertical est calculé de manière à compenser la convergence (ou divergence) des flux de masse horizontaux. En effet, si le bilan de masse dans une couche donnée est positif (respectivement négatif) alors une advection ascendante (respectivement descendante) se crée et cette quantité advectée est à son tour intégrée au bilan de masse de la couche suivante (respectivement précédente). Au sommet du modèle, un transport vertical ascendant entraîne une perte nette de matière alors qu'un transport vertical descendant permet un import depuis la troposphère libre. A noter également que le transport vertical peut également se produire par turbulence dans la couche limite.

Ces différents processus peuvent faire intervenir des paramètres météorologiques tels

que la vitesse du vent, la température, l'humidité relative ou la hauteur de la couche limite atmosphérique qui sont des données d'entrée du modèle.

Dans notre étude, nous allons utiliser les données fournies par les modèles méso-échelles MM5 (*Dudhia, 1993*) développé par le National Center for Environmental Prediction et WRF (*Skamarock et al., 2001*) développé au National Center for Atmospheric Research et qui est la version "recherche" du modèle opérationnel MM5.

La simulation des données météorologiques par ces modèles nécessite, au préalable, de disposer des valeurs des champs météorologiques globaux. Pour notre étude, elles proviennent des analyses météorologiques globales effectuées avec le modèle AVN (Global Aviation Model) par le Service National Météorologique Américain (National Weather Service).

Pour notre étude, le domaine considéré s'étend de 14° W à 28° E en longitude et de 35° N à 58.2° N en latitude (Figure 3.1) sur 8 niveaux verticaux couvrant la couche limite et la basse troposphère. La hauteur moyenne des couches est d'approximativement 50 m, 115 m, 240 m, 460 m, 840 m, 1530 m, 2800 m et 5500 m où les niveaux sont calculés en coordonnées hybrides sigma-pression.

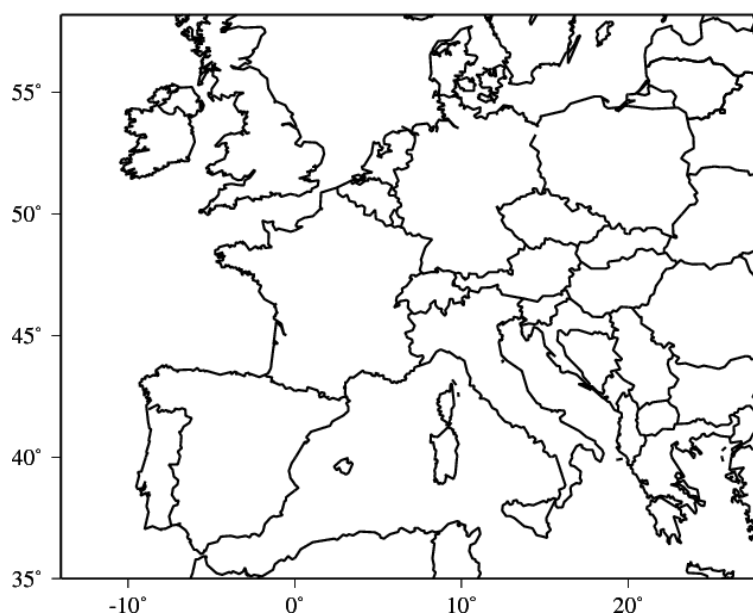


FIG. 3.1 – *Domaine horizontal du modèle CHIMERE utilisé pour notre étude.*

3.1.2 Description du modèle microphysique d'aérosol

Nous allons décrire, dans cette partie, comment les aérosols sont pris en compte dans le modèle CHIMERE. Nous caractériserons leur distribution en taille et leur composition chimique ainsi que les principaux processus affectant l'évolution spatio-temporelle de leurs concentrations.

La distribution en taille

Pour représenter une population d'aérosols, deux grandes catégories de représentations sont classiquement utilisées : la représentation **modale** ou **sectionnelle**.

La représentation modale assimile les fonctions de distribution à des fonctions mathématiques telles que la loi log-normale ou gamma. Mais ces lois ne permettent pas de décrire de façon détaillée les comportements complexes et dynamiques de la population de particules car les caractéristiques des aérosols sont considérées uniformes dans chaque mode de la distribution (*Zhang et al., 2002*). La représentation modale est généralement utilisée dans les modèles globaux de climat car elle est moins coûteuse en temps de calcul.

Dans le modèle CHIMERE, une représentation alternative, dite sectionnelle, a été adoptée. Elle a l'avantage de traduire de manière plus précise les différents processus affectant la dynamique des particules. Cette méthode réalise l'approximation d'une distribution continue en taille par un nombre fini de sections (*Warren, 1986*). Les aérosols sont répartis suivant des sections de taille adjacentes dont les bornes supérieures et inférieures sont considérées fixes selon un schéma de type eulérien (*Gelbard and Seinfeld, 1980*).

En exprimant la taille x de la particule par le logarithme de sa masse m ($x = \ln(m)$), on peut exprimer la distribution en masse des particules dans une section l selon la masse totale Q des aérosols dans la section :

$$q(x) = \frac{dQ}{dx} \quad (3.1)$$

La distribution massique $q(x)$ étant supposée constante dans la section l (compris entre x_l et x_{l+1}), on peut exprimer la masse totale Q_l dans la section comme étant la somme des masses des différents composés k d'aérosols Q_l^k contenus dans la section :

$$Q_l = \int_{x_l}^{x_{l+1}} q(x) dx = \sum_k Q_l^k \quad (3.2)$$

La correspondance entre la distribution sectionnelle en masse (Q_l) et en nombre (N_l) s'exprime de la façon suivante :

$$N_l = \sum_{x_l}^{x_{l+1}} \frac{q(x)}{e^x} dx = Q_l \frac{e^{-x_l} - e^{-x_{l+1}}}{x_{l+1} - x_l} \quad (3.3)$$

La configuration utilisée pour notre étude utilise 12 sections de taille s'étalant suivant une suite géométrique allant de 40 nm jusqu'à 10 μm . Les diamètres de coupure exacts sont indiqués ci-après :

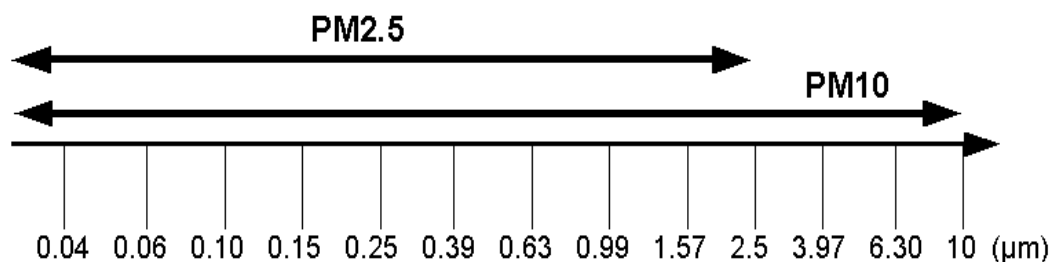


FIG. 3.2 – Diamètres de coupure des 12 sections de la distribution granulométrique d'aérosols.

La composition chimique

Dans le modèle, toutes les particules d'une même section de taille ont la même composition chimique. Les espèces prises en compte sont indiquées dans le tableau 3.1.

Nom de l'espèce	Origine
Carbone suie (BC)	Primaire
Carbone organique primaire (OC)	Primaire
Carbone organique secondaire (SOA)	Secondaire
Poussières	Primaire
Nitrate (NO_3^-)	Secondaire
Sulfate (SO_4^{2-})	Secondaire
Ammonium (NH_4^+)	Secondaire
Sels marins	Primaire
Eau	–

TAB. 3.1 – Les espèces chimiques prises en compte dans le modèle d'aérosols de CHIMERE.

Dynamique de la population de particules

La coagulation : Le processus de coagulation correspond à l'agglomération des particules. Ce processus conserve la masse des aérosols, mais en diminue le nombre. Le taux de coagulation $J_{i,j}$ (s^{-1}) entre les particules de diamètres D_i et D_j s'écrit :

$$J_{i,j} = K_{i,j} N_i N_j \quad (3.4)$$

où $K_{i,j}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) représente le coefficient de coagulation des particules i et j et N_i et N_j (cm^{-3}) sont respectivement les concentrations en nombre des populations de particules i et j .

Dans le modèle, l'équation sectionnelle de coagulation dans le cas de multiconstituants chimiques est résolue par la paramétrisation de *Gelbard and Seinfeld (1980)*.

Les coefficients de coagulation utilisés sont issus de tables créées à partir des fréquences de collision entre particules et dépendent du diamètre des aérosols.

La coagulation est particulièrement efficace pour éliminer les très petites particules (inférieures à $0.1 \mu\text{m}$).

Les aérosols peuvent entrer en collision par différents processus physicochimiques liés :

- Au mouvement Brownien
- A la turbulence
- Aux gradients de vitesse dans l'air
- A la sédimentation
- A la composition chimique des particules (force de Van der Waals, force ionique, etc.)

Les mouvements browniens sont prédominants pour les particules inférieures à $1 \mu\text{m}$ où en général les autres processus sont considérés comme négligeables. Pour les aérosols de grandes tailles, le processus de sédimentation devient important surtout lorsque les particules impliquées ont des diamètres très différents.

La condensation/adsorption/absorption : Les processus de condensation, d'adsorption et d'absorption sont traités de manière analogue dans le modèle. Le flux d'espèces F se fixant sur une particule s'écrit :

$$F = \frac{1}{\tau} (G - G^{eq}) \quad (3.5)$$

où G représente la concentration de l'espèce en phase gazeuse, τ un temps caractéristique dépendant des propriétés des particules et de l'espèce transférée, et G^{eq} la concentration à l'équilibre de cette même espèce.

Généralement, la mise à l'équilibre est relativement rapide pour des particules de taille inférieure au micromètre, il est ainsi possible de faire l'hypothèse d'un équilibre instantané. Le temps τ est d'autant plus grand que la surface offerte au transfert est importante. Au delà du micromètre, la cinétique de transfert doit être considérée.

Le problème le plus délicat dans le traitement de la condensation réside dans le calcul des concentrations des espèces à l'équilibre (G^{eq}). Pour les espèces inorganiques (sulfate, nitrate et ammonium), ce calcul est fait à l'aide du modèle thermodynamique ISORROPIA (Nenes *et al.*, 1998). Pour les espèces organiques, un coefficient de partition entre phase gazeuse et phase condensée, dépendant de la température, est utilisé. Dans CHIMERE, ces coefficients sont calculés selon la méthodologie développée par Pun *et al.* (2006) et Bessagnet *et al.* (2009).

Dans une approche sectionnelle, le transfert de masse par condensation dans une section l est dû à deux processus :

- **Un gain de masse pour la section l :** des espèces semi-volatiles peuvent condenser sur des particules de la section l et accroître ainsi leur masse totale. De plus, les particules de la section précédente ($l-1$) peuvent elles aussi grossir et passer dans la section l .

• **Une perte de masse pour la section l** : une partie des particules de la section l peut passer dans la section suivante (l+1) après grossissement par condensation.

Un raisonnement analogue peut-être mené dans le cas de l'évaporation/désorption.

La nucléation : Dans le modèle, seul la nucléation du mélange H_2SO_4/H_2O est prise en compte. Le flux de masse d'acide sulfurique particulaire formé par nucléation peut être calculé à l'aide de la relation (*Kulmala et al., 1998*) :

$$\left(\frac{dQ_l^{H_2SO_4}}{dt}\right) = \frac{\pi}{6} \times J \times \frac{D^3 \rho X_{H_2SO_4}}{X_{H_2SO_4} + (1 - X_{H_2SO_4})^{\frac{18}{98}}} \quad (3.6)$$

J est le taux de particules nucléées et $X_{H_2SO_4}$ est la fraction molaire de H_2SO_4 dans le cluster nucléé. J et $X_{H_2SO_4}$ sont calculés de façon empirique à partir de l'humidité et de l'acidité relative, de la température et des concentrations respectives d'acide sulfurique et d'eau. ρ et D sont la masse volumique et le diamètre typique des particules nucléées.

La masse de particules créée par nucléation est ajoutée dans la première section du modèle (40–60 nm).

Les processus de nucléation et d'absorption d'acide sulfurique dans les particules sont en compétition. Généralement, en milieu très pollué, la quantité de matière en suspension est suffisante pour favoriser l'absorption de H_2SO_4 sur les particules. Le processus de nucléation n'interviendra alors que très ponctuellement dans la journée mais sera à l'origine d'une forte augmentation du nombre de particules.

Le dépôt sec : C'est le mécanisme par lequel les particules sont éliminées de l'atmosphère, en l'absence de précipitations, par diffusion sur une surface (sol, végétation, bâtiments, etc.). Le flux de dépôt est fonction de la concentration en particules Q, de la vitesse de dépôt v_d et de l'épaisseur de la couche H :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{sec} = -Q \frac{v_d}{H} \quad (3.7)$$

Le transport des particules de l'atmosphère vers la surface peut se considérer en trois temps : transport turbulent à travers l'atmosphère vers la mince couche d'air laminaire sur la surface réceptrice, transport brownien à travers cette mince couche, enfin adhésion des particules à la surface. Ces trois étapes se modélisent par analogie à une résistance au dépôt (*Seinfeld and Pandis, 1998*) :

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_a r_b v_s} + v_s \quad (3.8)$$

où r_a et r_b sont les résistances aérodynamique et quasi-laminaire fonction du diamètre des particules et des variables météorologiques et v_s est la vitesse de sédimentation.

Le dépôt humide : Il fait référence au processus d'élimination des particules par les hydrométéores par captation dans l'eau nuageuse ou par lessivage par les précipitations.

Le lessivage par les précipitations est un processus irréversible dans lequel les gouttes d'eau entrent en collision avec des particules rencontrées sur leur chemin au cours de leur chute et les entraînent avec elles. Le flux de dépôt peut s'exprimer (*Tsyro, 2002*) :

$$\left(\frac{dQ_l}{dt}\right)_{humide,subcloud} = -Q_l \frac{aP}{U_c} E_l \quad (3.9)$$

où Q_l est la concentration des particules dans la section l , a un coefficient empirique, P est le taux de précipitation dans la maille du modèle et E_l est le coefficient d'efficacité de collision entre les particules de la section l et les gouttes de pluie de vitesse de chute U_c .

Dans le nuage, les aérosols peuvent aussi servir de noyau de condensation pour former de nouvelles gouttelettes d'eau et se déposer ensuite avec les gouttes précipitantes. Ce flux de dépôt s'écrit alors (*Guelle et al., 1998; Tsyro, 2002*) :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{humide,incloud} = -Q \frac{\epsilon P}{w_l H} \quad (3.10)$$

Q est la masse des particules, H l'épaisseur de la couche, w_l le contenu en eau liquide du nuage et ϵ l'efficacité de captation dépendant de la composition chimique de la particule (les composés hydrophiles facilitant l'activation de l'aérosol).

3.2 Développement et évaluation du module optique d'aérosols

Nous allons maintenant utiliser les propriétés microphysiques et chimiques des particules calculées par le modèle d'aérosols décrit précédemment pour calculer leurs propriétés optiques.

3.2.1 Développement et évaluation générale pour l'année 2003 (article 1)

Résumé de l'article 1 en français

Le calcul des propriétés optiques des aérosols est le pré-requis indispensable à l'évaluation de leur impact radiatif. Mais ces paramètres optiques constituent également une source de validation supplémentaire des modèles de chimie-transport car ils permettent une comparaison directe entre les informations sur le contenu en aérosols mesurées par les photomètres et les satellites et les concentrations en particules simulées par le modèle.

L'originalité du présent travail réside dans l'utilisation de cette synergie entre les propriétés microphysiques et optiques pour évaluer le module d'aérosol de CHIMERE.

Pour cela, nous avons tout d'abord développé un code optique permettant de calculer les propriétés optiques des particules directement comparables aux mesures photométriques du réseau AERONET et aux observations satellitaires. Les paramètres spécifiquement modélisés sont :

- L'épaisseur optique totale et également celle du mode fin (rayon $\leq 0.6 \mu\text{m}$) de la distribution d'aérosols ainsi que le coefficient d'Angström associé.
- L'albédo de simple diffusion et le paramètre d'asymétrie moyennés le long de la colonne atmosphérique.

Tous ces paramètres sont diagnostiqués pour 4 longueurs d'ondes allant du visible au proche infrarouge : 440 nm, 675 nm, 870 nm et 1020 nm et pour 3 types de mélange de l'aérosol :

- Le mélange externe dans lequel il n'y a aucun processus de coagulation entre aérosols de manière à ce que chaque particule soit constituée d'une seule espèce chimique.
- Le mélange interne homogène où les différentes espèces chimiques sont diluées de façon homogène à l'intérieur de l'aérosol.
- Le mélange en core-shell pour lequel chaque aérosol a une structure composée d'un noyau d'espèces primaires enrobé d'une pellicule condensée d'espèces secondaires.

Parallèlement à ce calcul des propriétés optiques, nous avons développé un algorithme original permettant d'évaluer la distribution volumique en taille des aérosols, moyennée sur la colonne atmosphérique, directement comparable à celle restituée par les photomètres solaires du réseau AERONET.

Nous avons également utilisé les données de concentrations massiques en PM10, PM2.5, sulfate, nitrate et ammonium fournies par les stations de mesures au sol coordonnées par EMEP et AirBase.

Voici les principaux résultats de notre étude :

L'AOT modélisée, peu sensible au type de mélange de la particule, reproduit bien le cycle saisonnier observé (valeurs fortes en été et plus faibles en hiver). Cependant, on constate des biais qui varient selon la saison :

- En automne, hiver et début du printemps, les valeurs de l'AOT totale et du mode fin sont bien estimées (biais faibles) malgré une surestimation de la concentration au sol en particules fines (PM2.5) dominée par les espèces inorganiques (sulfate, nitrate d'ammonium). L'étude d'un épisode de nitrate d'ammonium au début du printemps a révélé que la variation spectrale de l'AOT était bien reproduite par le modèle grâce à une bonne évaluation de la distribution en taille des particules.

- A la fin du printemps et en été, on constate, par contre, une sous-estimation de l'AOT qui pourrait être due à des incertitudes dans la modélisation des espèces secondaires.

Concernant le paramètre d'asymétrie et l'albédo de simple diffusion, le modèle reproduit correctement leurs variations spectrales en moyenne annuelle, notamment par l'approche en core-shell.

Article 1 : Evaluation of an aerosol optical scheme in the chemistry-transport model CHIMERE

Article publié dans la revue **Atmospheric Environment**, 2010, volume 44, pages 3688–3699.

J. C. Péré, M. Mallet, V. Pont and B. Bessagnet

Abstract

This paper presents an aerosol optical scheme developed in the chemistry-transport model CHIMERE dedicated to calculate optical properties of particles. Such developments are very helpful as they complement the usual validation with PM (Particulate Matter) ground-based measurements by using surface (AERONET/PHOTONS network) and satellite (MODIS) remote sensing observations. To reach this goal, Aerosol Optical Thickness (AOT), column-averaged Single Scattering Albedo (SSA) and asymmetry parameter (g) are calculated at 440 nm, 675 nm, 870 nm and 1020 nm (AERONET wavelengths) under three hypotheses on the particle mixing state (external, internally homogeneous and core-shell). Furthermore and in addition to optical calculations, an original development has been made to estimate column volume size distributions in CHIMERE, directly comparable with AERONET retrievals. Comparisons between simulations and observations are made over Western Europe for the year 2003 but also for one specific case focused on ammonium nitrate aerosols. Observed AOT display a seasonal cycle (with highest values during summer) rather well reproduced by the model but biases with observational data have been found depending on seasons. In fall, winter and early spring, modeled AOT values agree well with AERONET retrievals with small negative biases. Focus on a pollution episode of ammonium nitrate origin during March 2003 reveals that CHIMERE is able to well reproduce the fine mode volume size distribution retrieved by AERONET, leading to good agreements between modeled and observed AOT. In late spring and summer, AERONET AOT values are underpredicted by the model, which could be due to uncertainties in modeling secondary species.

Introduction

It is now well recognized that particulate pollution is a real concern for human health as chemical and physical interactions of aerosols with lung tissues can induce irritations or damages (*Barrett et al., 2008*). Adverse health effects can occur after short-term exposure to concentration peaks as well as long term exposure to relatively low concentrations. For the year 2004, European Union limited values for daily ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and annual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) average PM10 (aerosol with diameter less than $10 \mu\text{m}$) surface concentrations were exceeded in both urban and rural locations across Europe (*Adams et al., 2007*).

Moreover, fine fraction of aerosols such as PM_{2.5} or PM₁ (aerosol with diameters less than 2.5 and 1 μm , respectively) is paid much attention as it can penetrate deep into the human respiratory and cardio-vascular system (*Polichetti et al., 2009*). Hence, efficient emission control strategies are an important challenge for environmental policies.

By predicting spatial and temporal distribution of particulate pollutants, air quality models are useful tools for air quality management. However, modeling aerosol properties with a high degree of accuracy remains a challenging task because of the complexity of particle sizes, chemical composition and degree of mixing. As health effects of air pollution are mainly due to fine particles, a key issue in air quality modeling is to accurately determine the fine fraction of aerosols. Nucleation, condensation/evaporation, coagulation and deposition processes are sources of errors in modeling particle size evolution. Also, the treatment of the mixing state of particles can have an impact on their modeled optical properties and on their chemical reactivity (*Mallet et al., 2004; Vester et al., 2007; Dey et al., 2008*). Some recent works (*Sheer et al., 2005; Gyawali et al., 2009*) showed that urban and industrial black carbon (BC) particles are externally mixed near the source of emissions and tend to grow by coagulation with other particles during transport to form an internally mixture of aerosols. Many processes influencing aerosol population are still not well described. Indeed, the formation of secondary organic aerosols (SOA), which are recognized to represent more than 60 % of the total carbonaceous aerosol over Europe in rural sites during summer (*Gelencser et al., 2007*), is poorly understood. Some reasons are uncertainties in volatile organic compounds (VOC as SOA precursors) emissions and poorly known chemical processes leading to their oxidation (*Hallquist et al., 2009*). The mixing of chemical species also modifies the hydrophobic/hydrophilic properties of the particle, which in turn affect its growth ability. For instance, an external mixture of black carbon is mostly hydrophobic while coating with sulfate, nitrate or organic aerosols increases its water affinity (*Zhang et al., 2008; Khalizov et al., 2009*).

Hence, facing the challenge of aerosol modeling, increasingly detailed air quality numerical models have been developed in the past few decades (*Schaap et al., 2004; Bessagnet et al., 2004; Mallet et al., 2007*). An important stage in the development of such models is to evaluate their performances with as much as observational data as available. The air quality monitoring network coordinated by EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) (see EMEP web site : <http://www.emep.int/>) and AirBase (European Air quality dataBase) (see AirBase web site : <http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/>) was developed in Europe. It supplies regular and reliable measurements of some gaseous and particulate pollutants (O_3 , H_2SO_4 , NO_3 , NH_4 , PM_{2.5} and PM₁₀) used for model validation. However, the set of measured parameters is not numerous enough to give a complete description of the aerosol characteristics, such as a detailed aerosol chemical composition and fine fraction. In that sense, aerosol optical properties can be used for air quality model validation as they are strongly related to aerosol concentration, chemical composition, size distribution and degree of particle mixing (*Garland et al., 2009*). In that frame, the AErosol RObotic NETwork (AERONET), which consists in about 200 photometers spread over all continents, provides measurements of key aerosol properties (*Dubovik et al., 2000; Holben et al., 2001*) and represents a new way for air quality model evaluation. These instruments retrieve columnar characteristics of the aerosol population such as volume size distribution and optical properties as aerosol

optical thickness (AOT) (column integrated aerosol extinction), single scattering albedo (SSA) (ratio of scattering to (scattering + absorption)) and asymmetry parameter (g) (angular distribution of scattered light) at four wavelengths (440nm, 675nm, 870nm and 1020nm) (*Dubovik and King, 2000*). SSA is a relevant parameter for characterizing absorbing properties of the aerosol population. Indeed, SSA decreases (in the visible radiation) for growing proportion of absorbing particles such as black carbon aerosol (*Höller et al., 2000*). Also, increasing SSA values from visible to infrared wavelengths indicate influence of dust particles (*Dubovik et al., 2002*). In addition, the asymmetry parameter is also a useful indicator of the aerosol type, with larger values for coarse particles (at a given wavelength).

Moreover, regional information on vertically integrated particle loading can be obtained from satellite observations as AOT is now well retrieved from sensors such as Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) (*Engel-Cox et al., 2004*).

This study presents an aerosol optical scheme developed as a complementary evaluation tool of the chemistry-transport model CHIMERE (*Vautard et al., 2001; Bessagnet et al., 2004*). This aerosol optical module has been built to calculate specifically aerosol optical properties directly comparable with AERONET (*Dubovik et al., 2000*) and satellite inversions. It computes AOT, column-averaged SSA and g at the four AERONET wavelengths (440 nm, 675 nm, 870 nm and 1020 nm) for three types of aerosol mixings : external, internally homogeneous and core-shell. Furthermore and in addition to optical calculations, an original development has been made for calculating column volume size distributions in CHIMERE, directly comparable with AERONET volume size distributions (*Dubovik et al., 2000*). We clearly demonstrate in this work the utility of such developments as air quality models are usually evaluated with PM10 and PM2.5 databases, without considerations on the detailed aerosol size distribution.

The paper is structured as follows. First, the CHIMERE aerosol module is presented including the computation of the aerosol volume size distribution along with the modeling of the optical properties under the three assumptions on the particle mixing state. After, we describe the observational data of AERONET sunphotometers and MODIS sensor used in this study. Then, comparisons between modeled and observed aerosol chemical composition, size distribution and optical properties are discussed for all the year 2003 and also for one specific pollution event focused on ammonium nitrate aerosols.

CHIMERE aerosol module

Aerosol module

Given a set of NO_x, SO_x, NH₃, PM, VOC's and CO emissions, the chemistry-transport model CHIMERE (*Vautard et al., 2001*) calculates the concentrations of gas-phase and aerosols species. The dynamics and gas-phase parts of the model (*see Schmidt et al., 2001*) have successively been improved (*Vautard et al., 2003, 2005*). The full model documentation for the updated version can be found at : <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>.

The aerosol module, described in *Bessagnet et al. (2004)*, calculates concentrations of 10 chemical species : sulfates, nitrates, ammonium, primary organic and black carbon (OC and BC), secondary organic aerosols, sea salt, natural and anthropogenic dust and water.

The gas-particle partitioning of the ensemble Sulfate/Nitrate/Ammonium is treated by the code ISORROPIA (*Nenes et al., 1998*) implemented in CHIMERE. OC and BC emissions are issued from the methodology in *Junker and Lioussse (2008)* study. In 2003, important wildfires affected Western Europe with more than 650,000 ha of forest area and about 45,000 ha of agricultural land destroyed. In this study, particulate matter and trace gases (such as CO, VOC, NO, NO₂, etc.) released into the atmosphere by fires are taken into account according to the methodology described in *Hodzic et al. (2007)*. Anthropogenic dust emissions are taken from EMEP inventory and natural dust are transported from boundary conditions calculated on a monthly base, and are locally produced within the domain after *Vautard et al. (2005)*. SOA formation is represented according to oxidation of relevant precursors and gas-particle partitioning of the condensable oxidation products. The chemical scheme includes precursors of biogenic (such as isoprene, terpene, etc.) and anthropogenic (such as benzene, toluene, etc.) origin. VOC and NO emissions from vegetation are calculated using the Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) (*Guenther et al., 2006*). The gas-particle partitioning formulation of *Pun et al. (2006)* has been adapted to the SOA formation mechanism implemented in CHIMERE (*Bessagnet et al., 2009*).

The particle size distribution ranges from about 40 nm to 10 μm and is distributed into 12 bins. Dynamical processes influencing aerosol population such as coagulation, condensation/evaporation, adsorption/desorption, wet and dry deposition and scavenging are also taken into account.

In the CHIMERE model, an original algorithm was developed (see equation 3.11) to calculate an aerosol column volume size distribution ($dV/d\log(r)$) directly comparable to the column volume size distribution retrieved by AERONET :

$$\frac{dV}{d\log(r)}(\mu\text{m}^3 \times \mu\text{m}^{-2}) = \left\{ \sum_{k=1}^{k=nl} \frac{\sum_{c=1}^{c=Cmax} \frac{m_i(c)}{\rho_i(c)} \times H(k)}{\log(r_{i,max}) - \log(r_{i,min})} \right\}_{bin(i) \quad i=1,\dots,12} \quad (3.11)$$

where $m_i(c)$ and $\rho_i(c)$ are respectively the mass concentration and the density of modeled species c in the bin i (values of density of each chemical specie used in this work are displayed in Table 3.2). $Cmax(=10)$ is the total number of modeled chemical species (including the aerosol liquid water content) in each bin, $r_{i,min}$ and $r_{i,max}$ are the minimum and maximum radius of the size bin i . $H(k)$ is the width of the modeled vertical layer k and nl is the total number of layer.

In this study, a version of CHIMERE for a domain covering the Western Europe is used. The model grid ranges from 14°W to 28°E and from 35°N to 58.2°N with a 0.4 degree resolution both in latitude and longitude. The vertical grid contains 8 layers from surface to 500 hPa. The meteorological fields required by CHIMERE such as 3D winds, temperature, humidity and cloud water content are generated by the 5th Penn State mesoscale meteorological model MM5 (*Dudhia, 1993*) run over Europe with a 54 km resolution.

Optical module

Mixing hypotheses : Computing the complex refractive index of a particle requires to make an assumption on the mixing state of the aerosol chemical species. In this study,

three different mixing states are modeled : external, internally homogeneous and core-shell mixing. The real and imaginary parts of the refractive indexes of each aerosol specie used to perform our simulations are reported in Table 3.2.

Specie	density	complex refractive index (n-ik)			
		440nm	675nm	870nm	1020nm
nitrate	1.7 ^{*,1}	1.53-i0.006 ^{*,2}	1.53-i0.006	1.53-i0.006	1.53-i0.006
ammonium	1.7 ^{*,1}	1.52-i0.0005 ^{*,3}	1.52-i0.0005	1.52-i0.0005	1.51-i0.0005
sulfate	1.84 ^{*,3}	1.44-i10 ^{(-8)*,3}	1.43-i2.6×10 ⁻⁸	1.43-i1.7×10 ⁻⁷	1.50-i10 ⁻⁸
OC	1.5 ^{*,4}	1.45-i0.001 ^{*,3}	1.45-i0.001	1.45-i0.001	1.45-i0.001
BC	1.5 ^{*,4}	1.87-i0.569 ^{*,5}	1.87-i0.569	1.87-i0.569	1.87-i0.569
SOA	1.5 ^{*,4}	1.45-i0.001 ^{*,3}	1.45-i0.001	1.45-i0.001	1.45-i0.001
sea salt	2.1 ^{*,3}	1.45-i0.0056 ^{*,3}	1.45-i5×10 ⁻⁵	1.45-i5×10 ⁻⁵	1.45-i1.2×10 ⁻⁴
dust	2.3 ^{*,2}	1.52-i0.008 ^{*,3}	1.51-i0.008	1.50-i0.008	1.50-i0.008
water	1.0 ^{*,3}	1.34-i2×10 ^{(-9)*,3}	1.33-i3.4×10 ⁻⁸	1.33-i3.9×10 ⁻⁷	1.32-i1.43×10 ⁻⁶

TAB. 3.2 – Density and wavelength-dependent complex refractive index of each aerosol specie used in the CHIMERE optical module. n and k are respectively the real and imaginary parts of the complex refractive index. ^{*,1} See Sloane (1984). ^{*,2} See d’Almeida et al. (2001). ^{*,3} See Krekov (1993). ^{*,4} See Horvath (1993). ^{*,5} See Marley et al. (2001).

– External mixing

In the external treatment, there is no coagulation process between aerosols. Hence, each modeled particle consists in only one chemical substance. The extinction, scattering and absorption efficiency of a given species is calculated in each size bin using the Mie code published by Voshchinnikov (2004). The simulated optical efficiencies of the particle are the sum of all the optical efficiencies of the different aerosol chemical species (Hess et al., 1998).

– Internally homogeneous mixing

In this mixing state, the different chemical species are well-mixed in each size bin. To reflect the chemical and optical average of the aerosol population, a volume-weighted complex refractive index is calculated from the refractive index of pure species (Lesins et al., 2002). A mean particle density is similarly determined. The optical efficiencies of the particle are computed using the Mie code for homogeneous sphere of Voshchinnikov (2004). The optical properties of the total aerosol population are then retrieved using the methodology developed by Wu et al. (1996) for a sectional aerosol distribution.

– Core-shell mixing

The hypothesis of an internally homogeneous mixing seems to be unphysical as BC can not be well-mixed in the particle because of its complex geometry (Sachdeva and Attri, 2007).

Thus, in the core-shell mixing, each particle is assumed to have a structure as follows : primary aerosols (soot and mineral dust) are assumed to be the core. Here, soot is referenced as a mixture of BC and OC (Jacobson, 2000). Secondary particles (sulfates, nitrates, ammonium, secondary organic aerosols), sea salt and water are

assumed to form the shell material. Coating of soot with secondary particles has recently been observed over Western Europe by *Vester et al. (2007)*. Similar observations have been made in Mexico City by *Adachi and Buseck (2008)* and near Tokyo by *Shiraiwa et al. (2007)* who show that soot aerosols are generally coated by organic matter and sulfates.

The real and imaginary parts of the refractive index of the core and the shell have been determined using a volume average procedure (*Lesins et al., 2002*). For each size bin, we calculate the volume fraction of the core (BC + OC + Dust) and the shell (sulfate + nitrate + ammonium + SOA + sea salt + water) as follows :

$$f_{core} = (V_{BC} + V_{OC} + V_{Dust}) / V_{total}$$

$$f_{shell} = (V_{sulfate} + V_{nitrate} + V_{ammonium} + V_{SOA} + V_{seasalt} + V_{water}) / V_{total}$$

Hence, the volume of the core and the shell can vary with the size of the particle as volume of chemical species can differ from a size bin to another due to physical processes influencing aerosol population such as nucleation, coagulation, condensation/evaporation, adsorption/desorption and deposition.

Here, the extinction, scattering and absorption efficiencies of a single particle are computed using the Mie algorithm for n-layered spheres of *Wu and Wang (1991)* and the optical properties of the total aerosol distribution by using the methodology of *Wu et al. (1996)*.

Modeling aerosol optical properties : The optical module has been developed for direct comparisons with AERONET inversions, including the aerosol optical thickness for the total (AOT_{tot}) and fine (AOT_{fine}) aerosol size distribution, and column-averaged single scattering albedo and asymmetry parameter.

The extinction (b_{ext}), scattering (b_{sca}) and absorption (b_{abs}) coefficient of particles can be expressed as (*Mie, 1908*) :

$$b_i(m^{-1}) = \int_{R_{min}}^{R_{max}} \pi r^2 Q_i(\lambda, m, f(r)) f(r) dr \quad i = ext, sca, abs \quad (3.12)$$

where r is the aerosol radius, Q_i is the efficiency factor of the particle, which depends on the wavelength λ , the aerosol complex refractive index m and the aerosol distribution function $f(r)$. R_{min} and R_{max} are respectively the minimum and maximum radius of the aerosol distribution.

– Aerosol Optical Thickness

The Aerosol Optical Thickness (at a wavelength λ) is defined as follows :

$$AOT(\lambda) = \int_{z_0}^{z_{TOA}} b_{ext}(\lambda, z) dz \quad (3.13)$$

where z_0 and z_{TOA} are respectively the altitude at ground level and at the top of atmosphere.

In the optical module, a cut-off radius of $R_{max} = 0.6 \mu m$ is used (in the b_{ext} expression, see equation 3.12) to calculate AOT_{fine} , which allows direct comparisons with

AOT_{fine} retrieved by AERONET.

The spectral dependence of the aerosol optical thickness is given by the Angström exponent.

For measurements of AOT(λ_1) and AOT(λ_2) taken at two wavelengths λ_1 and λ_2 respectively, the Angström exponent $\alpha(\lambda_1 - \lambda_2)$ is given by :

$$\alpha(\lambda_1 - \lambda_2) = - \left[\frac{\log(AOT(\lambda_1)/AOT(\lambda_2))}{\log(\lambda_1/\lambda_2)} \right] \quad (3.14)$$

Coarse particles (such as mineral dust) are associated with *alpha*(440-870 nm) values less than 1 and vice versa for fine aerosols (*Dubovik et al., 2002*).

– Single Scattering Albedo

The Single Scattering Albedo is calculated as the ratio between the scattering and the extinction (scattering + absorption) coefficient.

To make comparisons with AERONET observations, a column-averaged SSA is modeled as follows :

$$SSA(\lambda) = \sum_{k=1}^{k=8} SSA_k \times \left[\frac{b_{ext,k}}{\sum_{k=1}^{k=8} b_{ext,k}} \right] \quad (3.15)$$

where SSA_k and $b_{ext,k}$ are respectively the simulated single scattering albedo and extinction coefficient of the CHIMERE vertical layer k.

– Asymmetry parameter

The asymmetry parameter g is defined as the cosine-weighted average of the phase function, where the phase function is the probability of radiation being scattered in a given direction. g vary from -1 for a complete backward scattering to 1 for a complete forward scattering. Values of g are generally comprised between 0 and 1 for aerosols. As for the SSA, we have calculated a column-averaged asymmetry parameter to make direct comparisons with g values retrieved by AERONET :

$$g = \sum_{k=1}^{k=8} g_k \times \left[\frac{b_{sca,k}}{\sum_{k=1}^{k=8} b_{sca,k}} \right] \quad (3.16)$$

where g_k and $b_{sca,k}$ are respectively the modeled asymmetry parameter and the scattering coefficient of the layer k.

Instrumental data

AERONET retrievals

AERONET stations provide measurements of a large number of parameters characterizing aerosol population such as column volume size distribution and optical properties at four wavelengths (440 nm, 675 nm, 870 nm and 1020 nm).

AOT is retrieved for the total aerosol population (AOT_{tot}) and for both the fine (AOT_{fine})

and coarse (AOT_{coarse}) mode. The cut-off radius of $0.6 \mu\text{m}$ is used as a separation point between fine and coarse aerosols.

The uncertainty in AOT_{tot} , AOT_{fine} and AOT_{coarse} measurements are respectively ± 0.01 , ± 0.02 and ± 0.015 , for $\lambda \geq 440 \text{ nm}$ (Holben *et al.*, 2001; Dubovik, 2010). As the uncertainty of ± 0.015 is in the same order of magnitude than AERONET AOT_{coarse} values usually observed over Europe during the year 2003, we do not use this AERONET inversion in our study.

The AERONET provides also the column averaged single scattering albedo. The associated uncertainty, at the four wavelengths, is ± 0.03 when $AOT(440 \text{ nm})$ is above 0.2 and ± 0.07 otherwise (Dubovik *et al.*, 2000).

Based on these considerations, we estimate in our study a mean AERONET SSA associated to an average uncertainty ($\overline{SSA}(\lambda) \pm \Delta(SSA(\lambda))$) as follows :

$$\overline{SSA}(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} SSA_i(\lambda) \quad (3.17)$$

$$\Delta(SSA(\lambda)) = \frac{(n1 \times 0.03) + (n2 \times 0.07)}{N} \quad N = n1 + n2 \quad (3.18)$$

where $n1$ and $n2$ are the numbers of AERONET SSA data on the observational sites corresponding to AERONET $AOT(440 \text{ nm})$ respectively above and less or equal to 0.2. The AERONET asymmetry parameter data product is retrieved with a $\pm 5 \%$ uncertainty (at the four wavelengths) (Dubovik and King, 2000).

For the year 2003, level 2.0 and 1.5 (when level 2.0 was not available) AERONET data from 13 European sites located as well close to as far from aerosol sources are considered (Figure 3.3).

MODIS aerosol optical thickness products

To obtain larger spatial information on AOT, aerosol measurements by MODIS sensor are used in this work.

MODIS is a spectroradiometer taken on board of the TERRA and AQUA platforms. The operational algorithm derives aerosol optical thickness at 550 nm at 10 km resolution with a local overpass time around 11 :00 a.m. over Europe. A cloud mask is used to determine cloud cover above the area of measurement. The MODIS cloud mask algorithm classifies pixels as either confident clear, probably clear, probably cloudy or cloudy. This pixel categorization is the result of tests applied to 20 of the 36 MODIS spectral bands to identify the presence of clouds (including cirrus) in the instrument field-of-view (King *et al.*, 2003). The complete description of MODIS remote sensing of aerosol properties over land is described by Kaufman *et al.* (1997). In this study, we use collection C005 AOT data (cloud free) at 550 nm from the MODIS AQUA sensor. Uncertainty above continents is given by $0.05 + 0.2 \times AOT$ (Kaufman *et al.*, 1997).

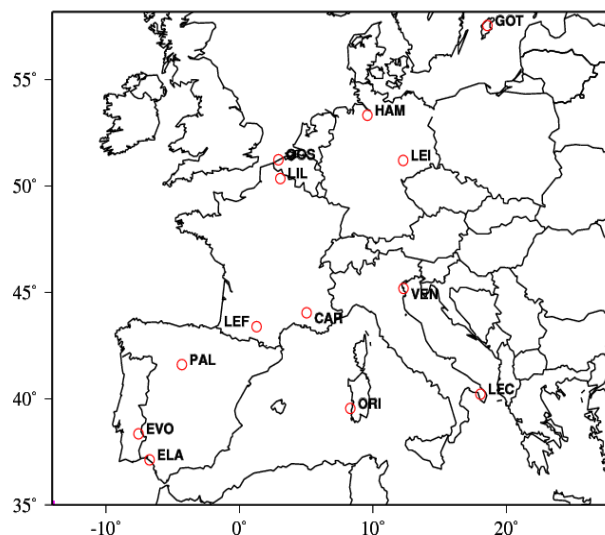


FIG. 3.3 – Location of the 13 AERONET stations (red circles) used in this study. ELA : El Arenosillo (-6.73° E, 37.11° N), OOS : Oostende (2.93° E, 51.23° N), LEF : Le Fauga (1.29° E, 43.38° N), HAM : Hamburg (9.58° E, 53.34° N), EVO : Evora (-7.54° E, 38.34° N), PAL : Palencia (-4.30° E, 41.59° N), ORI : IMC Oristano (8.30° E, 39.54° N), LEC : Lecce University (18.06° E, 40.20° N), VEN : Venise (12.30° E, 45.18° N), CAR : Carpentras (5.03° E, 44.04° N), LIL : Lille (3.08° E, 50.36° N), GOT : Gotland (18.57° E, 57.55° N), LEI : IFT Leipzig (12.26° E, 51.21° N).

Results and discussion

First, we evaluate the aerosol chemical module for the year 2003 on a seasonal basis using daily mean data of EMEP and AirBase observational sites. Then, a general evaluation of CHIMERE performances in simulating AOT, SSA and g using AERONET and satellite inversions is discussed. Finally, the aerosol module is evaluated for a typical episode of ammonium nitrate occurring on 27 March 2003 over northern France, Benelux and western Germany.

PM observations versus modeling results

We present here an evaluation of the PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations and also an evaluation of the main particulate species simulated by CHIMERE such as nitrate, sulfate and ammonium.

11 AirBase (for PM₁₀ and PM_{2.5} comparisons) and 11 EMEP (for H₂SO₄, HNO₃ and NH₄ comparisons) background stations, listed in Table 3.3, were selected to evaluate the aerosol chemical module over various European countries.

As air quality model performances evaluation over Europe is usually performed on a seasonal basis (*Bessagnet et al., 2004; Honoré et al., 2008*), hereafter, comparisons are made for 4 seasonal periods : winter (DJF) corresponding to December-February, spring (MAM) corresponding to March-May, summer (JJA) corresponding to June-August and fall (SON) corresponding to September-November. Moreover, as comparisons between simulations and observations present low differences between each selected sites for a given

season, statistical indicators used in this study (defined in Table 3.4) are calculated on a spatial-averaged basis over all the observational sites.

Station	Latitude($^{\circ}$ N)	Longitude($^{\circ}$ E)	Country
NL09(EP ^{*,1})	53.20	6.17	The Netherlands
NL10(EP)	51.32	5.51	The Netherlands
DERP017(AB ^{*,2})	49.27	7.83	Germany
DEUB002(AB)	49.76	7.05	Germany
DEUB005(AB)	52.80	10.76	Germany
FR10014(AB)	50.98	2.14	France
FR35006(AB)	45.26	1.76	France
ES08(EP)	43.26	-4.51	Spain
ES10(EP)	42.19	-3.19	Spain
ES0013R(AB)	41.24	-5.90	Spain
ES0016R(AB)	42.64	-7.71	Spain
ES1599A(AB)	43.25	-2.16	Spain
ES1614A(AB)	40.38	-4.20	Spain
GB0036R(AB)	51.57	-1.33	United Kingdom
HU02(EP)	46.58	19.35	Hungary
IT01(EP)	42.03	12.38	Italy
PL02(EP)	51.49	21.59	Poland
PL04(EP)	54.45	17.32	Poland
SE0011R(AB)	56.03	13.15	Sweden
SK05(EP)	49.22	19.41	Slovakia
SK06(EP)	49.03	22.16	Slovakia
SK07(EP)	47.58	17.52	Slovakia

TAB. 3.3 – List of EMEP and AirBase stations. ^{*,1} EP : EMEP station; ^{*,2} AB : AirBase station.

Results for nitrate, sulfate and ammonium surface concentrations for the four seasons of the year 2003 are presented in Table 3.4.

	nitrate				ammonium				sulfate			
	DJF	MAM	JJA	SON	DJF	MAM	JJA	SON	DJF	MAM	JJA	SON
Obs. ($\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$)	3.72	3.83	2.06	2.77	2.58	2.31	1.54	1.77	4.00	4.16	4.23	3.03
Mod. ($\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$)	6.98	6.17	0.48	4.84	3.96	3.66	1.52	3.28	3.90	4.21	4.09	3.71
Corr.	0.54	0.72	0.46	0.66	0.49	0.66	0.57	0.69	0.60	0.56	0.38	0.56
NMB(%)	88	61	-77	75	53	58	-2	85	-3	1	-3	22
Ndata	760	808	829	834	421	426	442	448	913	884	947	936

TAB. 3.4 – Statistical comparisons of modeled and observed nitrate, sulfate and ammonium daily mean surface concentrations for the four seasons of the year 2003. Obs. and Mod. are respectively the mean observed and modeled concentration value averaged over the 11 EMEP sites and NMB and Corr. are respectively the normalized mean bias (%) and the spatio-temporal correlation.

$$Obs. = \bar{O} = 1/Ndata \sum_i^{sites} \sum_j^{days} O_{i,j} \quad (3.19)$$

$$Mod. = \bar{P} = 1/Ndata \sum_i^{sites} \sum_j^{days} P_{i,j} \quad (3.20)$$

$$NMB(\%) = 100/Ndata \sum_i \sum_j^{sites\ days} (P_{i,j} - O_{i,j}) / \sum_i \sum_j^{sites\ days} O_{i,j} \quad (3.21)$$

$$Corr = \frac{\sum_i^{sites} \sum_j^{days} (O_{i,j} - \bar{O}) \times (P_{i,j} - \bar{P})}{\sqrt{\sum_i^{sites} \sum_j^{days} (O_{i,j} - \bar{O})^2} \times \sqrt{\sum_i^{sites} \sum_j^{days} (P_{i,j} - \bar{P})^2}} \quad (3.22)$$

where $O_{i,j}$ and $P_{i,j}$ are respectively the observation and the model prediction at the site i for the given day j . $Ndata$ is the total number of samples.

Comparisons for the three species display spatio-temporal correlations in the range 0.38–0.72 in accordance with current air quality models performances (*Stern et al., 2008*). The CHIMERE model tends to overestimate nitrate and ammonium concentrations in winter, spring and fall with normalized mean bias (NMB) in the range 53–88 % (cf Table 3.4).

The artifacts in the measurements methods due to the volatilization of ammonium nitrate from filters during the conditioning procedure at 50°C could partly explain the model overestimation during these seasons (*Favez et al., 2007*).

In summer, results for ammonium are quite good with small biases (NMB = -2 %) whereas modeled nitrate concentrations are underestimated (NMB = -77 %). The non-negligible summer formation of nitrate by reaction of nitric acid on sea salt and soil dust (*Lee et al., 2008*) that is not implemented in CHIMERE could partly explain this model bias.

Performances of CHIMERE on sulfate are good with small biases ($-3\% \leq NMB \leq 22\%$) (cf Table 3.4) for the four seasons. These results are encouraging since sulfur aqueous chemistry is difficult to simulate.

Table 3.5 displays statistical comparisons of modeled and observed PM2.5 and PM10 surface concentrations spatial-averaged over 11 Airbase sites (cf Table 3.3) for the four seasons of the year 2003.

	PM2.5				PM10			
	DJF	MAM	JJA	SON	DJF	MAM	JJA	SON
Obs. ($\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$)	12.2	13.6	12.9	10.2	17.5	21.6	23.3	18.1
Mod. ($\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$)	14.2	16.9	14.2	15.0	14.9	18.7	18.4	16.4
Corr.	0.81	0.69	0.70	0.73	0.71	0.61	0.63	0.51
NMB(%)	16	25	10	46	-15	-13	-21	-10
Ndata	581	595	548	575	924	948	918	916

TAB. 3.5 – Statistical comparisons of modeled and observed PM2.5 and PM10 surface concentrations for the four seasons of the year 2003. Obs., Mod. Corr. and NMB are calculated with equations 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 where sites represent the 11 AirBase sites.

For PM2.5 and PM10, the spatio-temporal correlation coefficients are fairly good with values in the range 0.51-0.81.

In fall, winter and spring, the overestimation of PM2.5 (NMB = 16–46 %) are mainly caused by the overestimation of the inorganic fraction (especially nitrate and ammonium) principally found in the accumulation mode during these seasons.

During summer, observed PM_{2.5} surface concentrations are rather well estimated by CHIMERE with small positive biases (NMB = 10 %).

Concerning PM₁₀ surface concentrations, results give the small negative biases for the four seasons ($-21\% \leq \text{NMB} \leq -10\%$, cf Table 3.5) in accordance with current chemistry transport model performances (*Honoré et al., 2008*).

Error compensations between aerosol chemical components are certainly responsible for a part of these good results (*Seigneur, 2001*). Indeed, the lack of resuspended coarse particles and mineral dust in the CHIMERE model could in partly be offset by the overestimated PM_{2.5} concentrations over the year 2003.

General evaluation of the CHIMERE optical module

To evaluate uncertainties on modeled aerosol optical properties, two sensitivity tests have been performed.

The first one concerns the value of the complex refractive index of black carbon, which is the main absorbing aerosol species. Simulations have been performed by using the BC refractive index values of $1.75 - i0.44$ (*Hess et al., 1998*) and $1.95 - i0.66$ (*Bergström, 1972*). Estimates of simulated optical properties are then compared with those obtained with the reference value of $1.87 - i0.569$ (*Marley et al., 2001*) used thereafter in our simulations.

Moreover, in the absence of extensive validation of BC mass concentrations simulated by CHIMERE, we evaluated, in a second approach, the impact of an increase/decrease of 20 % of simulated BC mass concentration on modeled optical properties.

These two types of sensitivity tests indicate, for the three aerosol mixings, small discrepancies equal to :

± 0.005 on modeled AOT_{tot} and AOT_{fine}

± 0.001 on simulated asymmetry parameter

Concerning the modeled single scattering albedo, discrepancies are larger and equal to ± 0.03 for the external and core-shell mixing and ± 0.04 for the internally homogeneous one.

• Aerosol Optical Thickness

Figure 3.4 shows the seasonal mean values of the observed and simulated AOT (at 440 nm) for the total and fine aerosol size distribution averaged over the 13 AERONET sites. Uncertainties are indicated with error bars. Tables 3.6 and 3.7 present corresponding error statistics (In spring, statistics are calculated on a monthly average basis for March, April and May 2003).

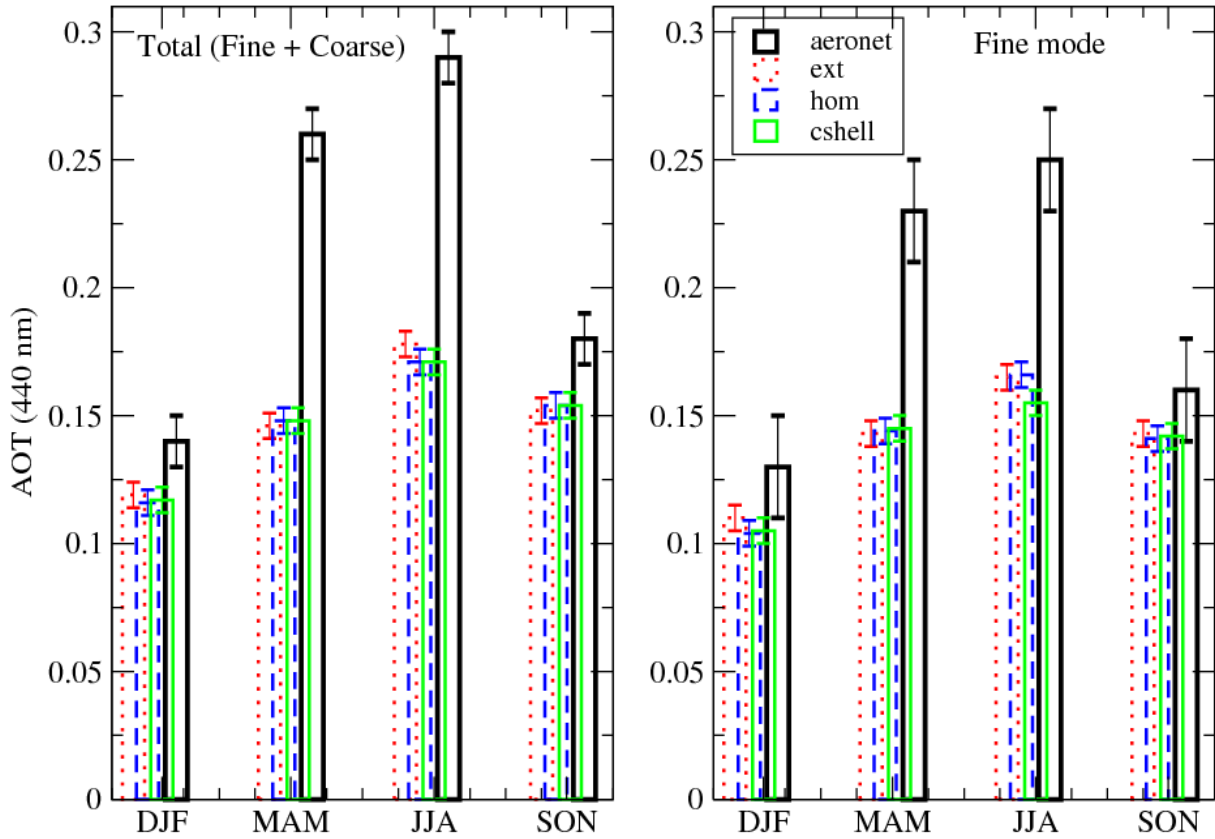


FIG. 3.4 – Seasonal mean over the year 2003 of AOT_{tot} and AOT_{fine} at 440 nm spatial-averaged over 13 AERONET sites for an aerosol external mixing (ext), internally homogeneous mixing (hom), core-shell mixing (cshell), along with corresponding AERONET observed values. The error bars represent the uncertainty range of observations (± 0.01 for AOT_{tot} and ± 0.02 for AOT_{fine} , see (Holben et al., 2001; Dubovik, 2010)) and simulations (± 0.005 for AOT_{tot} and AOT_{fine} for the three mixings).

In Figure 3.4, we can see that differences on modeled AOT values between the three aerosol mixings are small (with discrepancies less than 10 %), which is coherent with previous studies showing low impact of the aerosol mixing on modeled extinction (Fassi-Fihri et al., 1997; Tombette et al., 2008).

A clear seasonal cycle is observed and is rather well reproduced by CHIMERE although simulations indicate a much weaker seasonal variation. AERONET AOT values are the lowest during winter ($AOT_{tot} = 0.14 \pm 0.01$) and the highest during summer 2003 ($AOT_{tot} = 0.29 \pm 0.01$), characterized by stable atmospheric conditions over Europe favorable to the accumulation of particulate pollution (Vautard et al., 2007).

The model seems to well reproduce the variability of observations in both space and time with spatio-temporal correlation in the range 0.50–0.74.

In winter and fall, modeled AOT_{tot} and AOT_{fine} (for aerosol radius $\leq 0.6 \mu\text{m}$) values agree well with AERONET observations with small negative biases ($-21 \% \leq \text{NMB} \leq -16 \%$, cf Tables 3.6, 3.7), which could indicate a rather good estimation of vertically integrated particles loading in spite of overestimated PM_{2.5} surface concentrations during these seasons.

In early spring (March 2003), AERONET AOT_{tot} and AOT_{fine} are rather well estima-

ted by CHIMERE ($-23\% \leq \text{NMB} \leq -21\%$, cf Tables **3.6**, **3.7**) for particulate pollution dominated by secondary inorganic aerosols.

In that sense, an ammonium nitrate episode that occurred over northern France and western Germany during March 2003 will be further investigated in the next section.

In late spring (April-May 2003) and summer, large discrepancies between AERONET and CHIMERE AOT_{tot} and AOT_{fine} ($-56\% \leq \text{NMB} \leq -43\%$, cf Tables **3.6**, **3.7**) could be related to uncertainties in accurately modeling secondary aerosol species.

	AOT_{tot}					
	DJF	Mar.	Apr.	May	JJA	SON
Obs.	0.14 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.18 ± 0.01
Ext	0.119 ± 0.005	0.199 ± 0.005	0.127 ± 0.005	0.112 ± 0.005	0.178 ± 0.005	0.152 ± 0.005
NMB(%)	-17	-23	-56	-53	-48	-21
Corr.	0.67	0.63	0.74	0.63	0.65	0.55
Hom	0.116 ± 0.005	0.206 ± 0.005	0.130 ± 0.005	0.109 ± 0.005	0.171 ± 0.005	0.154 ± 0.005
NMB(%)	-20	-21	-55	-54	-54	-18
Corr.	0.62	0.60	0.73	0.53	0.62	0.51
Cshell	0.117 ± 0.005	0.206 ± 0.005	0.130 ± 0.005	0.109 ± 0.005	0.171 ± 0.005	0.154 ± 0.005
NMB(%)	-17	-21	-55	-54	-53	-18
Corr.	0.62	0.59	0.73	0.53	0.62	0.50
Ndata	435	320	310	257	1506	832

TAB. 3.6 – Statistical comparisons of observed and simulated AOT_{tot} at 440 nm, for the four seasons of the year 2003. In spring, statistics are calculated on a monthly average basis for March (Mar.), April (Apr.) and May (May). Ext, Hom and Cshell are the simulated mean aerosol optical thickness for, respectively, the external, internally homogeneous and core-shell aerosol mixing. Obs., ext, hom, cshell, Corr. and NMB are calculated with equations 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 where sites represent the 13 AERONET stations.

	AOT_{fine}					
	DJF	Mar.	Apr.	May	JJA	SON
Obs.	0.13 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.16 ± 0.02
Ext	0.110 ± 0.005	0.197 ± 0.005	0.123 ± 0.005	0.110 ± 0.005	0.165 ± 0.005	0.143 ± 0.005
NMB(%)	-16	-23	-51	-44	-45	-18
Corr.	0.67	0.67	0.73	0.57	0.59	0.63
Hom	0.104 ± 0.005	0.202 ± 0.005	0.126 ± 0.005	0.105 ± 0.005	0.166 ± 0.005	0.141 ± 0.005
NMB(%)	-20	-21	-50	-46	-43	-19
Corr.	0.65	0.64	0.72	0.52	0.59	0.58
Cshell	0.105 ± 0.005	0.202 ± 0.005	0.127 ± 0.005	0.106 ± 0.005	0.155 ± 0.005	0.142 ± 0.005
NMB(%)	-19	-21	-49	-46	-49	-18
Corr.	0.62	0.63	0.72	0.52	0.59	0.57
Ndata	665	488	564	662	3099	1550

TAB. 3.7 – The same as Table 3.6 but for AOT_{fine} .

• Single Scattering Albedo and Asymmetry Parameter

Studying single scattering albedo and asymmetry parameter is of particular interest when evaluating an aerosol model as they strongly depend on particle size, chemical composition and degree of mixing.

As shown by Chubarova (2009), SSA and g do not present a seasonal variation over Europe as pollution is mainly dominated by fine urban/industrial and biomass burning aerosols over the year. Hence, hereafter comparisons between model and observations are made on an annual average basis.

Figure 3.5 shows the wavelength dependence of the annual mean SSA (a) and g (b) simulated by CHIMERE for the three aerosol mixings along with AERONET inversions spatial-averaged over the 13 observational sites for the year 2003. Corresponding uncertainties are also indicated.

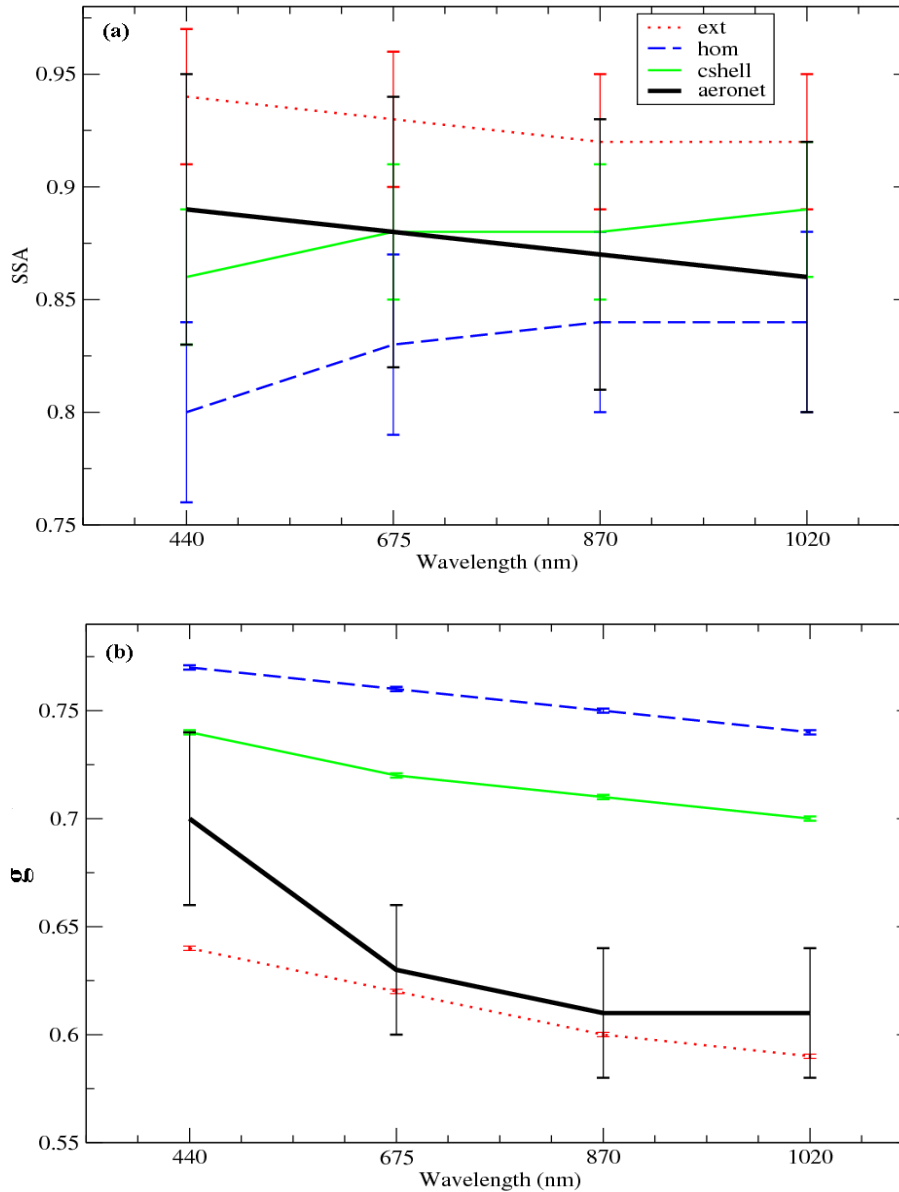


FIG. 3.5 – Wavelength dependence of the annual mean SSA (a) and g (b) simulated by CHIMERE for the three aerosol mixings along with AERONET observations spatial-averaged over the 13 observational sites for the year 2003. The error bars represent the uncertainty range of : (a) observed (± 0.06 , calculated using equation 3.8) and simulated (± 0.03 for the external and core-shell mixing and ± 0.04 for the internally homogeneous one) SSA. (b) : observed ($\pm 5\%$, (see Dubovik and King, 2000)) and simulated (± 0.001 for the three mixings) g .

The annual mean observed SSA value (at 440 nm) averaged over the domain is 0.89 ± 0.06 corresponding to moderate absorbing aerosol (Figure 3.5a) and is close to the annual mean AERONET value of 0.93 observed over Europe in 2001 by Tombette *et al.* (2008).

AERONET SSA shows a low sensitivity to wavelengths with a slight decrease from 0.89 ± 0.06 at 440 nm to 0.86 ± 0.06 at 1020 nm, which is consistent with results obtained for urban/industrial pollution in previous studies (*Alados-Arboledas et al., 2008; Yu et al., 2009*). Modeled SSA is fairly constant with increasing wavelength for the three aerosol mixings (Figure 3.5a).

At the opposite, it is very sensitive to the treatment of particles mixing. Indeed, the core-shell SSA exhibits close match at the annual mean ($0.86\text{--}0.89 \pm 0.03$) with AERONET measured values ($0.86\text{--}0.89 \pm 0.06$) compared to externally ($0.92\text{--}0.94 \pm 0.03$) and internally homogeneous ($0.80\text{--}0.84 \pm 0.04$) mixing, as shown in previous works by *Péré et al. (2009b)*.

Results for the asymmetry parameter are displayed in Figure 3.5b.

Values for the external treatment ($0.592 \pm 0.001 \leq g \leq 0.641 \pm 0.001$) are lower than those obtained for the internally homogeneous ($0.740 \pm 0.001 \leq g \leq 0.771 \pm 0.001$) and core-shell ($0.700 \pm 0.001 \leq g \leq 0.739 \pm 0.001$) suggesting a slightly larger proportion of modeled fine aerosols in the external treatment in the absence of coagulation between particles.

Differences of values between the two internal mixing states are due to changes in the modeled complex refractive indexes (as the simulated aerosol size distribution is the same for both the two internal mixings).

The AERONET values vary from 0.70 ± 0.04 at 440nm to 0.61 ± 0.03 at 1020 nm with a noteworthy decrease in the wavelength range 440-675 nm (from 0.70 ± 0.04 to 0.63 ± 0.03) and small variation in the range 675-1020nm ($0.61 \pm 0.03 \leq g \leq 0.63 \pm 0.03$). Such a behavior has already been observed over Spain by *Lyamani et al. (2004, 2006)* and is characteristic of fine urban-industrial and biomass burning aerosols (*Dubovik et al., 2002; Lyamani et al., 2006*).

Simulated g presents a less pronounced spectral dependence for the three aerosol mixings. However, discrepancies between observations and simulations (for the three mixings) remain small at the four wavelengths with up to 10–15 % differences.

Therefore, the hypothesis of an aerosol considered as a homogeneous sphere seems being here a rather good approximation to compute the asymmetry parameter of fine urban/industrial and biomass burning particles.

27 March 2003 : Episode of ammonium nitrate

In winter and spring, Western Europe can be affected by ammonium nitrate episodes when nitric acid is neutralized by ammonia (mainly of agricultural origin, (*Reis et al., 2009*)) to form ammonium nitrate in the particulate phase (*Stern et al., 2008*). To illustrate this situation, the case of 27 March 2003 is selected.

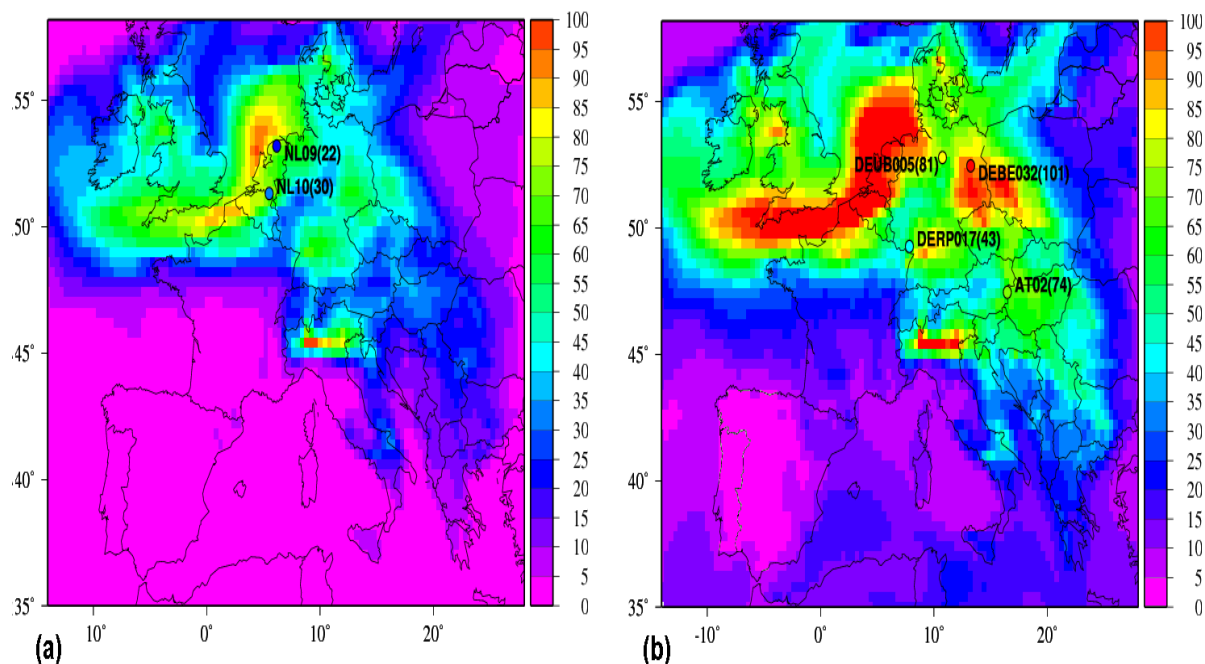


FIG. 3.6 – Predicted daily mean ground concentrations of (a) ammonium nitrate and (b) PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) on 27 March 2003 with corresponding mean observed values (circles).

Observed concentrations of ammonium nitrate for this day are in the range 22–30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ over the Netherlands (cf Figure 3.6a), which is about twice higher than normally observed at this time over this region (Zee *et al.*, 1998).

Model results show concentrations in the range 40–60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ over northern France, Benelux and a large part of Germany. Such levels are overestimated over the Netherlands by a factor of 2–2.5 as compared to EMEP measurements.

However, PM10 concentrations are fairly well reproduced with $\pm 20\%$ differences compared to AirBase observations (Figure 3.6b). This could be partly due to error compensations between aerosol chemical components (Seigneur, 2001).

The optical signature of the aerosol plume is very pronounced with simulated AOT_{tot} at 440 nm (core-shell mixing) in the range 0.5–1 in rather good agreements with AERONET (Figure 3.7a) and MODIS (Figure 3.7b) observations. Moreover, AOT over the AERONET sites of Venice and Oristano are fairly well estimated by CHIMERE, while observed values over the sites of Carpentras and Lecce are clearly underestimated by the model.

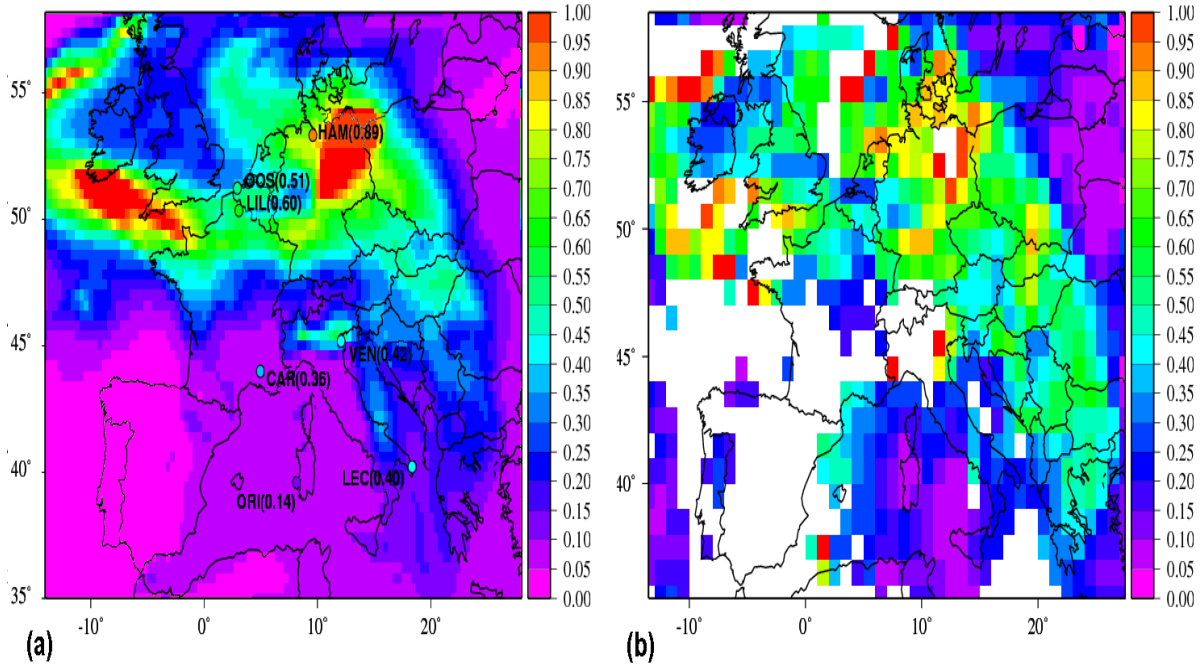


FIG. 3.7 – (a) Daily mean simulated AOT_{tot} at 440 nm (core-shell mixing) on 27 March 2003 with corresponding observed values at the AERONET sites (if available) (circles). (b) AOT at 550 nm retrieved by the MODIS sensor.

The spectral variation of the observed AOT, spatial-averaged over the three AERONET sites located inside the aerosol plume (Lille, Oostende and Hamburg), is marked with a decrease from 0.68 ± 0.01 at 440 nm to 0.22 ± 0.01 at 1020 nm (Figure 3.8a). Such a behavior is mainly due to the fine aerosol mode (Figure 3.8b), which is well reproduced by the model for the three aerosol mixings. This indicates that CHIMERE is able to well reproduce the fine mode volume size distribution (Figure 3.8c), with a simulated accumulation mode for the internal aerosol mixing (internally homogeneous and core-shell) in the range $\simeq 0.07$ - $0.2 \mu\text{m}$ fitting fairly well with AERONET retrievals (observed accumulation mode for radius about 0.1 - $0.2 \mu\text{m}$) (cf Figure 3.8c). However, the external aerosol mixing displays a much broader accumulation mode with a higher volume concentration of very fine particles (for radius in the range 0.03 - $0.06 \mu\text{m}$). The modeled fine mode volume concentration (for the internal and external treatments) is much lower than the observed one, which leads to slightly underestimated values of AOT_{fine} for the three aerosol mixings.

In parallel, underestimated emissions of primary wind blown particles in CHIMERE lead to an almost nonexistent modeled coarse mode volume concentration (radius $\simeq 1$ - $3 \mu\text{m}$) as compared to AERONET retrievals (observed coarse mode for radius $\simeq 3$ - $7 \mu\text{m}$). This induces a higher modeled Angström exponent value ($\alpha_{model}(440\text{-}870 \text{ nm}) = 1.60$ (internally homogeneous and core-shell mixing) and 1.61 (external mixing)) compared to the AERONET one ($\alpha_{aeronet}(440\text{-}870 \text{ nm}) = 1.22$) (cf Figure 3.8c).

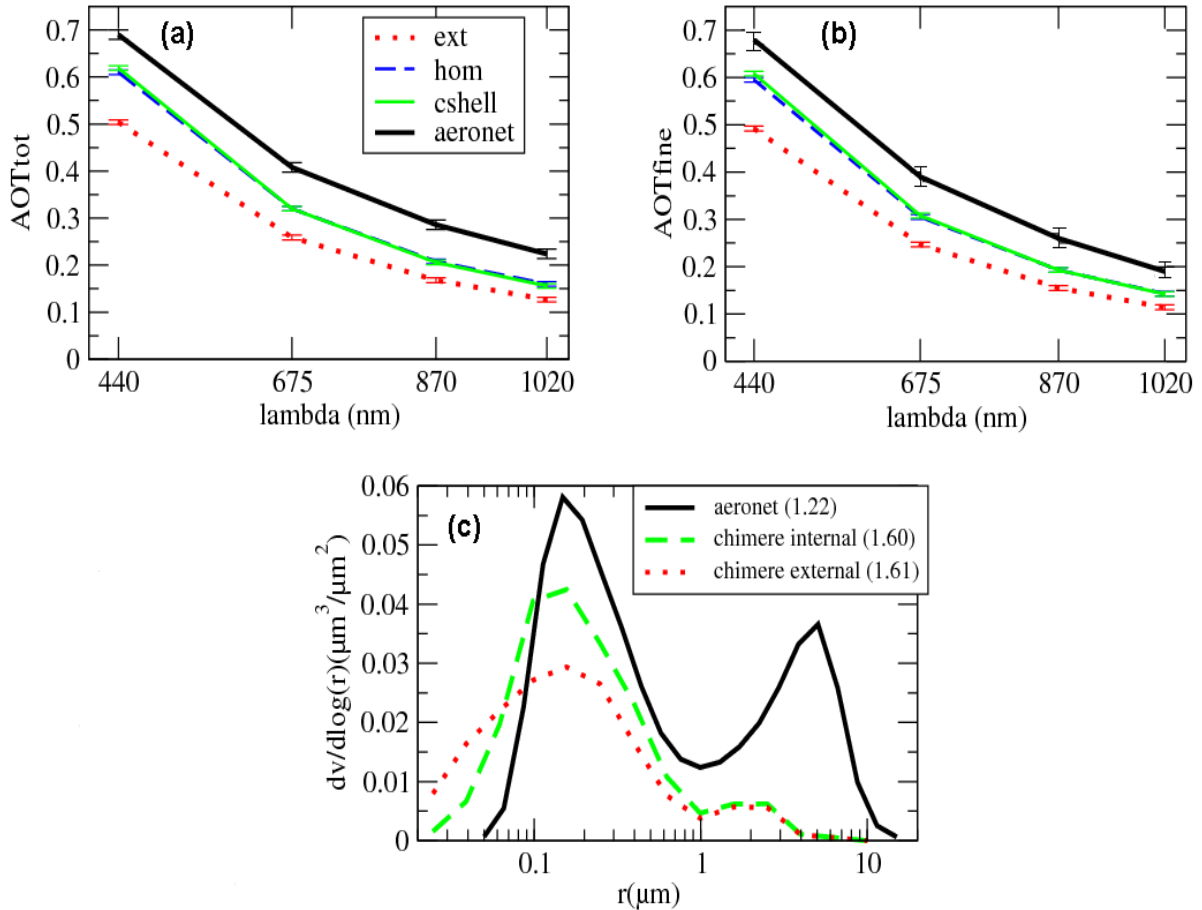


FIG. 3.8 – Wavelength dependence of the daily mean (a) AOT_{tot} and (b) AOT_{fine} on 27 March 2003, simulated by CHIMERE for the three aerosol mixings with corresponding AERONET observations spatial-averaged over the site of Lille, Oostende and Hamburg. (c) Daily average column volume size distribution modeled by CHIMERE for the internal (internally homogeneous and core-shell) and external aerosol treatments and retrieved by AERONET with corresponding daily mean values of the Angström exponent.

The low absorbing properties of the aerosol plume dominated by ammonium nitrate are observed with a mean high AERONET SSA (at 440 nm), spatial-averaged over the three stations of Lille, Oostende and Hamburg, equal to 0.96 ± 0.04 (Figure 3.9).

This is in agreement with the value of 0.93 ± 0.04 calculated over Southern France for water soluble nitrate particles by Mallet *et al.* (2003).

Figure 3.9 shows that SSA_{ext} ($0.88-0.93 \pm 0.03$) matches better with the observations ($0.95-0.96 \pm 0.03$) for the four wavelengths than SSA_{hom} ($0.77-0.80 \pm 0.04$) and SSA_{cshell} ($0.80-0.83 \pm 0.03$), which is different than results reported previously showing that annual mean SSA_{cshell} (0.86 ± 0.03 at 440 nm) agrees well with observations (0.89 ± 0.04) compared to external (0.94 ± 0.03) and internally homogeneous (0.80 ± 0.04) mixings.

In this case, increase of the particle water uptake by high concentrations of hydrophilic ammonium nitrate aerosols could reinforce the refraction of light from the aerosol shell into the aerosol BC core, resulting in an enhancement of the particle absorption (Moffet and Prather, 2009). This could lead to an underestimation of the observed SSA by the core-shell approach. Fuller *et al.* (1999) also indicate that the core-shell treatment may overestimate aerosol light absorption by less than 15 % in comparison to the random location of soot agglomerates, due to the focusing of electromagnetic energy at the BC

core by lensing (Redemann et al., 2001).

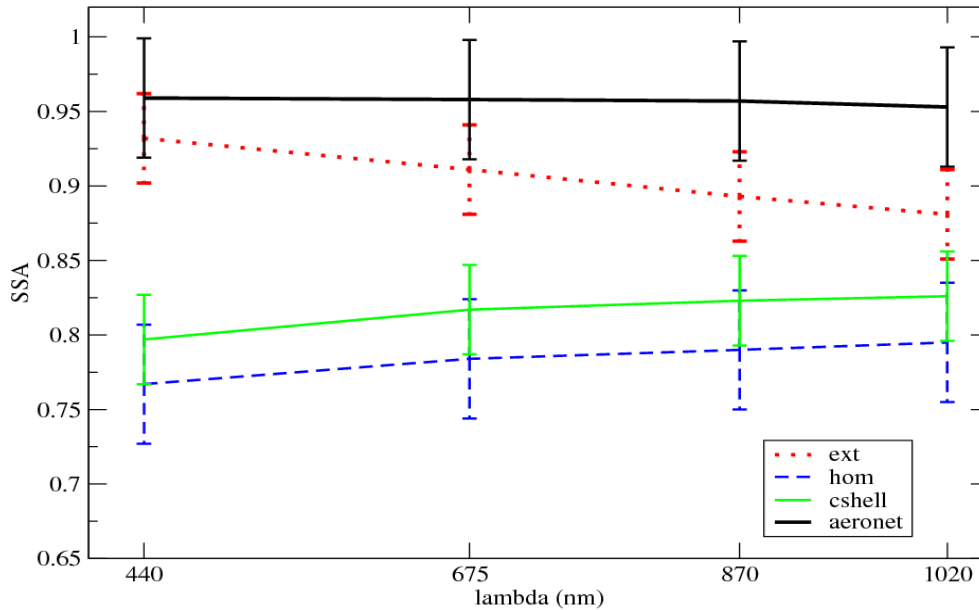


FIG. 3.9 – Wavelength dependence of the daily mean SSA on 27 March 2003 simulated by CHIMERE for the three aerosol mixings along with corresponding AERONET observations spatial-averaged over the site of Lille, Oostende and Hamburg.

Conclusions

The objective of this study was to develop an aerosol optical scheme in the chemistry transport model CHIMERE, allowing to use AERONET and satellite retrievals as a complement to EMEP and Airbase database to evaluate performance of the model. Comparisons between simulations and observations were made over Western Europe for the year 2003 but also for one specific case focused on ammonium nitrate aerosols.

Results of simulations conducted for the year 2003 indicated that the seasonal cycle of modeled AOT (few sensitive to particle mixing) agreed well with AERONET observations (correlations in the range 0.50–0.74). However, modeling results revealed also some biases according to seasons. In fall, winter and early spring, AOT_{tot} and AOT_{fine} AERONET values are well reproduced by the model with small negative biases. Results obtained for a pollution episode of ammonium nitrate (March 2003) revealed that the CHIMERE model rather well estimated AERONET fine mode volume size distribution, leading to good agreements between modeled and observed AOT. In parallel, the overestimation of hydrophilic ammonium nitrate concentrations during this episode led to important discrepancies between AERONET and core-shell SSA, due to the thickness of the aerosol shell.

In late spring and summer, uncertainties in modeling secondary aerosol species could explain the underestimation of AOT during this period.

This study clearly showed the great interest to simulate aerosol optical and microphysical properties directly comparable with AERONET and satellite observations for testing/evaluating air quality modeling exercises. Future works using this optical module will be conducted for investigating other aerosol regimes, such as biomass burning particles.

Furthermore, this new optical scheme will be used to investigate effects of brown carbon particles (including all light absorbing carbonaceous species) on ultraviolet radiations and possible feedbacks on regional photochemistry and ozone production.

3.2.2 Étude complémentaire : Cas du 13–14 juillet 2003

Nous avons mis en évidence précédemment la tendance de CHIMERE à sous-estimer les épaisseurs optiques en aérosols à la fin du printemps et en été. Nous avons alors émis l'hypothèse que cette sous-estimation pouvait être due à des difficultés du modèle à correctement simuler la formation des aérosols secondaires organiques.

Pour illustrer cette hypothèse, nous allons nous intéresser à la période du 13 au 14 juillet 2003 qui fut caractérisée par des températures élevées en Europe de l'ouest (*André et al., 2004*) et notamment en France (Figure 3.10), conditions favorables à d'importantes émissions de COV biogéniques par la végétation, qui par chaîne d'oxydation produisent de nombreux COV secondaires susceptibles de nucléer et/ou condenser pour former des aérosols organiques secondaires.

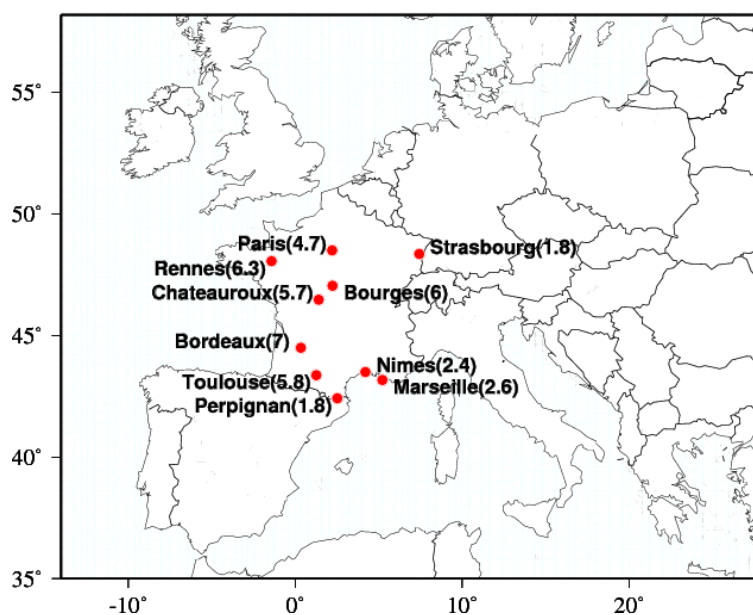


FIG. 3.10 – Anomalies de température à la surface (en Kelvin) pour la période du 13-14 juillet 2003 comparée à la période du 13-14 juillet moyennée entre 1970 et 2007, (Source <http://eca.knmi.nl>).

Concernant la simulation de l'épaisseur optique en aérosols pour cette période, la figure 3.11 nous montre de bons accords entre le modèle et les observations AERONET et MODIS pour différentes zones géographiques caractérisées par des valeurs élevées d'AOT totales (0.5–0.7) :

- Au large des côtes Atlantiques françaises et du Royaume-Uni affectées par un important panache de feux de biomasse remontant du nord de l'Espagne et du Portugal (*Barbosa et al., 2004*).

- Au niveau de la région de Milan et de la vallée du Pô où l'accumulation de la pollution en particules fut favorisée par des conditions anticycloniques persistantes, entraînant la stagnation de la masse d'air polluée (*Vautard et al., 2007*).
- Au sud-est de la Bulgarie, le nord-est de la Grèce et le nord-ouest de la Turquie, bien que les fortes valeurs d'AOT inversées par le capteur MODIS semblent se restreindre au sud de cette zone.

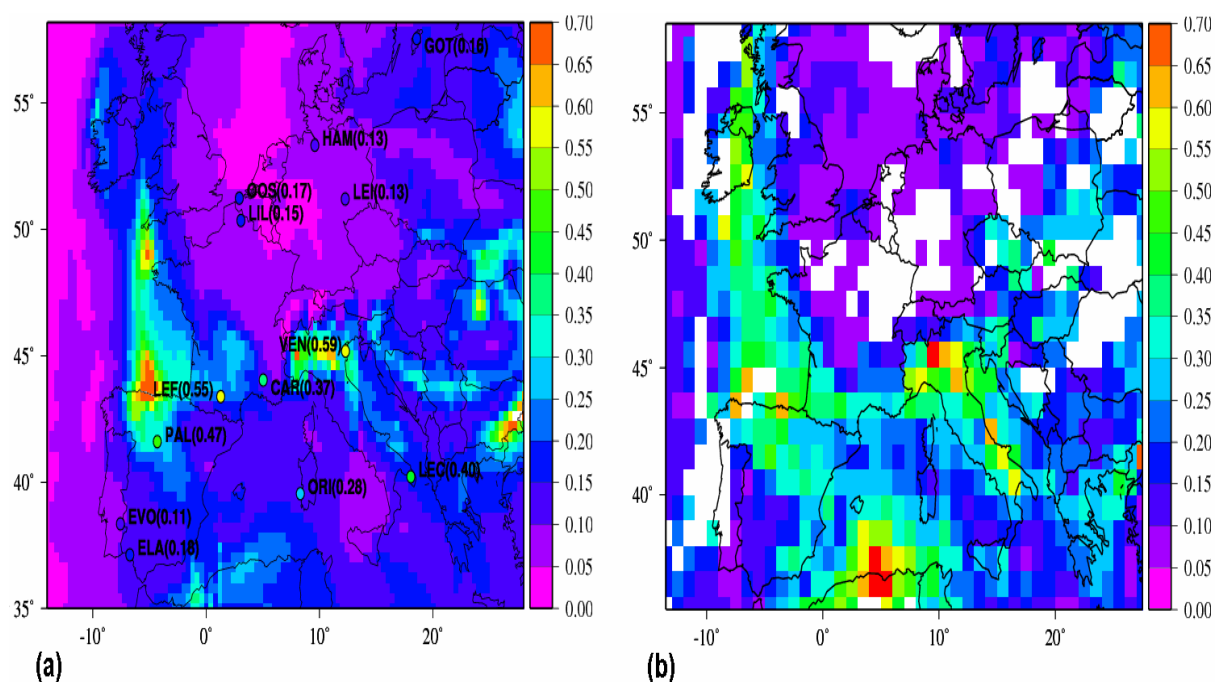


FIG. 3.11 – AOT totale moyennée entre le 13 et le 14 juillet 2003 : (a) simulée par CHIMERE (à 440 nm) (mélange en core-shell) avec les observations aux stations AERONET et (b) inversée par le capteur MODIS (à 550 nm).

A noter également de fortes valeurs d'AOT simulées par CHIMERE au nord de la Roumanie et au sud-ouest de l'Ukraine mais la comparaison avec les mesures AERONET et MODIS s'avère difficile à cause du manque de données disponibles dans cette zone.

Parallèlement à ces bons accords, on peut observer des écarts entre les valeurs MODIS (0.5–0.7) et CHIMERE (0.15–0.4) au nord de l'Afrique car l'utilisation d'une climatologie mensuelle (issue de LMDz-INCA, cf section 3.1.1) aux frontières du modèle pour les particules minérales naturelles ne permet pas de restituer les fortes valeurs observées dans cette zone lors d'épisodes de soulèvement de poussières désertiques.

De plus, nous pouvons voir sur la Figure 3.11b une sous-estimation d'un facteur 2 de l'AOT modélisée dans le sud-est de la France comparée aux valeurs MODIS (0.4–0.6). Les observations AERONET au Fauga pour cette période ($AOT_{tot}(440 \text{ nm}) = 0.55 \pm 0.01$) confirment cette tendance du modèle pour les trois types de mélange ($AOT_{tot}(440 \text{ nm}) = 0.170\text{--}0.187 \pm 0.005$), comme le montre la figure 3.12.

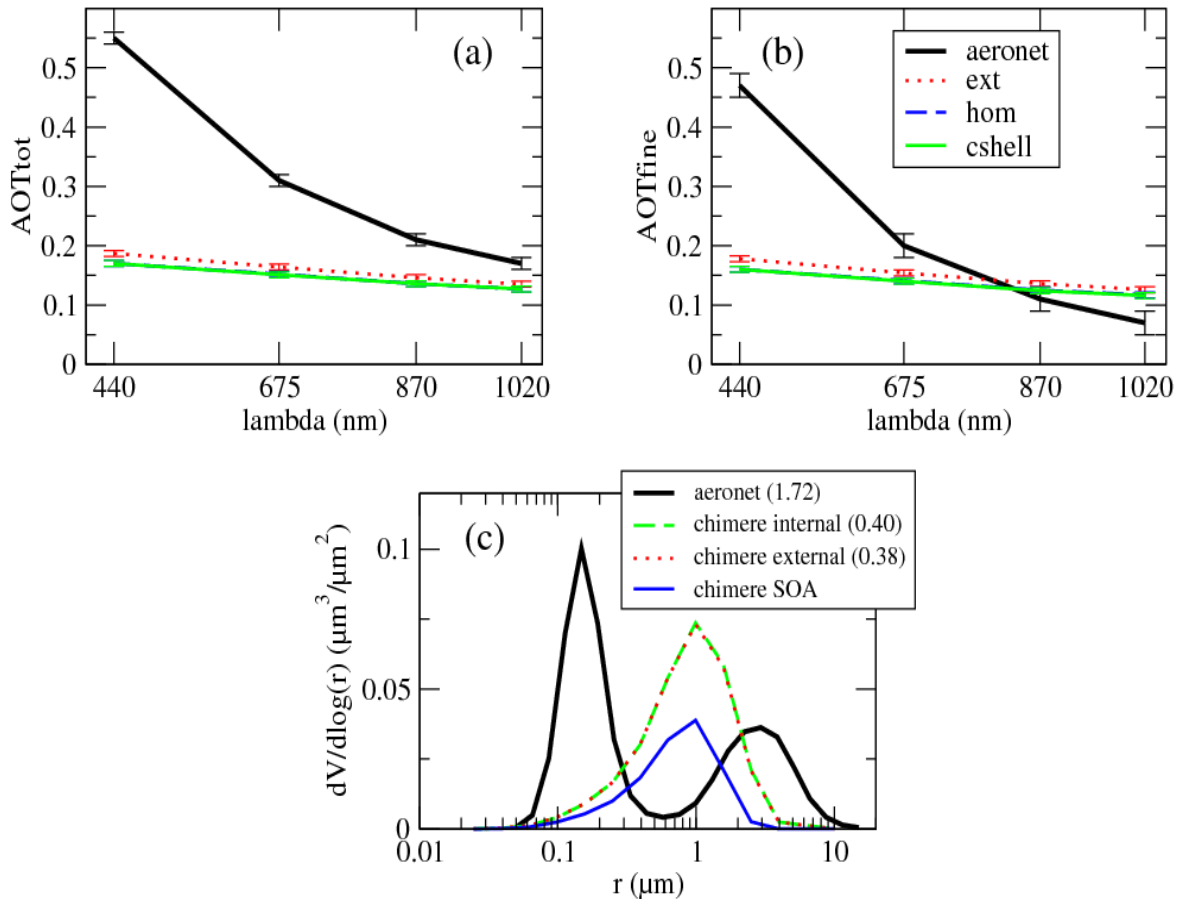


FIG. 3.12 – Dépendance spectrale de l'épaisseur optique (moyennée entre le 13 et 14 juillet 2003) simulée par CHIMERE et issue des mesures AERONET : (a) pour la population totale en aérosols et (b) uniquement pour le mode fin ($r \leq 0.6 \mu\text{m}$). En (c) est représentée la distribution en taille volumique (moyennée sur la colonne atmosphérique) inversée par AERONET et modélisée par CHIMERE pour les mélanges internes (homogène et core-shell) et externe. La courbe bleue montre la contribution du SOA modélisée. Les valeurs correspondantes du coefficient d'Angström sont également indiquées entre parenthèses.

Sur ce graphique, nous pouvons voir que l'épaisseur optique mesurée (qui est due principalement au mode fin d'aérosols) présente une forte dépendance spectrale caractérisée par une importante décroissance entre 440 nm ($\text{AOT}_{\text{AERONET}} = 0.55 \pm 0.01$) et 1020 nm ($\text{AOT}_{\text{AERONET}} = 0.18 \pm 0.01$). Cependant, cette décroissance de l'AOT du visible au proche infrarouge n'est pas reproduite par le modèle pour les trois types de mélange d'aérosols ; une des raisons pourrait être la mauvaise représentation de la distribution en taille des aérosols dans le modèle au cours de cet épisode.

En effet, la figure 3.12c nous montre que la distribution en taille volumique simulée par CHIMERE est dominée par les particules du mode grossier (un seul mode autour de $r \simeq 1\text{--}2 \mu\text{m}$) avec une proportion importante d'aérosols secondaires organiques (en bleu) alors que la distribution en taille mesurée par AERONET est bimodale avec un mode d'accumulation ($r \simeq 0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$) et un mode grossier ($r \geq 1 \mu\text{m}$).

Cette constatation est corroborée par l'analyse du coefficient d'Angström $\alpha(440\text{--}870 \text{ nm})$ présentant des valeurs modélisées faibles (0.38–0.40) caractéristiques des grosses parti-

cules alors que la valeur mesurée (1.72) suggère en effet la prépondérance de particules fines.

Cette prédominance du mode grossier simulé par CHIMERE et qui est associé à des aérosols ayant un pouvoir optique plus faible que les aérosols du mode d'accumulation (cf Figure 2.3) mesurés par AERONET pourrait être une des raisons de la sous estimation de l'épaisseur optique et de sa faible dépendance spectrale.

Il est important de voir ici que cette tendance du modèle à former des particules de taille trop importante concerne à la fois le mélange externe et interne, soulignant ainsi qu'une surestimation du processus de coagulation ne peut pas en être la cause principale. Cet exemple met en lumière toute la difficulté dans le choix de la configuration à adopter pour représenter de manière sectionnelle la distribution en taille des aérosols.

Comme nous l'avons vu précédemment, la configuration du modèle de microphysique utilisée dans CHIMERE est un schéma d'advection de type *eulérien* dans lequel les sections de taille ont des bornes **fixes**. Or, le problème pour les modélisateurs est d'adopter un schéma sans trop de diffusion numérique, c'est à dire un schéma qui conserve au mieux la masse des particules dans chaque section lors des différents processus affectant les aérosols.

Nous avons vu, dans notre cas, que la population d'aérosols modélisée par CHIMERE est dominée par les aérosols organiques secondaires au niveau de la région du Fauga, comme le montre la courbe bleue de la figure 3.12c. Or, la condensation de précurseurs gazeux (COV) amenant à la formation de particules organiques secondaires est complexe à modéliser car elle comporte deux termes qui pourraient expliquer que la taille moyenne des aérosols modélisée par CHIMERE soit ici trop importante :

- Un terme de **grossissement** qui n'agit pas sur la section d'appartenance des particules : la condensation de précurseurs gazeux pourrait avoir lieu directement sur des particules biogéniques de fond de tailles déjà importantes car Le Fauga est un site rural situé à proximité de la forêt des Landes.
- Un terme de **redistribution** qui agit sur la taille des particules en les faisant évoluer de façon à les faire sortir de leur section de taille d'origine. Or, il a été montré que ce terme de redistribution peut entraîner des oscillations et une forte diffusion numérique dans le cas d'un schéma eulérien comme celui utilisé dans CHIMERE (*Tsang and Rao, 1988*).

D'autres approches existantes permettent de limiter la diffusion numérique et sont actuellement en phase de test dans le modèle CHIMERE.

Il y a par exemple l'approche lagrangienne dans laquelle les sections de taille ont des bornes évolutives (*Kim and Seinfeld, 1990*) ou la méthode hybride du "*moving center*" qui maintient fixes les bornes des sections de taille (schéma eulérien) tout en laissant évoluer le diamètre moyen du centre de masse à l'intérieur de la section (schéma lagrangien) (*Jacobson and Turco, 1995*).

Parallèlement à ces incertitudes sur la modélisation de la distribution en taille des aérosols, la sous estimation de l'épaisseur optique par CHIMERE peut également être liée à

la sous estimation de la masse totale des particules et notamment de la masse en aérosols organiques secondaires. Cette sous estimation pourrait avoir deux origines principales :

- (1) Tout d'abord, il est clair que l'ensemble des précurseurs gazeux ne sont pas pris en compte dans le schéma de formation des SOA implémenté dans CHIMERE. Par exemple, certains composés organiques volatils tels que les sesquiterpènes ne sont pas inclus dans l'inventaire d'émission actuellement utilisé (Bessagnet et al., 2009).
- (2) Ensuite, certains processus pouvant être impliqués dans la formation de particules secondaires organiques tels que la nucléation homogène (Hallquist et al., 2009) ou la nucléation hétérogène avec l'acide sulfurique (Fan et al., 2006; Hallquist et al., 2009) ne sont pas encore traités dans le modèle.

Ces événements de nucléation peuvent devenir non négligeables en atmosphère rurale peu polluée, notamment au-dessus de couverts forestiers riches en quantité de gaz condensable d'origine biogénique. Cependant, ces mécanismes sont extrêmement complexes et le champ d'investigation reste encore totalement ouvert notamment sur la nature exacte des espèces chimiques impliquées et sur les schémas théoriques des processus de nucléation à utiliser.

3.2.3 Focus sur l'albédo de simple diffusion durant l'été 2003 (article 2)

Résumé de l'article 2 en français

Le signe du forçage radiatif direct des aérosols (positif ou négatif) ainsi que ses rétroactions associées sont extrêmement sensibles aux propriétés d'absorption de la population de particules. Des erreurs d'estimations importantes peuvent apparaître si l'albédo de simple diffusion est mal contraint dans le code de transfert radiatif même si la charge en particules (épaisseur optique) est correctement simulée par le modèle.

Dans cette problématique, il nous est apparu important de nous concentrer sur la restitution de ce paramètre par notre modèle optique durant l'été 2003 avant d'aborder l'étude de l'impact radiatif direct des aérosols durant l'épisode caniculaire.

Cette étude propose de comparer les simulations d'albédo de simple diffusion aux inversions AERONET de 10 stations réparties en Europe de l'ouest afin de déduire le type de mélange de l'aérosol le plus à même de reproduire les propriétés d'absorption de la population de particules.

Les trois hypothèses (mélange externe, interne homogène et core-shell) sont testées durant l'été 2003 caractérisé par des concentrations importantes en particules de feux de biomasse et en aérosols d'origine urbaine et industrielle. La comparaison avec les mesures AERONET montre que la configuration de type core-shell (noyau d'espèces primaires enrobé d'une pellicule condensée d'espèces secondaires) permet, dans la majorité des cas étudiés, de reproduire de manière satisfaisante ($\overline{SSA_{cshell}}(440 \text{ nm}) = 0.89 \pm 0.03$) l'albédo moyen mesuré par AERONET ($\overline{SSA_{aero}}(440 \text{ nm}) = 0.90 \pm 0.04$) tandis que les mélanges externe et interne homogène aboutissent respectivement à une surestimation ($\overline{SSA_{ext}}(440 \text{ nm}) = 0.94 \pm 0.03$) et à une sous estimation ($\overline{SSA_{hom}}(440 \text{ nm}) = 0.80 \pm 0.04$) des observations.

Article 2 : Evidence of the aerosol core-shell mixing state over Europe during the heat wave of summer 2003 by using CHIMERE simulations and AERONET inversions

Article publié dans la revue **Geophysical Research Letters**, 2009, volume 36, L09807, doi :10.1029/2009GL037334.

J. C. Péré, M. Mallet, B. Bessagnet and V. Pont

Abstract

The aim of this work consists to infer the most probable mixing state of aerosols over the European continent during the heat wave of summer 2003, where large concentrations of biomass burning and anthropogenic aerosols have been observed. The methodology presented here is based on the Single Scattering Albedo (SSA) sensitivity to the mixing state of particles. Three different mixing cases ; external mixing, internal mixing, and core-shell type mixing have been considered. Composite SSA has been computed for this intense pollution event over Europe and are compared with the AErosol RObotic NETwork (AERONET) retrieved SSA values. The most probable mixing state seems to be core-shell mixing, with secondary aerosols coating over primary soot and mineral dust. This work underlines clearly that this specific representation should be used in modeling exercises for simulating anthropogenic and/or biomass burning direct and semi-direct aerosol effects and climate impact over the European region.

Introduction

Classically, two hypotheses could be used for treating aerosol mixing state in climate models. The most common approach is the external way, in which each particle consists of only one chemical substance. The other one consists in modeling aerosol optical properties by using the internal mixture (all particles contain a mixture of species from each of the sources), which could in turn be divided in two representations : the "pure homogeneous" and the "core-shell" one. The treatment of the mixing state of particles into climate models has crucial impacts (*Satheesh et al., 2006a, 2008*) especially concerning black carbon (BC) aerosols as coating on BC particles can enhance their absorption of solar radiation (*Jacobson, 2000; Mikhailov et al., 2006*), with large impacts on the semi-direct aerosol effect by modifying cloud properties and boundary layer evolution (*Ackerman et al., 2000; Feingold et al., 2005*).

Up to now, most of global models describe aerosols as externally mixed although some recent works have shown that a core-shell treatment of particles should be more realistic, leading to significant differences in aerosol optical properties, compared to externally or internally homogeneous mixed states. *Jacobson (1999)* reported that for a model in which particles are treated in "core shells" mixing approach agrees well with surface irradiance observations at Riverside and Claremont (USA). Over Asia, *Satheesh et al. (2006b)* reported that assuming aerosols in core-shells form (BC in shell and dust in core) improve

considerably the comparisons between observed and simulated surface irradiances. *Chandra et al. (2004)* and *Dey et al. (2008)* have shown that over tropical Indian Ocean and during the summer monsoon season, model and observations agree well in cases of dust particles coated with BC.

This work consists to infer the most probable mixing state of aerosols over the European continent by using an optical constrain (*Mallet et al., 2005*). The principle of this study is to compute aerosol column-averaged SSA from CHIMERE model simulations (*Bessagnet et al., 2004*) for three different mixing states : internally homogeneous, core-shell and external and to compare them with SSA issued from AERONET retrievals (*Dubovik et al., 2000; Holben et al., 1998*). This work is focused on the European region, where few studies about the treatment of the particle mixing have been conducted in spite of the presence of different aerosol species.

We emphasize on the heat wave of summer 2003, corresponding to large concentrations of absorbing BC and secondary (sulfates, nitrates, secondary organics) aerosols over Europe. Such climate conditions observed during summer 2003 and associated with intense wildfires over the Mediterranean region are expected to become more frequent in a future warmer climate (*Moriondo et al., 2006*).

Chimere modeling

General Set-up

In this study, a version of CHIMERE for a domain covering the western Europe is used : from 14°W to 28°E in longitude and from 35°N to 58.2°N in latitude, with a constant horizontal resolution of $0.4^\circ \times 0.4^\circ$. The vertical grid contains 15 layers from surface to 500 hPa. The aerosol module is that described in the work of *Bessagnet et al. (2004)*. The modeled species are sulfates, nitrates, ammonium, primary organic and black carbon, secondary organic aerosols, sea salt, natural and anthropogenic dust and water. The gas-particle partitioning of the ensemble Sulfate/Nitrate/Ammonium is treated by the code ISORROPIA implemented in CHIMERE. Organic and BC emissions are issued from the *Junker and Lioussé (2008)* study. Anthropogenic dust emissions are taken from EMEP inventory and natural dust are transported from boundary conditions calculated on a monthly base, and are locally produced within the domain after *Vautard et al. (2005)*. Fire emissions are taken into account and a detailed description of the emission dataset is given by *Hodzic et al. (2007)*. The MEGAN biogenic inventory was implemented in CHIMERE to estimate emissions of VOC and NO from vegetation. The particle size distribution ranges from about 40 nm to 10 mm and are distributed into 8 bins. Dynamical processes influencing aerosol population such as nucleation, coagulation, condensation/evaporation, adsorption/desorption, wet and dry deposition and scavenging are also taken into account.

Modeling of aerosol single scattering albedo

External mixing

In the external treatment, we consider that each particle consists of only one chemical substance. Here, we used the Mie code published by *Voshchinnikov (2004)* for calculating the extinction (Q_{ext}), scattering (Q_{scat}) and absorption (Q_{abs}) efficiency of a given species in each size bin. The overall simulated optical efficiencies are then the sum of the components aerosols ones (*Hess et al., 1998*). The real and imaginary part of the refractive index of each aerosol species used to perform our simulations are reported by *Mallet et al. (2005)*.

Internally homogeneous mixing

Here, we consider that the different aerosol species are "well-mixed" in each size bin. To reflect the chemical and optical average of all the contributing species, the refractive index is calculated from the refractive indexes of pure species by the volume weighting method (*Lesins et al., 2002*). Similarly, a mean particle density is determined. The extinction, scattering and absorption efficiencies of a single particle are calculated using the Mie theory for homogeneous sphere (*Voshchinnikov, 2004*). The methodology developed by *Wu et al. (1996)* for a sectional aerosol distribution is then used to retrieve the optical properties of the total aerosol population.

Core-shell mixing

The radiative module concerning the core-shell treatment is detailed in the work of *Mallet et al. (2005)*. Here, the extinction, scattering and absorption efficiencies of a single particle are computed with the n-layer spheres algorithm and the radiative properties of the total aerosol distribution by using the methodology of *Wu et al. (1996)*. In our simulations, primary aerosols (soot and mineral dust) are assumed to be the core. Here, "soot" is referenced as a mixture of BC and organic carbon (*Jacobson, 2000*). Secondary particles (sulfates, nitrates, ammonium, secondary organic aerosols) and sea salt are assumed to be the shell material. The real and imaginary parts of the core and the shell have been determined using a volume average procedure (*Lesins et al., 2002*).

Period of simulations and AERONET retrievals

To infer the most probable mixing state of aerosols over European region, column-averaged SSA was computed from 1 July to 10 August 2003 over a domain covering western Europe for three different mixing cases and compared with AERONET retrieved SSA values.

The meteorological conditions in July and the first half of August 2003 over Europe was characterized by the persistence of anticyclonic conditions and exceptionally high temperatures favorable to the accumulation of primary particulate matter and an important formation of secondary aerosols, which led to the development of a large scale pollution episode particularly intense during the first ten days of August 2003 (*Vautard*

et al., 2005). Figure 3.13 shows mean PM_{2.5} surface concentrations simulated by CHIMERE and averaged over the first ten days of August 2003.

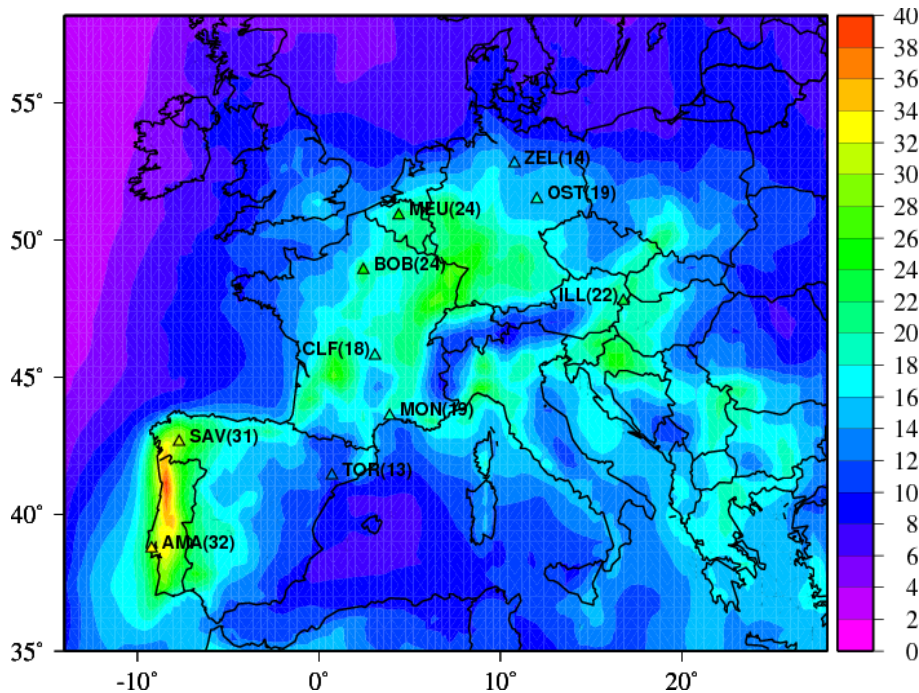


FIG. 3.13 – Time average over the first ten days of August 2003 of simulated PM_{2.5} ground mass concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and corresponding mean observed values at 10 AirBase sites (colored triangles) : SAV, Savino (-7.70°E , 42.63°N); TOR, Torms (0.72°E , 41.40°N); AMA, Amadora (-9.21°E , 38.74°N); ILL, Illmitz (16.77°E , 47.77°N); CLF, Clermont-Ferrand (3.095°E , 45.78°N); ZEL, Zella-Mehlis (10.76°E , 52.80°N); MON, Montpellier (3.89°E , 43.59°N); BOB, Bobigny (2.45°E , 48.90°N); OST, Ost (12.01°E , 51.49°N); MEU, Meudon (4.39°E , 50.90°N).

In this figure, the wide extent of the pollution episode is clearly illustrated with mean PM_{2.5} surface concentrations ranging from 15 to 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ over a large part of France, Benelux, Western Germany and Northern Italy and peaks reaching 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ over Portugal where intense wildfires occurred during the heat wave of 2003 (Hodzic *et al.*, 2007). For comparison with observed data, we use daily mean observations of PM_{2.5} from 10 background air quality monitoring sites located in figure 3.13 (triangles). PM_{2.5} observations are fairly well estimated by the CHIMERE model with a mean underestimation in the range 10–25 % following the monitoring sites and an averaged one over the stations of 20 % mainly due to unidentified emission sources not accounted for in CHIMERE. However, with CHIMERE, concentrations of major aerosol species (nitrate, sulfate, ammonium and organic carbon) have been extensively validated in other studies (Bessagnet *et al.*, 2004; Honoré *et al.*, 2008). Such important levels of pollution were higher than normally observed in summer (Tressol *et al.*, 2008) and were associated with high aerosol optical thickness over Europe (Hodzic *et al.*, 2007).

For the summer 2003 period, level 2.0 and 1.5 (when level 2.0 was not available) SSA retrievals from 10 AERONET sites (Figure 3.15b and Table 3.9) located as well close to as far from aerosol sources are considered. The Dubovik *et al.* (2000) algorithm derives the aerosol size distribution and refractive index to calculate the AERONET SSA for the

whole atmospheric column. In our study, we set the AERONET SSA uncertainty to ± 0.04 by using only the data corresponding to aerosol optical thickness (at 440 nm) ≥ 0.2 (Dubovik *et al.*, 2000).

Results and discussion

The modeled column-averaged SSA (at 440nm) is calculated as follows :

$$SSA(440nm) = \sum_{k=0}^{k=nl} SSA_k(440nm) \times \left(\frac{AOT_k(440nm)}{AOT_{tot}(440nm)} \right)$$

where SSA_k and AOT_k are respectively the single scattering albedo and aerosol optical thickness of the layer k , AOT_{tot} is the aerosol optical thickness of the whole atmospheric column and nl is the number of model layer.

Critical points in SSA calculations concern the (1) BC mass distribution, and (2) the choice of the BC refractive index. Figure 3.14 gives examples of simulated aerosol size distribution time-averaged between 1 July and 10 August of 2003 at Lille.

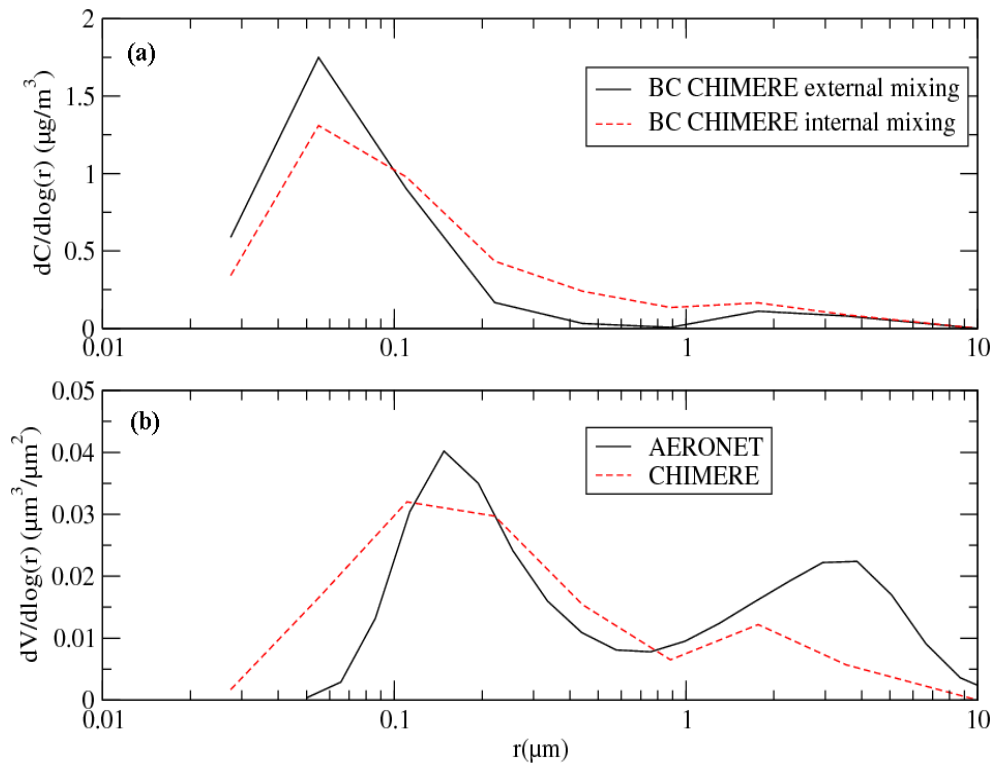


FIG. 3.14 – Time average between 1 July and 10 August 2003 at the site of Lille of (a) the simulated BC mass size distributions at the ground for the external and internal mixing and (b) the column volume size distribution of the total aerosol population simulated by CHIMERE (internal mixing) and retrieved by AERONET.

Figure **3.14a** displays simulated BC mass size distributions at the ground that are unimodal with a median radius $r \simeq 0.05 \mu\text{m}$ for the external treatment and a larger one over the range 0.05–0.1 μm for the internal treatment due to coagulation and absorption processes between species. The obtained BC mass size distributions are found to be in agreement with those measured during the ESCOMPTE and POVA experiments by *Mallet et al. (2003)* and *Jaffrezo et al. (2005)*. In addition, the column volume size distribution for the total aerosol population simulated by CHIMERE (internal mixing case) is compared with AERONET retrievals. Two different modes in the accumulation ($r \simeq 0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$) and coarse ($r > 1 \mu\text{m}$) size range (Figure **3.14b**) are simulated and fit well with AERONET retrievals.

In a second time, sensitivity tests have been performed on the BC refractive index by using the values of 1.75-0.44i (*Hess et al., 1998*) and 1.95-0.66i (*Bergström, 1972*). The SSA calculated values are then compared with those obtained with the reference value of 1.87-0.569i (*Marley et al., 2001*) used thereafter in our simulations (REF). These tests indicate discrepancies on the modeled SSA of ± 0.01 for the external and core-shell aerosol mixing and ± 0.02 for the internally homogeneous one. Moreover, in the absence of extensive validation of BC mass concentrations simulated by CHIMERE, we evaluated the impact of an increase/decrease of 20% of simulated BC mass concentrations on modeled SSA, showing a discrepancy of ± 0.02 for the three aerosol mixing states. These two types of sensitivity tests indicate that one can reasonably consider cumulative uncertainties on modeled SSA of ± 0.03 for the external and core-shell aerosol mixing and ± 0.04 for the internally homogeneous one.

Temporal evolution of daily mean modeled SSA at 440 nm spatial-averaged over the 10 AERONET sites from 1 July to 10 August 2003 for the three aerosol mixing cases along with AERONET observations are displayed in Figure **3.15a**. Table **3.8** reports corresponding observed and modeled mean SSA values averaged over the period and spatio-temporal correlation $R_{\text{spatio-temp}}$.

	Mean SSA(440nm)	$R_{\text{spatio-temp}}$
AERONET	0.90 ± 0.04	
External mixing	0.94 ± 0.03	0.35
Internally-homogeneous mixing	0.80 ± 0.04	0.04
Core-shell mixing	0.89 ± 0.03	0.51

TAB. 3.8 – Mean SSA at 440 nm time-averaged between 1 July and 10 August 2003 and spatial averaged over 10 AERONET sites and corresponding spatio-temporal correlation $R_{\text{spatio-temp}}$ for the three hypotheses on aerosol mixing state. $R_{\text{spatio-temp}}$ is the correlation calculated using the total number of SSA samples ($N = 969$) on the 10 AERONET sites for the whole study period (1 July to 10 August of 2003).

Figure **3.15a** and Table **3.8** clearly show that the core-shell treatment has better ability to reproduce the spatio-temporal evolution of SSA over Europe during summer 2003 with a spatio-temporal correlation coefficient $R_{\text{spatio-temp}}$ of 0.51 (versus respectively 0.04 and 0.35 for the internally homogeneous and external treatment), and a mean value of 0.89 ± 0.03 close to the observed one (0.90 ± 0.04) (Table 1). This value corresponds to moderate absorbing aerosols and is consistent with observed value of 0.9 in July 2000 over

north of France during the ESQUIF experiment (*Raut and Chazette, 2008*) and $0.87 < \text{SSA} < 0.91$ over south eastern Spain during August 2003 (*Lyamani et al., 2006*).

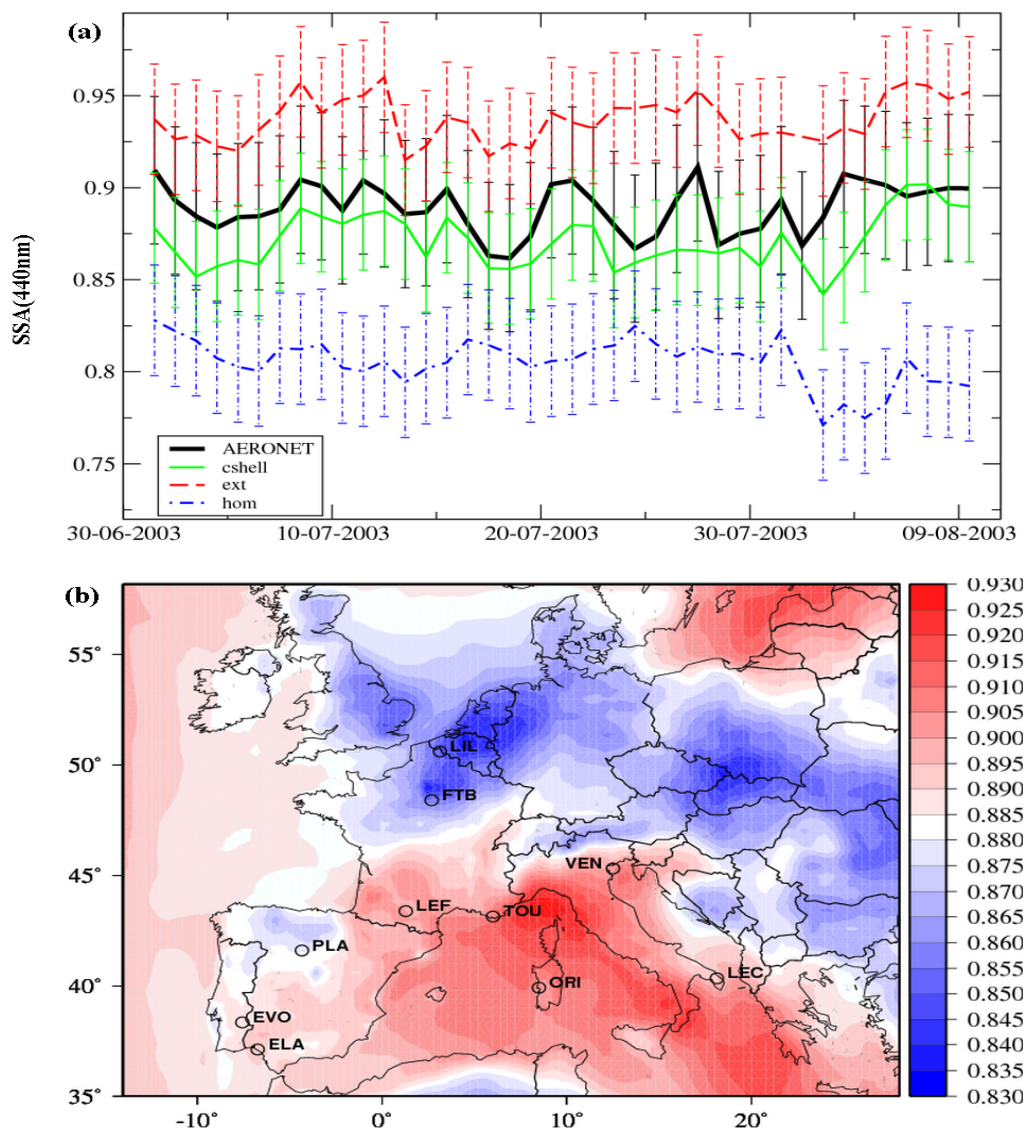


FIG. 3.15 – (a) Temporal evolution of daily mean SSA at 440 nm spatial-averaged over 10 AERONET sites from 1 July to 10 August 2003 for an aerosol external mixing (*ext*), internally homogeneous mixing (*hom*), core-shell mixing (*cshell*) along with corresponding AERONET observed values. The error bars represent the uncertainty range of observed (± 0.04 [see Dubovik et al. (2000)]) and modeled (calculated from sensitivity tests described above) SSA. (b) Time-averaged simulated SSA core-shell REF (at 440 nm) at the surface (SSA_{surf}) between 1 July and 10 August 2003 and locations of the 10 AERONET sites (circles).

Figure 3.15a shows with no ambiguity important disagreement between model and AERONET concerning the two other approaches. Indeed, the internally homogeneous mixing is more sensitive to the choice of the BC complex refractive index and underestimates (0.80 ± 0.04) the mean observed SSA value. This low modeled value denotes a too much absorbing aerosol layer, which is consistent with previous findings showing that an homogeneous mixing of BC within less absorbing materials overestimates its absorption

as more radiation interact with BC (*Jacobson, 2000*). Moreover, the external approach overestimates (0.94 ± 0.03) the AERONET mean SSA value, denoting a too much reduction of particle absorption when BC is not internally mixed; as shown by *Jacobson (2000)* and *Chandra et al. (2004)*.

Furthermore, statistical comparisons of observed and modeled SSA (see Table 3.9) clearly show that the core-shell mixing results are in better agreement with AERONET values with smaller biases ($-4.57\% < \text{N-bias} < 1.81\%$), compared to external and internally homogeneous approaches which result, respectively, in larger positive ($2.24\% < \text{N-bias} < 8.96\%$) and larger negative ($-15.75\% < \text{N-bias} < -5.36\%$) biases.

Site	Type of mixing	N-bias(%)	Mean modeled value	Mean observed value	n
El Arenosillo (ELA) -6.73°E,37.11°N	External	7.16	0.94 ± 0.03	0.88 ± 0.04	105
	Internally homogeneous	-5.52	0.83 ± 0.04		
	Core-shell	-0.76	0.88 ± 0.03		
Evora (EVO) -7.54°E,38.34°N	External	5.99	0.94 ± 0.03	0.89 ± 0.04	104
	Internally homogeneous	-6.51	0.83 ± 0.04		
	Core-shell	-0.74	0.89 ± 0.03		
Fontainebleau (FTB) 2.68°E,48.41°N	External	2.46	0.92 ± 0.03	0.91 ± 0.04	114
	Internally homogeneous	-14.76	0.77 ± 0.04		
	Core-shell	-2.39	0.88 ± 0.03		
IMC Oristano (ORI) 8.50°E,39.91°N	External	7.93	0.95 ± 0.03	0.88 ± 0.04	82
	Internally homogeneous	-7.05	0.81 ± 0.04		
	Core-shell	-0.46	0.88 ± 0.03		
Lecce University (LEC) 18.11°E,40.34°N	External	3.58	0.96 ± 0.03	0.93 ± 0.04	105
	Internally homogeneous	-13.25	0.80 ± 0.04		
	Core-shell	-4.57	0.88 ± 0.03		
Le Fauga (LEF) 1.29°E,43.38°N	External	3.71	0.96 ± 0.03	0.93 ± 0.04	128
	Internally homogeneous	-11.33	0.82 ± 0.04		
	Core-shell	-2.24	0.91 ± 0.03		
Lille (LIL) 3.14°E,50.61°N	External	2.24	0.89 ± 0.03	0.87 ± 0.04	72
	Internally homogeneous	-10.16	0.77 ± 0.04		
	Core-shell	-0.57	0.86 ± 0.03		
Palencia (PLA) -4.31°E,41.59°N	External	8.08	0.95 ± 0.03	0.87 ± 0.04	37
	Internally homogeneous	-5.36	0.82 ± 0.04		
	Core-shell	1.72	0.89 ± 0.03		
Toulon (TOU) 6.01°E,43.14°N	External	8.96	0.95 ± 0.03	0.86 ± 0.04	53
	Internally homogeneous	-6.27	0.80 ± 0.04		
	Core-shell	1.81	0.88 ± 0.03		
Venise (VEN) 12.51°E,45.31°N	External	2.65	0.96 ± 0.03	0.94 ± 0.04	169
	Internally homogeneous	-15.75	0.79 ± 0.04		
	Core-shell	-3.74	0.90 ± 0.03		

TAB. 3.9 – Statistical comparison of SSA at 440 nm observed at 10 AERONET sites and simulated by CHIMERE from 1st July to 10 August 2003, where N-bias is the normalized bias calculated as follows : $\text{N-bias} (\%) = (100/n)\sum i((P_i - O_i)/O_i)$, n is the number of samples, O_i are observations and P_i are model predictions.

Spatial distribution of SSA core-shell REF (at 440 nm) at the surface (SSA_{surf}), time-averaged between 1 July and 10 August 2003, is displayed in Figure 3.15b. Different areas clearly appear reflecting the type of aerosol sources, with a decrease of SSA_{surf} over northern Spain and Portugal, related to absorbing biomass burning aerosols emitted by intense wildfires during summer 2003 (*Hodzic et al., 2007*). Similarly, the decrease of

SSA_{surf} in northern France and Benelux regions reflects the accumulation of anthropogenic absorbing aerosols (high BC concentrations) in these high urbanized and industrialized areas. Moreover, important concentrations of scattering biogenic aerosols over the Massif Central region and scattering anthropogenic aerosols (high sulfates concentrations) in northern Italy (Pô Valley) (Figure 3.13) result in high values of modeled SSA_{surf} in these areas.

Conclusion

Three different mixing scenarios of aerosols are tested during the intense heat wave of summer 2003 over Europe characterized by large concentrations of biomass burning and urban/industrial aerosols. Column-averaged simulated SSA is compared with the AERONET retrieved SSA, revealing clearly that primary aerosols (soot and mineral dust) coated with secondary species as treated by the core-shell method stands for as the most probable mixing state of aerosols over Europe. Indeed, the mean modeled core-shell SSA (0.89 ± 0.03) is close to the observed one (0.90 ± 0.04). The external and "pure" internally homogeneous approaches result respectively in higher (0.94 ± 0.03) and lower (0.80 ± 0.04) mean modeled SSA as compared to AERONET.

3.3 Conclusions du chapitre

Ce chapitre avait pour objectif principal de présenter et d'évaluer un module permettant de calculer les propriétés optiques des aérosols. Pour cela, nous avons utilisé les propriétés microphysiques simulées par CHIMERE qui, à partir de l'estimation de l'indice de réfraction complexe des particules et d'un algorithme de Mie, nous ont permis d'estimer l'épaisseur optique, le coefficient d'Angström, l'albédo de simple diffusion et le paramètre d'asymétrie pour trois types de mélange de l'aérosol (externe, interne homogène et core-shell).

L'originalité de ce module réside dans le fait que les paramètres optiques diagnostiqués ont été développés de manière à être directement comparables aux observations photométriques et satellitaires. Sur le même principe, un algorithme original a été développé permettant de comparer la distribution en taille volumique de la population de particules simulée par CHIMERE à celle restituée par les photomètres du réseau AERONET.

Notre étude a montré que **l'épaisseur optique modélisée était peu sensible au type de mélange de l'aérosol** avec moins de 10 % de différences entre les trois hypothèses testées, en accord avec la littérature existante. Les observations AERONET d'AOT ont mis en avant un cycle saisonnier durant l'année 2003 caractérisé, en Europe de l'ouest, par des valeurs faibles en hiver ($\overline{AOT_{aeronet}}(440 \text{ nm}) = 0.14 \pm 0.01$) et modérées en été ($\overline{AOT_{aeronet}}(440 \text{ nm}) = 0.29 \pm 0.01$) plutôt bien reproduit par le modèle bien que la variation intersaisonnière de l'AOT modélisée soit moins marquée.

Nous avons mis en évidence que **l'AOT est bien reproduite en terme d'intensité et de variation spectrale** pour une pollution en aérosols dominée par les **inorganiques** (sulfates, nitrate d'ammonium) grâce à une **bonne évaluation de la distribution en taille des particules** (notamment le mode fin). On constate, par contre, une **sous-estimation de l'AOT**, notamment lorsque la concentration en particules est majoritairement composée **d'aérosols organiques secondaires**. Cette sous-estimation de l'AOT

s'accompagne également d'une **mauvaise dépendance spectrale** s'expliquant, en partie, par un grossissement de la taille moyenne des particules simulées par CHIMERE en contradiction avec les observations.

L'impact du type de mélange sur le paramètre d'asymétrie est faible dans le cas des deux configurations internes (homogène et core-shell) mais semble un peu plus marqué pour des aérosols considérés en mélange externe qui apparaissent légèrement plus rétro-diffusants. Cependant, **les biais avec les mesures AERONET restent faibles** avec des différences de $\pm 15\%$ en moyenne annuelle pour les trois types de mélange considérés. Notre étude révèle au contraire que l'albédo de simple diffusion peut être diminué de manière significative lorsque l'on considère l'aérosol en mélange interne (homogène et core-shell) plutôt qu'en mélange externe. Ce résultat semble cohérent avec les travaux récents de la littérature montrant une augmentation des processus d'absorption du carbone suie lorsqu'il est mélangé à l'intérieur de la particule. Plus précisément, nous avons pu montrer que **le mélange en core-shell simulait mieux les variations de l'albédo de simple diffusion** observées au cours de la canicule de 2003, suggérant ainsi que l'hypothèse d'un aérosol constitué d'un noyau absorbant enrobé d'espèces diffusantes est la plus à même de reproduire les propriétés d'absorption de la population de particules au cours de cette période.

Chapitre 4

Simulation de l'impact radiatif direct des aérosols durant la canicule de l'été 2003. Rétroactions sur la météorologie régionale et sur les processus photochimiques

Sommaire

4.1 Forçage radiatif direct et impact sur la météorologie régionale	102
4.1.1 Présentation de l'outil de modélisation	102
4.1.2 Résultats des simulations pour le cas de la canicule de 2003 . .	108
4.1.3 Conclusions	122
4.2 Impact du forçage radiatif direct sur la pollution photochimique	123
4.2.1 Présentation de l'outil de modélisation	124
4.2.2 Résultats des simulations pour le cas de la canicule de 2003 . .	127
4.2.3 Conclusions	133

Dans ce chapitre, le forçage radiatif direct des aérosols sera simulé à partir de l'estimation de leurs propriétés optiques effectuée par le modèle CHIMERE, via le module optique que j'ai développé. L'originalité de ce travail est que nous allons plus particulièrement nous intéresser à la rétroaction de ce forçage radiatif, à la fois sur la météorologie régionale grâce à l'utilisation du modèle de météorologie méso-échelle WRF, et également sur la pollution photochimique en utilisant le code radiatif TUV.

La période étudiée est la première quinzaine d'août 2003 car les conditions de ciel clair et de stabilité atmosphérique furent favorables à l'accumulation de polluants particuliers et à une activité photochimique intense.

Après avoir présenté l'outil de modélisation WRF et son couplage avec CHIMERE, nous allons, dans la première partie du chapitre, étudier le forçage radiatif direct induit par la population totale en aérosols ainsi que sa rétroaction sur les paramètres météorologiques. Nous comparerons nos simulations aux résultats de travaux récents issus de la modélisation et de campagnes de mesures.

Grâce à un couplage entre CHIMERE et le code radiatif TUV, nous étudierons, dans la seconde partie du chapitre, l'effet de l'extinction du rayonnement ultraviolet-visible par la couche d'aérosols sur les taux de photolyse. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'impact sur le bilan d'ozone simulé par CHIMERE, qui est un polluant gazeux ayant un impact sanitaire important.

4.1 Forçage radiatif direct et impact sur la météorologie régionale

4.1.1 Présentation de l'outil de modélisation

Description générale du modèle météorologique WRF (Weather Research and Forecasting model)

Le Modèle Weather Research and Forecasting (WRF) (*Skamarock et al., 2001*) est un modèle météorologique américain de méso-échelle conçu à la fois pour des prévisions opérationnelles et les besoins de la recherche atmosphérique. Il est le successeur du modèle MM5 (Méso-échelle, Micro-échelle) et est le fruit de la collaboration entre la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), le NCAR (National Center for Atmospheric Research) et le NCEP (National Center for Environmental Prediction). C'est un modèle récent, sa première version date de 2000, alors que les origines de MM5 sont beaucoup plus anciennes (années 60). Il existe deux versions du noyau de WRF :

- La version **NMM** (Non-hydrostatic Meso-scale Model) plutôt utilisée en mode prévision.
- La version **ARW** (Advanced Research WRF) plutôt utilisée en recherche atmosphérique.

C'est la version ARW que nous allons utiliser pour notre étude et que nous allons présenter ici.

WRF ARW se base sur les équations compressibles et non hydrostatiques d'Euler régissant l'évolution des composantes horizontales et verticale du vent, de la température potentielle, du géopotentiel et du contenu en eau. Les équations sont exprimées en coordonnées η qui ont l'avantage de suivre la pression hydrostatique verticale (topographie). Elles sont définies de la manière suivante :

$$\eta = \frac{P_h - P_{ht}}{P_{hs} - P_{ht}} = \frac{P_h - P_{ht}}{\sigma} \quad (4.1)$$

P_h est la composante hydrostatique de la pression à la hauteur considérée et P_{hs} et P_{ht} sont les composantes hydrostatiques de la pression à la surface et au sommet du modèle.

La coordonnée σ , proposée par *Laprise (1992)*, est largement utilisée dans les modèles atmosphériques. Elle permet de représenter précisément les conditions aux limites en surface. Cependant, cette paramétrisation est la source d'erreur la plus importante de ce type de modèle, car elle entraîne des erreurs sur le calcul du gradient de pression. Près de forts gradients topographiques, une petite erreur dans l'estimation du gradient de pression peut entraîner par la suite des erreurs importantes. Pour éviter ceci, les équations d'Euler sont résolues en terme de perturbations des variables par rapport à leur état moyen. Cela a pour effet de réduire les erreurs dues aux arrondis machine sur le gradient vertical et d'économiser du temps de calcul. De plus, des schémas de résolution d'ordres élevés sont utilisés.

Le schéma d'intégration temporelle est de type "*Time-split*" dans lequel les phénomènes basses fréquences sont résolus en utilisant un schéma Runge-Kutta d'ordre 3 (*Wicker and Skamarock, 2002*) alors que les phénomènes hautes fréquences sont intégrés sur un pas de temps plus faible pour conserver la stabilité numérique. Dans les directions horizontales et verticale, les équations aux dérivées partielles sont approximées par des différences finies selon un schéma centré de second ordre.

Le modèle WRF propose trois types de projections : Lambertienne conforme polaire, polaire stéréographique et Mercator. La projection utilisée pour notre étude est la Lambertienne conforme polaire du nom de son inventeur *Johann Heinrich Lambert (1728-1777)*. C'est une projection dans laquelle les parallèles (latitude constante) sont des cercles concentriques autour du pôle Nord et les méridiens (longitude constante) sont des droites concourantes au pôle (Figure 4.1).

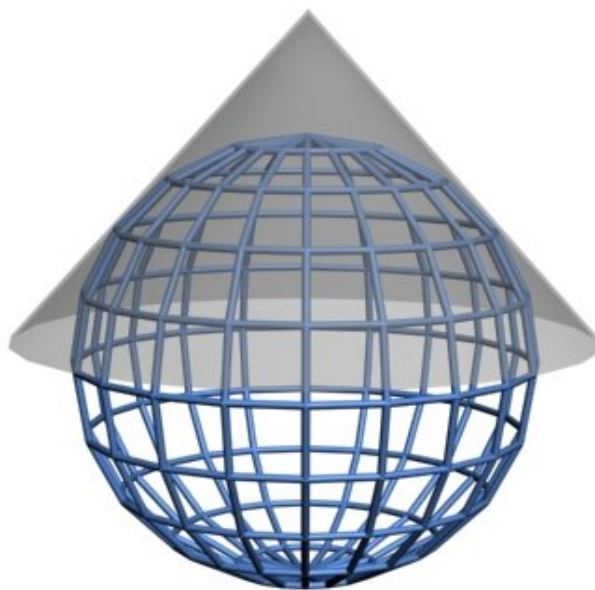


FIG. 4.1 – Illustration de la projection Lambert polaire conforme.

Configuration utilisée lors de l'étude

La version de WRF ARW utilisée est la version 3.1 mise en ligne en avril 2009 et disponible en téléchargement gratuit sur le site <http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/downloads.html>.

La période étudiée correspond à la période la plus intense de la canicule : du 07 au 15 août 2003. Le domaine couvre l'Europe de l'ouest avec une résolution horizontale de 36 km s'étendant sur 20 niveaux verticaux allant approximativement de 40 m à 20 km.

Les conditions météorologiques initiales et aux frontières du domaine proviennent des analyses météorologiques globales effectuées avec le modèle AVN (Global Aviation Model) par le Service National Météorologique Américain. Les caractéristiques de la surface terrestre telles que le type de sol, le type de végétation, l'albédo de surface ou la topographie sont fournies par le NCAR et le NCEP tandis que la température de surface de la mer est mise à jour toutes les 6 heures à partir des ré-analyses du NCEP.

De plus, un guidage ("*nudging*") est appliqué aux frontières du domaine dans lesquelles les variables sont relaxées (ou guidées) vers les valeurs fournies par le modèle global afin de prévenir d'éventuelles dérives de WRF.

Le modèle propose de nombreuses paramétrisations pour les principaux schémas physiques implémentés : la microphysique des nuages, la couche limite planétaire, l'interaction surface continentale-atmosphère et le rayonnement courtes et grandes longueurs d'ondes. Nous présenterons seulement ici les paramétrisations utilisées pour notre étude.

Le module de microphysique :

Le module de microphysique résout explicitement la vapeur d'eau, les nuages et les processus de précipitation. Dans nos simulations, nous avons utilisé la paramétrisation

WRF Single-Moment 5-class scheme (Hong et al., 2006) :

elle comprend les processus de formation de la glace et de la neige ainsi que les processus de phases mixtes (par exemple eau-glace) et tient compte également de l'eau dans l'état surfondu.

Le modèle de cumulus :

Pour une grille de maille supérieure à 10 km (la nôtre est de 36 km), la formation des nuages convectifs ne peut pas être explicitement résolue par le modèle et une paramétrisation est nécessaire. Ici, nous avons utilisé le schéma de *Kain-Fritsch (Kain, 2004)* basé sur des flux convectifs d'humidité ascendants et descendants incluant des effets de scission et de fusion de courants de vents.

Le modèle de couche de surface :

Au voisinage du sol, l'écoulement de l'air est quasi stationnaire, et de plus, on peut facilement négliger les effets des forces du gradient de pression et de la force de Coriolis. Le domaine de validité de ces conditions définit ce que l'on appelle la couche de surface. Dans le cas neutre, la production d'énergie cinétique turbulente est nulle et la turbulence est causée par la seule production mécanique. Pour le cas d'une couche stratifiée, l'atmosphère est traversée verticalement par des flux de chaleur et d'humidité. Ces flux peuvent intervenir pour produire de la turbulence (cas instable) ou pour détruire la turbulence (cas stable).

Dans notre étude, les calculs des vitesses de friction et les coefficients d'échanges rentrant en jeu dans l'évaluation des flux de chaleur et d'humidité par le modèle de surface et le modèle de couche limite sont basés sur la théorie des similitudes selon la paramétrisation *Similarity theory (MM5) (Paulson, 1970; Dyer and Hicks, 1970; Webb, 1970)*.

La théorie de la similitude consiste à énoncer que si les conditions de deux expériences sont identiques alors leurs résultats sont aussi identiques. On lui doit une grande partie des connaissances actuelles sur la couche limite atmosphérique notamment depuis l'énoncé historique de *Monin and Obukhov (1954)*. Associée à l'analyse dimensionnelle, l'hypothèse de similitude permet d'accéder aux paramètres pertinents du problème et d'évaluer de manière fiable les différents profils verticaux de la couche de surface.

Le modèle de surface terrestre :

Le modèle de surface calcule les flux de chaleur et d'humidité suivant les propriétés du sol (température, humidité, type de végétation, etc.) à partir des informations fournies par la couche de surface, le module radiatif et le module de microphysique et de cumulus. Ces flux constituent les conditions aux limites inférieures du modèle de couche limite planétaire. Il y a plusieurs paramétrisations disponibles dans le modèle WRF ARW. Celle utilisée dans notre étude est le schéma *Noah* qui est le successeur du schéma *OSU* décrit par *Chen and Dudhia (2001)*. Il comprend 4 couches de sol en température et humidité situées à 10, 30, 60 et 100 centimètres de profondeur. Les processus pris en compte sont l'évaporation, le drainage du sol et l'écoulement, selon le type de végétation présente et le type de sol. Il inclut également les effets liés aux couverts neigeux, au gel et à la canopée urbaine.

Le modèle de couche limite planétaire :

A partir des flux communiqués par la couche de surface, le modèle de couche limite calcule les profils verticaux de chaleur et d'humidité (aux échelles inférieures à la grille du modèle) dus aux transports tourbillonnaires (*Eddy flux*). On en déduit ainsi des tendances de température, d'humidité et de transport horizontal le long de la colonne atmosphérique. La paramétrisation choisie est la *Yonsei University PBL* décrite par *Hong et al. (2006)*; *Hong (2007)* et incluant notamment un traitement explicite de la couche d'entraînement. L'estimation des flux turbulents dépend tout particulièrement de l'évaluation de la hauteur de la couche limite. Celle-ci est déterminée dans le modèle à partir du profil vertical du **nombre de Richardson** (rapport entre l'énergie cinétique créée par effet thermique et celle créée par effet dynamique). La hauteur à partir de laquelle le nombre de Richardson devient **positif** (= effets de la turbulence négligeables) correspond au **sommet** de la couche limite planétaire.

Le module radiatif :

Le module radiatif fournit les flux descendants et montants pour les courtes et grandes longueurs d'ondes au sommet de l'atmosphère et au niveau du sol. On en déduit ainsi l'échauffement/refroidissement de l'atmosphère à partir de la convergence/divergence de ces flux radiatifs.

Il est à noter que le flux montant au niveau du sol provient, pour les grandes longueurs d'ondes, de l'émissivité de la surface terrestre qui dépend du type de sol et de sa température et provient, pour les courtes longueurs d'ondes, du rayonnement solaire réfléchi par la surface.

Dans l'atmosphère, l'influence des gaz (H_2O , O_3 , CO_2 , etc.), des nuages et des aérosols (**au travers de leurs propriétés optiques calculées initialement par CHIMERE**) est prise en compte.

Dans le domaine des courtes longueurs d'ondes, le schéma utilisé est le *Goddard Shortwave* (*Chou and Suarez, 1994*) incluant 11 bandes spectrales allant de 200 nm à 6 μm alors que celui pour les grandes longueurs d'ondes est le *Rapid Radiative Transfer Model (RRTM) Longwave* (*Mlawer et al., 1997*) incluant 16 bandes spectrales réparties entre 6 μm et 1000 μm .

Les flux radiatifs sont calculés sous l'hypothèse d'une atmosphère plan-parallèle où l'on néglige le rayon de courbure de la Terre, ce qui est une bonne approximation lorsque la résolution verticale du modèle est très supérieure à la résolution horizontale.

Le module radiatif utilise également en entrée des moyennes mensuelles de l'albédo de la surface terrestre issues du NCEP.

Couplage off-line entre WRF et CHIMERE

Il est important de définir ici ce qu'on entend par *couplage off-line* entre CHIMERE et WRF.

Le couplage **off-line** est utilisé pour forcer un modèle **B** avec les sorties d'un modèle **A** qui ont été simulées **à l'avance**. Ceci est à distinguer du couplage **on-line** (qui sera utilisé par la suite entre CHIMERE et TUV) où les deux modèles fonctionnent **simultanément**. Concrètement, nous avons tout d'abord simulé les champs de propriétés optiques (AOT,

SSA et g) pour les trois types de mélange d'aérosols avec le modèle CHIMERE, où les principaux paramètres atmosphériques nécessaires au calcul (champ de vent, température, humidité, etc.) ont été fournis par le modèle WRF. Ensuite, nous avons réalisé la simulation météorologique dans laquelle les propriétés optiques des particules sont "lues" par WRF avec un pas de temps horaire afin de calculer les champs météorologiques avec l'influence des aérosols.

Il est à noter que cette méthode ne permet des échanges que dans un seul sens (de CHIMERE vers WRF). Nous avons donc uniquement accès ici à la perturbation des champs météorologiques liée au forçage radiatif **direct** des aérosols, car la prise en compte des effets indirects (impact des aérosols sur la microphysique nuageuse) nécessiterait une communication des modèles **dans les deux sens**.

Par contre, l'avantage du couplage off-line est qu'il permet l'utilisation de deux modèles spécifiques à haut niveau de sophistication tout en gardant des temps de calcul raisonnables.

En raison du type d'aérosols étudiés (aérosols fins de pollution), nous nous focalisons ici sur le forçage radiatif direct dans le spectre solaire (entre 200 nm et 6 μm : domaine des courtes longueurs d'onde du module radiatif de WRF). Les calculs des propriétés optiques des aérosols sont effectués à 4 longueurs d'ondes : 300, 400, 600 et 999 nm puis les valeurs sont ensuite interpolées sur la grille courte longueurs d'ondes utilisée en entrée du module radiatif de WRF. Les indices de réfraction utilisés pour ce calcul sont indiqués dans le tableau suivant :

Espèce	Indice de réfraction complexe (n - ik)		
	300-400 nm	600 nm	999 nm
Nitrate	1.53-i0.006	1.53-i0.006	1.53-i0.006
Ammonium	1.52-i0.0005	1.52-i0.0005	1.51-i0.0005
Sulphate	1.44-i10 ⁻⁸	1.43-i2.6×10 ⁻⁸	1.50-i10 ⁻⁸
OC	1.45-i0.001	1.45-i0.001	1.45-i0.001
BC	1.87-i0.569	1.87-i0.569	1.87-i0.569
SOA	1.45-i0.001	1.45-i0.001	1.45-i0.001
Sels marins	1.45-i0.0056	1.45-i5×10 ⁻⁵	1.45-i1.2×10 ⁻⁴
Poussières minérales	1.52-i0.008	1.51-i0.008	1.50-i0.008
Eau	1.34-i2×10 ⁻⁹	1.33-i3.4×10 ⁻⁸	1.32-i1.43×10 ⁻⁶

TAB. 4.1 – *Indices de réfraction complexe de chaque espèce chimique (entre 300 nm et 999 nm) utilisés pour calculer les propriétés optiques des aérosols en entrée du code de transfert radiatif de WRF (adapté du tableau 3.2).*

Les propriétés optiques sont estimées par CHIMERE jusqu'à approximativement 6 kilomètres d'altitude. Pour les niveaux au-dessus, nous avons utilisé une climatologie de propriétés optiques d'aérosols pour la troposphère libre et la stratosphère issue de *Hess et al. (1998)*. Les détails sont donnés dans le tableau 4.2.

	Tropo. libre (6–12 km)				Strato. (12–20 km)			
	300 nm	400 nm	600 nm	999 nm	300 nm	400 nm	600 nm	999 nm
AOT	0.025	0.019	0.011	0.006	0.010	0.007	0.005	0.001
SSA	0.94	0.94	0.94	0.94	1	1	1	1
g	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

TAB. 4.2 – Climatologie des propriétés optiques des aérosols pour la troposphère libre et la stratosphère utilisée en entrée du module radiatif de WRF, (source Hess et al. (1998)).

4.1.2 Résultats des simulations pour le cas de la canicule de 2003

Pour estimer le forçage radiatif direct des aérosols et son effet sur la météorologie, deux simulations pour la période allant du 07 au 15 août 2003 ont été réalisées : une sans prendre en compte l'effet des aérosols (**WRF seul**) et une autre en incluant les aérosols (**WRF + CHIMERE**). La différence des deux simulations nous donne l'impact des aérosols sur le paramètre considéré.

Concernant le forçage radiatif direct des aérosols à la surface (ΔF_{BOA} , Bottom Of Atmosphere), la convention suivante sera adoptée (Roger et al., 2006) :

$$\Delta F_{BOA} = F_{BOA}^w - F_{BOA}^{wo} \quad (4.2)$$

avec F_{BOA}^w le flux net à la surface en prenant en compte l'effet des aérosols et F_{BOA}^{wo} le flux net à la surface sans l'influence des aérosols. De cette convention, une valeur de ΔF_{BOA} négative signifie une diminution du flux net à la surface due à la présence de la couche de particules.

Pour le forçage radiatif direct des aérosols au sommet de l'atmosphère (ΔF_{TOA} , Top Of Atmosphere), la convention suivante sera utilisée :

$$\Delta F_{TOA} = -(F_{TOA}^w - F_{TOA}^{wo}) \quad (4.3)$$

où F_{TOA} est le flux net au sommet de l'atmosphère. De cette convention, une valeur négative de ΔF_{TOA} signifie une augmentation du flux au sommet de l'atmosphère due à la diffusion du rayonnement vers l'espace par la couche d'aérosols.

A partir de la définition de ces deux forçages, on estime le forçage atmosphérique (ΔF_{atm}) par :

$$\Delta F_{atm} = \Delta F_{TOA} - \Delta F_{BOA} \quad (4.4)$$

Un signe positif de ΔF_{atm} signifie une augmentation du rayonnement dans la couche atmosphérique, entraînant un échauffement de l'atmosphère dû à la présence des aérosols.

Estimation du forçage radiatif direct

Nous présentons tout d'abord les résultats de simulation de l'AOT (400 nm), du SSA (400 nm) et de g (400 nm) moyennés sur la période considérée (07 au 15 août 2003) pour les trois types de mélange d'aérosols ainsi que les observations correspondantes (à 440 nm) aux stations AERONET (Figure 4.2).

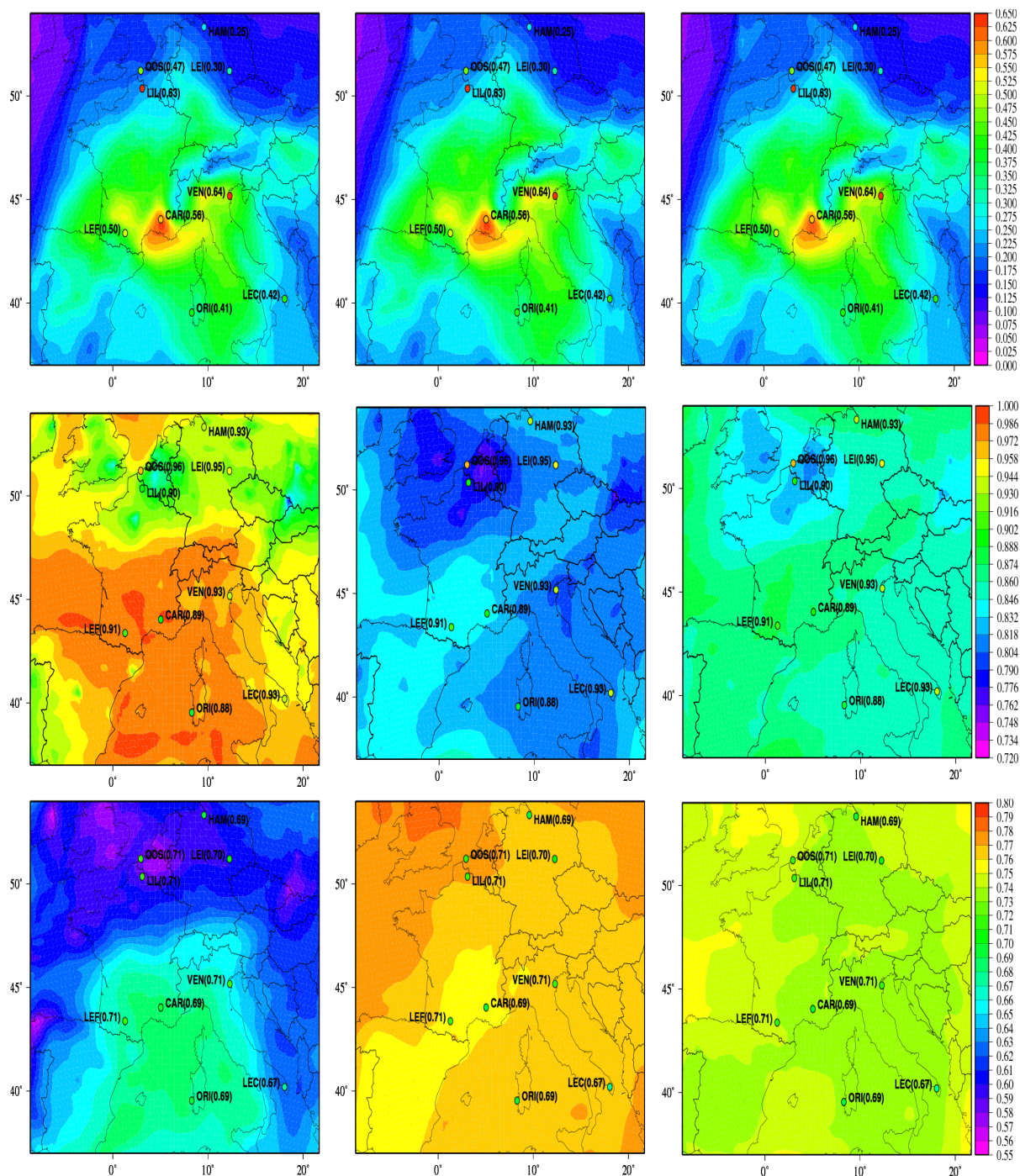


FIG. 4.2 – Valeurs de l'AOT (haut), du SSA (milieu) et de g (bas) moyennées entre le 07 et le 15 août 2003 issues des simulations CHIMERE (à 400 nm) pour les trois types de mélanges d'aérosols (gauche : ext, centre : hom, droite : cshell) et mesurées par AERONET (à 440 nm).

Nous pouvons voir que le modèle sous-estime d'un facteur 2 à 3 l'épaisseur optique dans la région du nord de la France, du Benelux et de l'Allemagne, dont les raisons principales pourraient être à la fois une mauvaise représentation de la distribution en taille des aérosols (grossissement de la taille simulée moyenne de l'aérosol induisant une sous-évaluation de son pouvoir optique) et également une sous-estimation de la charge totale en particules.

A l'inverse, le modèle simule correctement l'épaisseur optique dans la partie sud du domaine et notamment dans la région du sud-est de la France avec des valeurs simulées pour les trois types de mélange ($AOT_{chimere}(400\text{ nm}) = 0.55\text{--}0.60$) en bon accord avec les observations AERONET à Carpentras ($AOT_{aeronet}(440\text{ nm}) = 0.56$).

Ces importantes épaisseurs optiques simulées dans le sud-est de la France sont susceptibles d'engendrer des forçages radiatifs directs non négligeables, comme nous allons le voir dans la section suivante.

Les résultats concernant l'albédo de simple diffusion montrent, logiquement (cf partie 3.2.3), des différences entre les trois types de mélange d'aérosols, avec un albédo plus important dans le cas du mélange externe qui présente des valeurs supérieures à 0.90 (à 400 nm) sur une grande partie du domaine, à part au niveau des grandes agglomérations (Barcelone, Paris, Londres, etc.) où des concentrations importantes en carbone suie près des sources d'émissions entraînent une diminution de l'albédo simulé. Les mélanges interne homogène et core-shell induisent, au contraire, un aérosol plutôt absorbant avec des valeurs respectivement comprises entre 0.72 et 0.84 et entre 0.80 et 0.87 (à 400 nm) sur la majeure partie du domaine étudié.

Globalement, le mélange externe ou le mélange en core-shell semblent reproduire plus ou moins correctement les valeurs de l'albédo de simple diffusion selon la zone considérée alors que le mélange interne homogène sous-estime le SSA sur l'ensemble du domaine.

Concernant le sud-est de la France, l'estimation de l'albédo de simple diffusion par le mélange en core-shell est plutôt bonne avec une valeur simulée dans la région de Carpentras (0.86–0.87 à 400 nm) proche de celle mesurée (0.89 à 440 nm). Précisons que dans cette région, le SSA modélisé en mélange interne homogène ($SSA_{hom}(400\text{ nm}) = 0.83\text{--}0.84$) est légèrement inférieur au SSA modélisé en core-shell alors que le SSA simulé en mélange externe y est, au contraire, très supérieur ($SSA_{ext}(400\text{ nm}) = 0.97\text{--}0.99$).

En parallèle, les aérosols considérés en mélange externe semblent globalement plus rétrodiffusants que les aérosols considérés en mélange interne. Nous obtenons en moyenne : $g_{ext} < g_{shell} < g_{hom}$. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans la partie 3.2.1 et est lié, à la fois, à des différences dans la distribution en taille simulée (proportion plus importante de particules fines en mélange externe) et également à des variations de valeurs d'indice de réfraction complexe entre les trois types de mélange considérés.

Il est également intéressant de remarquer que les valeurs de g observées et simulées en mélange interne (homogène et core-shell) sont assez uniformes alors que le mélange externe induit des gradients beaucoup plus marqués.

En confrontant nos simulations aux observations, on peut remarquer que les biais sont plutôt faibles sur l'ensemble du domaine avec le mélange en core-shell (inférieurs à 10 %) alors qu'ils sont un peu plus importants sur certaines régions avec les mélanges externe et interne homogène ($\pm 10\text{--}20\%$).

Nous présentons maintenant les simulations de forçage radiatif direct (entre 200 nm

et $6 \mu\text{m}$), calculé au sommet de l'atmosphère (ΔF_{TOA}), en surface (ΔF_{BOA}) et dans la couche atmosphérique (ΔF_{atm}) (Figure 4.3). Les résultats sont moyennés entre le 07 et le 15 août 2003, **en incluant toutes les heures de la journée** (méthodologie généralement reportée dans la littérature).

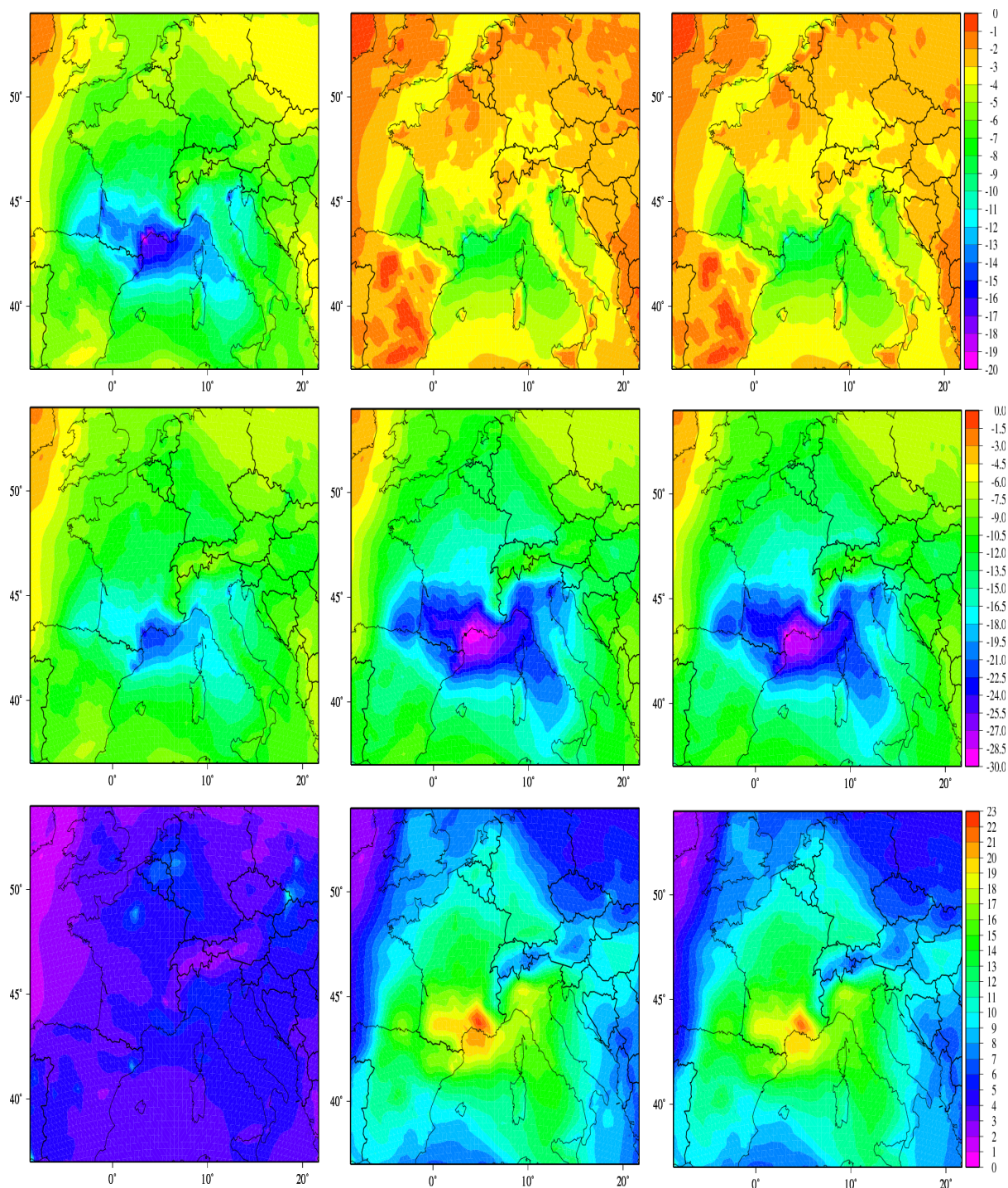


FIG. 4.3 – Simulation du forçage radiatif direct (en W/m^2) moyenné entre le 07 et le 15 août 2003 au sommet de l'atmosphère (ΔF_{TOA} , *haut*), à la surface (ΔF_{BOA} , *milieu*) et atmosphérique (ΔF_{atm} *bas*), dans le cas d'un mélange externe (*gauche*), interne homogène (*centre*) et core-shell (*droite*).

Les forçages radiatifs obtenus sont cohérents avec les valeurs d'épaisseurs optiques présentées précédemment. Ils sont assez importants dans les régions où l'AOT simulée est élevée : dans la région de Milan, le bassin Méditerranéen et le sud de la France où l'épaisseur optique en aérosols modélisée par CHIMERE est la plus importante ($AOT(400\text{ nm}) = 0.55\text{--}0.60$ pour les trois types de mélange).

Il est intéressant également de noter que les forçages obtenus en mélange interne homogène et core-shell sont assez similaires en terme d'intensité. Une possible explication pourrait être que, à épaisseur optique quasi-identique, une valeur de g légèrement plus importante en mélange interne homogène va résulter en une légère diminution du flux rétrodiffusé (par rapport au mélange en core-shell), alors qu'un albédo de simple diffusion légèrement plus faible va induire, au contraire, une petite augmentation de l'absorption du rayonnement par rapport au mélange en core-shell. Au final, la compensation entre ces deux effets pourrait être une des raisons de la similitude dans le forçage radiatif direct (en surface et au sommet de l'atmosphère) simulé en mélange interne homogène et core-shell.

Précisons qu'au contraire, des différences importantes dans les valeurs du SSA et de g entre le mélange externe et les deux mélanges internes (homogène et core-shell) (cf Figure 4.2) engendrent, au contraire, des différences marquées dans les simulations du forçage radiatif direct (en surface et au sommet de l'atmosphère), comme nous pouvons le voir sur la figure 4.3.

En terme d'intensité, on constate qu'en mélange externe le forçage radiatif direct en surface est sensiblement similaire à celui obtenu au sommet de l'atmosphère dû à des aérosols peu absorbants, engendrant ainsi un forçage atmosphérique quasi-inexistant sauf au-dessus de certaines grandes agglomérations comme Barcelone ou Paris où l'absorption simulée en mélange externe y est plus importante.

Les résultats pour les deux mélanges internes indiquent que les forçages radiatifs, dans le sud-est de la France et le bassin Méditerranéen, atteignent -30 W/m^2 en surface et $-(10\text{--}12)\text{ W/m}^2$ au sommet de l'atmosphère. L'importante charge en particules dans cette région induit une diminution conséquente du flux solaire net atteignant le sol et une augmentation du flux rétrodiffusé au sommet de l'atmosphère.

Contrairement au mélange externe, le forçage radiatif direct obtenu en mélange interne est beaucoup plus important en surface qu'au sommet de l'atmosphère. Nous voyons clairement ici l'effet du mélange interne du carbone suie qui, en augmentant la capacité d'absorption de la particule, induit une amplification du forçage à la surface et une diminution de celui au sommet de l'atmosphère engendrant ainsi un forçage atmosphérique conséquent (jusqu'à $+23\text{ W/m}^2$).

Pour la période étudiée, nous ne disposons malheureusement pas de mesures de flux solaire au sol (par pyranomètre par exemple) pour confronter nos simulations. Cependant, à partir des mesures de propriétés microphysiques et optiques de particules effectuées durant la campagne ESCOMPTE, Mallet *et al.* (2006) et Roger *et al.* (2006) ont simulé des valeurs de forçage radiatif direct pour la région de Marseille/Fos-Berre ($\Delta F_{BOA} = -(24\text{--}47)\text{ W/m}^2$ et $\Delta F_{TOA} = -(6\text{--}12)\text{ W/m}^2$, $AOT(440\text{--}550\text{ nm}) = 0.3\text{--}0.7$, $SSA(440\text{--}550\text{ nm}) = 0.83\text{--}0.90$) proches de celles obtenues dans notre étude.

Marmier *et al.* (2007) ont simulé un forçage radiatif direct au sommet de l'atmosphère compris entre -0.1 W/m^2 et -5 W/m^2 (en moyenne mensuelle pour le mois d'août 2003)

à l'échelle du continent Européen.

Plus récemment, *Zanis (2009)* a obtenu, dans son étude de modélisation, un forçage radiatif instantané en surface compris entre -10 W/m^2 et -70 W/m^2 (en milieu de journée) durant l'épisode caniculaire ayant touché l'Europe de l'Est durant l'été 2000.

De même, nos résultats sont cohérents avec les valeurs de forçage radiatif direct obtenues durant des campagnes de mesures récentes comme "the Atmospheric Brown Cloud Gosan campaign" en Corée ($\Delta F_{BOA} = -(21-29) \text{ W/m}^2$, $\Delta F_{TOA} = -(8-13) \text{ W/m}^2$, *Takamura et al. (2007)*) et MILAGRO (Megacity Initiative-Local And Global Research Observations) à Mexico ($\Delta F_{BOA} = -(22-28) \text{ W/m}^2$, $\Delta F_{TOA} = -(5-7) \text{ W/m}^2$, *Schmidt et al. (2010)*) dédiées à l'étude de l'aérosol de pollution.

Il est à noter cependant que le rapport de 3 entre le forçage radiatif direct au sol et au sommet de l'atmosphère obtenu dans notre étude pour le sud-est de la France est inférieur au rapport de 5 obtenu par *Saha et al. (2008)* dans la région de Toulon. La raison principale est que l'albédo de simple diffusion mesuré durant leur étude ($SSA(525 \text{ nm})=0.7-0.8$) est inférieur à celui que nous avons obtenu, entraînant par conséquent un forçage radiatif atmosphérique plus important.

Ces premiers résultats nous ont permis de mettre en évidence le forçage radiatif direct exercé par les particules, notamment dans la région du sud-est de la France et du bassin méditerranéen influencée par une importante pollution anthropique. Cependant, l'originalité de notre étude réside dans la possibilité d'étudier l'impact de ce forçage sur la météorologie régionale.

Nous pouvons voir sur la figure 4.4 que le forçage radiatif direct des aérosols induit une diminution de la température à 2 mètres avec une intensité qui varie selon le type de mélange d'aérosols considéré.

On simule une baisse (en moyenne journalière durant la période) comprise entre 0.1 et 0.3 K dans le sud de la France, le nord-est de l'Espagne, la vallée du Pô et la région de Rome et qui atteint 0.35 K (en mélange interne homogène et core-shell) dans le sud-est de la France, région où le forçage radiatif simulé en surface est le plus important.

Durant l'épisode caniculaire de l'été 2000 en Europe de l'Est, *Zanis (2009)* a mis en évidence une rétroaction importante de l'effet radiatif direct des aérosols sur le couvert nuageux et la circulation atmosphérique aboutissant à un impact important sur la température de l'air près du sol ($-1.2 \text{ K} < \Delta T_{2m} < +1.2 \text{ K}$, en milieu de journée). Nos résultats sont par contre similaires à ceux obtenus, en période estivale, par *Zhang et al. (2010)* pour les États-Unis ($\Delta T = -0.37 \text{ K}$) dans les régions où la présence des aérosols induit une diminution de 15 % du flux solaire à la surface (en moyenne mensuelle pour juillet 2001).

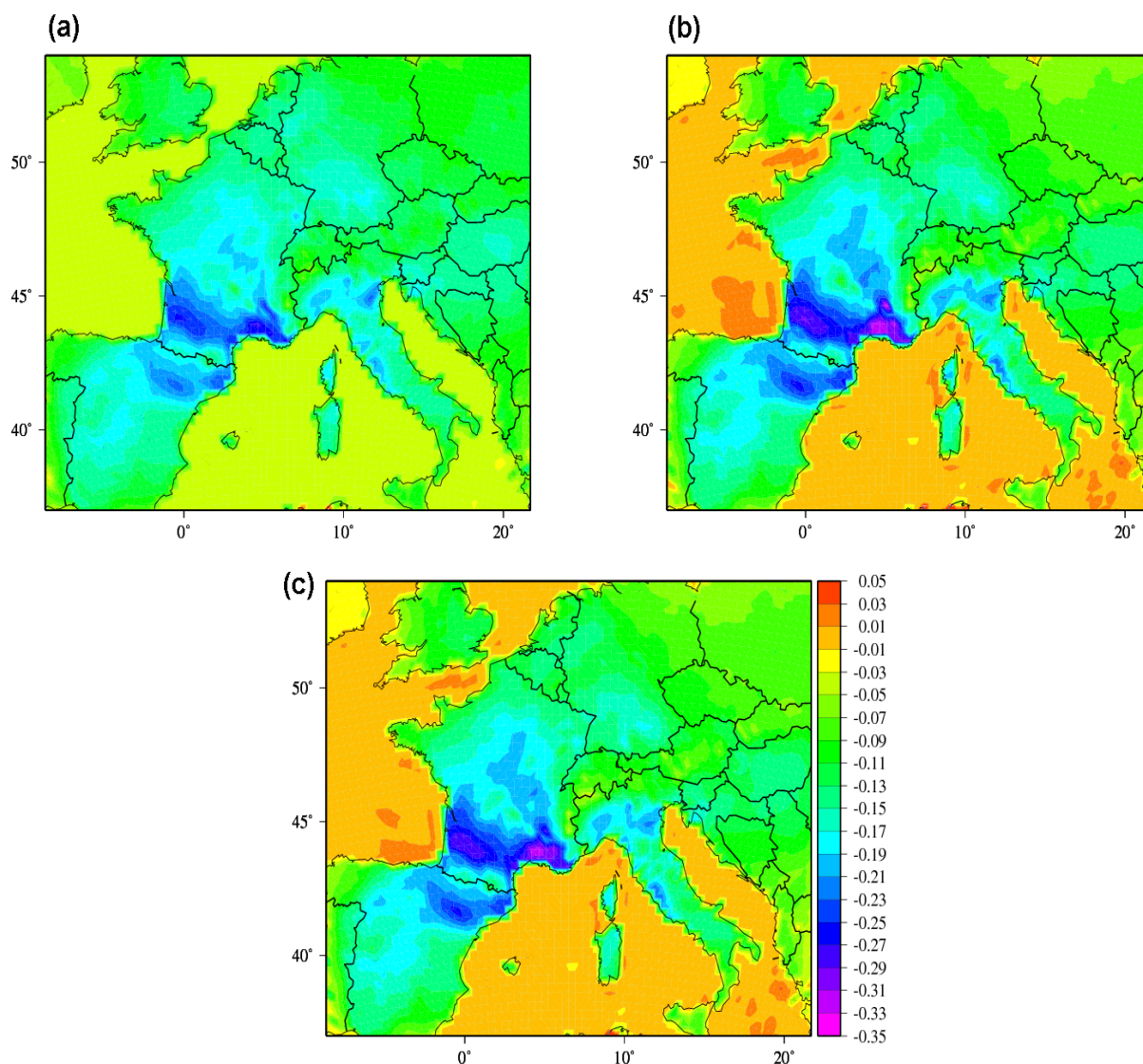


FIG. 4.4 – Impact de l'effet radiatif direct des particules sur la température à 2 mètres (en Kelvin) simulé pour un mélange externe (a), interne homogène (b) et core-shell (c) et moyenné entre le 07 et le 15 août 2003.

Il est intéressant de remarquer que la réponse de la température à 2 mètres n'est pas systématiquement corrélée au forçage radiatif en surface. Par exemple, la diminution de la température (en mélange externe) au nord-est de l'Espagne ($\Delta T \simeq 0.19\text{--}0.23$ K), associée à un forçage plutôt faible ($\Delta F_{BOA} \simeq -(9\text{--}11)$ W/m²), est similaire à la diminution simulée dans le sud-est de la France ($\Delta T \simeq 0.20\text{--}0.25$ K) pour un forçage deux fois plus important ($\Delta F_{BOA} \simeq -(19\text{--}22)$ W/m²).

La complexité des phénomènes physiques mis en jeu peut expliquer cette non-linéarité de la réponse de la température à 2 mètres aux forçages radiatifs directs des aérosols. En effet, la température près de la surface dépend de l'énergie solaire reçue mais également des flux de chaleur émis par la surface, de l'absorption du rayonnement par les aérosols situés près du sol et de la circulation atmosphérique. La résultante de ces différents effets sur la température à 2 mètres peut donc varier d'une région à l'autre, comme déjà mis en évidence dans l'étude de *Zanis (2009)* pour l'Europe de l'Est.

En retour, cette diminution de la température près de la surface associée à un échauffement de la couche atmosphérique (ΔF_{atm} positif, cf Figure 4.3) peut influencer sur la dynamique de l'atmosphère, comme par exemple sur le développement de la couche limite, et sur les flux de chaleur sensible et latente émis par la surface terrestre.

Pour étudier ces aspects, nous allons plus particulièrement nous intéresser au sud-est de la France, région où le forçage radiatif atmosphérique et la diminution de la température près de la surface simulés par le modèle sont les plus prononcés.

Influence du forçage radiatif direct dans le sud-est de la France

La zone étudiée dans ce paragraphe est située entre 4.1–6.1° E et 43.00–44.30° N et inclut les agglomérations de Marseille (MAR), Avignon (AVI) et Carpentras (CAR). Elle est modélisée avec 22 mailles du modèle WRF et est schématisée en couleur verte sur la figure 4.5.

Les résultats, présentés dans la suite de ce paragraphe, seront **moyennés géographiquement** sur cette région. De plus, en raison de la faible variabilité dans les sources d'émissions associée à des conditions météorologiques stables le long de la période étudiée, les résultats des simulations seront également **moyennés temporellement** entre le 07 et le 15 août 2003.

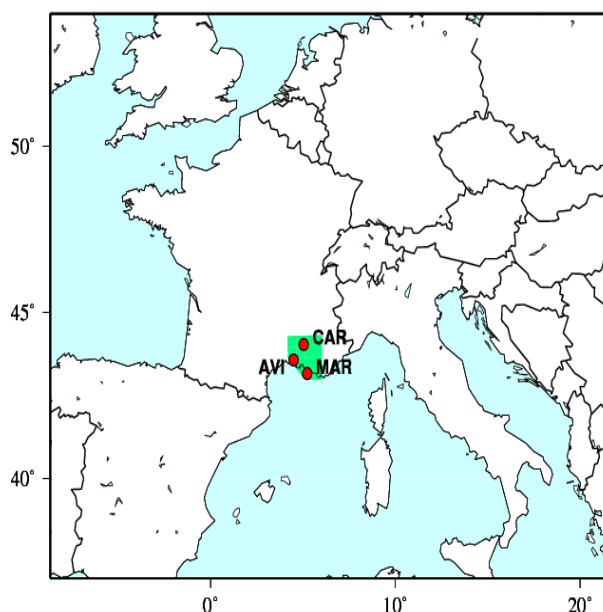


FIG. 4.5 – Zone d'étude (représentée en couleur verte) incluant les villes de Marseille (MAR), Avignon (AVI) et Carpentras (CAR).

Les profils verticaux des coefficients d'extinction et d'absorption (en m^{-1}) de la couche d'aérosols modélisés par CHIMERE pour les trois types de mélange (entre 12 h et 13 h) sont présentés sur la figure suivante :

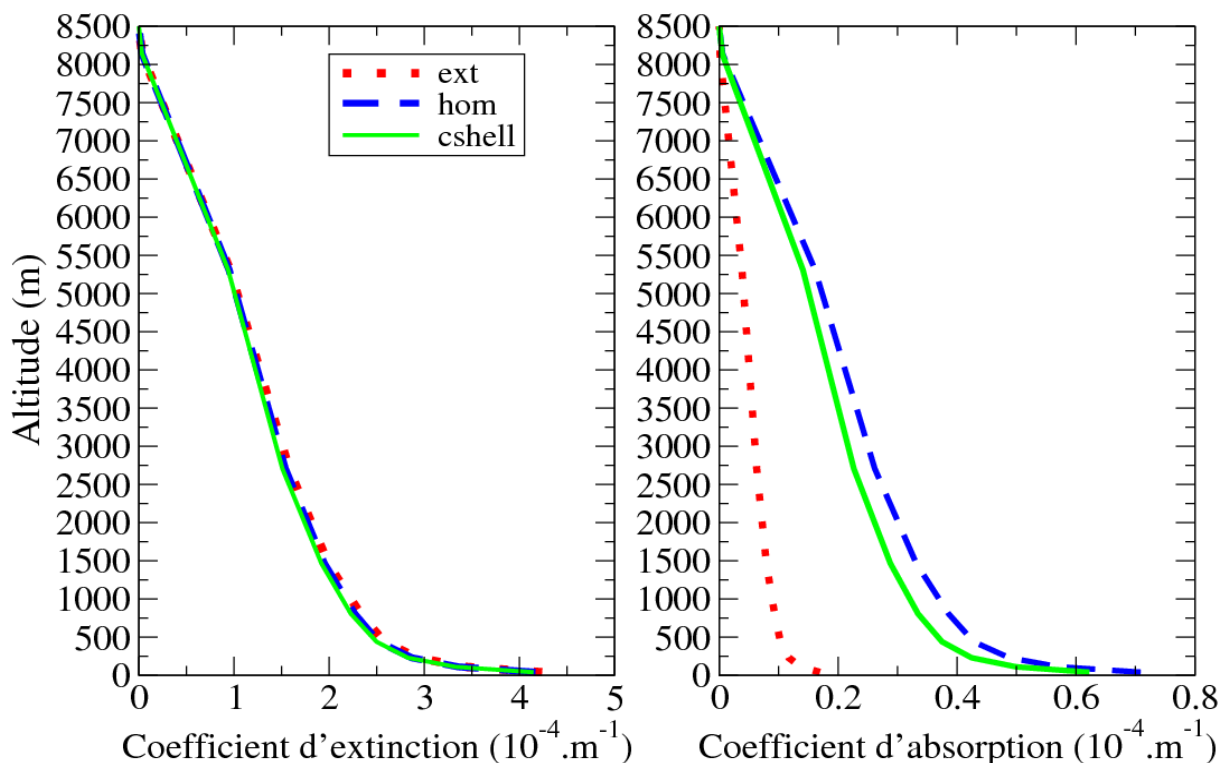


FIG. 4.6 – Profils verticaux des coefficients d'extinction et d'absorption (en m^{-1}) de la couche d'aérosols modélisés pour les trois types de mélange et moyennés entre 12 h et 13 h.

On peut remarquer que l'extinction, peu sensible au type de mélange de la particule, est maximale près de la surface où sont émises les particules. Elle diminue ensuite rapidement jusqu'à 500 mètres d'altitude puis décroît progressivement au-dessus pour devenir quasi-nulle à partir de 8 kilomètres d'altitude.

Les profils verticaux du coefficient d'absorption sont similaires aux profils d'extinction avec une décroissance rapide jusqu'à 500 mètres d'altitude et plus progressive ensuite jusqu'à 8 kilomètres d'altitude où l'absorption devient alors négligeable. En terme d'intensité, les coefficients d'absorption modélisés en mélange interne homogène et core-shell sont assez similaires alors que l'absorption simulée en mélange externe est beaucoup plus faible du fait d'un albédo de simple diffusion plus important (cf Figure 4.2).

Le tableau 4.3 reporte les forçages radiatifs directs (entre 200 nm et 6 μm) en surface, au sommet de l'atmosphère et atmosphérique ainsi que l'impact sur la température à 2 mètres (en moyenne journalière durant la période étudiée) simulés pour les trois types de mélange d'aérosols.

	$\Delta\mathbf{F}_{BOA}$ (\mathbf{W}/\mathbf{m}^2)	$\Delta\mathbf{F}_{TOA}$ (\mathbf{W}/\mathbf{m}^2)	$\Delta\mathbf{F}_{atm}$ (\mathbf{W}/\mathbf{m}^2)	$\Delta\mathbf{T}_{2m}$ (\mathbf{K})
Externe	-20.3 ± 4.1	-14.5 ± 3.0	5.8 ± 1.1	-0.24 ± 0.05
Interne homogène	-27.2 ± 5.3	-6.7 ± 2.4	20.5 ± 5.2	-0.31 ± 0.06
Core-shell	-26.5 ± 4.9	-7.2 ± 2.1	19.3 ± 4.8	-0.30 ± 0.06

TAB. 4.3 – *Forçages radiatifs directs en surface, au sommet de l'atmosphère et atmosphérique ainsi que l'impact sur la température à 2 mètres (en moyenne journalière durant la période étudiée) simulés pour les trois types de mélange d'aérosols. Les résultats sont présentés sous la forme : moyenne \pm écart-type.*

Comme présenté dans la partie précédente, les particules diminuent le flux solaire atteignant la surface ($\Delta\mathbf{F}_{BOA} = -(20.3-27.2) \pm 4.8 \text{ W}/\mathbf{m}^2$), par rétrodiffusion vers l'espace ($\Delta\mathbf{F}_{TOA} = -(6.7-14.5) \pm 2.5 \text{ W}/\mathbf{m}^2$) et par absorption dans la couche d'aérosols ($\Delta\mathbf{F}_{atm} = +(5.8-20.5) \pm 3.7 \text{ W}/\mathbf{m}^2$).

Il faut noter que le forçage radiatif atmosphérique est plus faible dans le cas du mélange externe ($\Delta\mathbf{F}_{atm} = + 5.8 \pm 1.1 \text{ W}/\mathbf{m}^2$) car la part de rayonnement rétrodiffusé vers l'espace est plus importante ($\Delta\mathbf{F}_{TOA} = - 14.5 \pm 3.0 \text{ W}/\mathbf{m}^2$).

Précisons qu'en mélange interne homogène et core-shell, de faibles différences dans la simulation du SSA et de g dans cette région ($\text{SSA}_{hom}(400 \text{ nm}) = 0.83-0.84$ / $\text{SSA}_{cshell}(400 \text{ nm}) = 0.86-0.87$, $g_{hom}(400 \text{ nm}) = 0.75-0.76$ / $g_{cshell}(400 \text{ nm}) = 0.72-0.73$, cf Figure 4.2) engendrent des forçages radiatifs (en surface et au sommet de l'atmosphère) assez similaires au contraire du mélange externe où la différence importante du SSA ($\text{SSA}_{ext}(400 \text{ nm}) = 0.97-0.99$) induit des forçages radiatifs différents par rapport aux deux mélanges internes.

Ce forçage radiatif direct a pour conséquence une diminution de la température près du sol (en moyenne journalière durant la période étudiée) égale à **0.24 \pm 0.05 K** en mélange externe, **0.31 \pm 0.06 K** en mélange interne homogène et **0.30 \pm 0.06 K** en mélange en core-shell.

La diminution du flux solaire atteignant le sol va aussi avoir des effets sur l'équilibre énergétique de la surface. En effet, cet équilibre dépend du flux énergétique solaire reçu mais également des flux de chaleur sensible et latente émis par le sol. Or, une diminution du flux solaire reçu va entraîner une diminution des flux de chaleur sensible et latente de manière à rééquilibrer ce bilan.

L'impact de la couche d'aérosols sur les flux de chaleur sensible et latente émis par la surface est illustré sur la figure 4.7 :

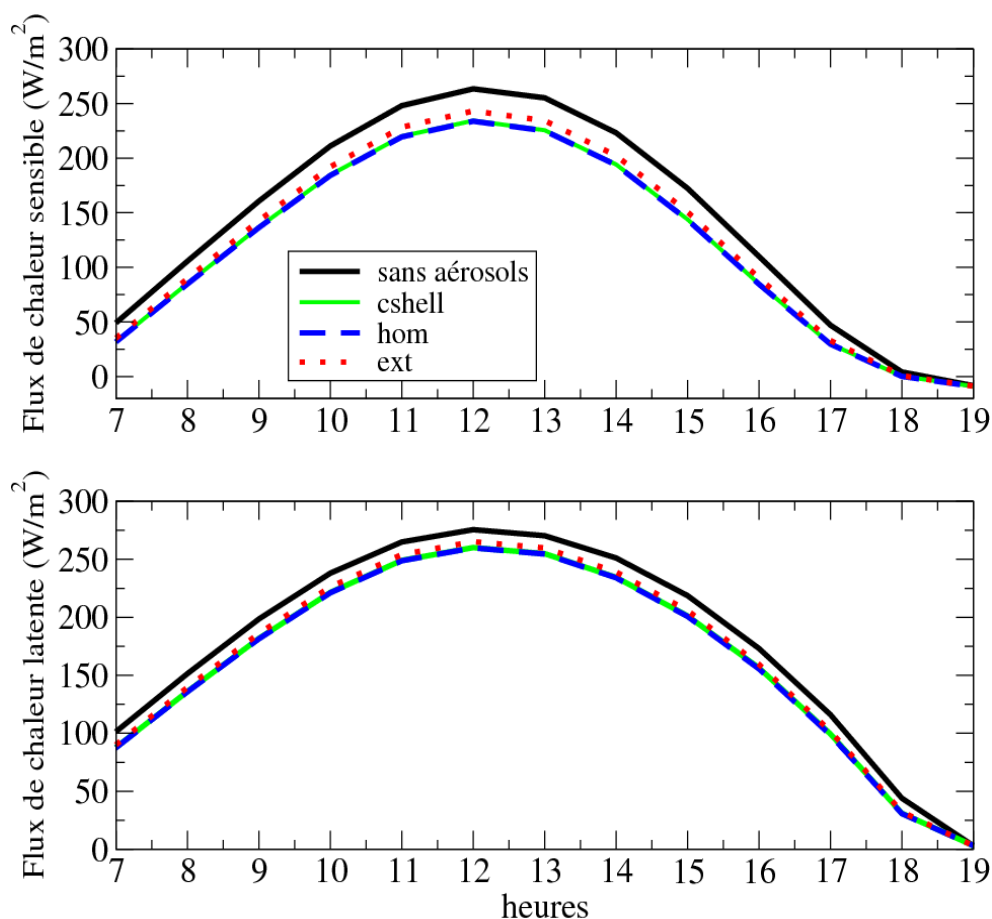


FIG. 4.7 – Évolutions journalières des flux de chaleur sensible et latente (en W/m^2) simulées sans l'influence des aérosols et avec l'influence des aérosols pour les trois types de mélange considérés.

Nous pouvons voir que la diminution des flux de chaleur sensible (transport de chaleur par conduction) et latente (flux de chaleur associé à la vapeur d'eau introduite dans l'atmosphère par évaporation), liée à l'effet des aérosols, est **non négligeable**. La réduction du flux de chaleur latente est moins prononcée, suggérant ainsi que **l'impact des aérosols sur le gradient d'humidité entre le sol et l'atmosphère est moins important que leur impact sur le gradient de température**. Cette constatation a déjà été mise en avant par *Fan et al. (2008)* lors de leur étude de modélisation de l'effet direct et semi-direct des aérosols à Houston aux États-Unis.

Une deuxième remarque que l'on peut faire en analysant les résultats de simulation est que la diminution du flux de chaleur sensible est légèrement moins marquée en mélange externe du fait d'un forçage radiatif direct en surface plus faible (cf Tableau 4.3).

En terme d'intensité, la réduction du flux de chaleur sensible est maximale entre 12 h et 13 h et atteint 20–30 W/m^2 (8–12 %) tandis que la réduction est relativement constante tout au long de la journée pour le flux de chaleur latente avec des valeurs comprises entre 11 et 18 W/m^2 (4–8 %).

Ces valeurs sont cohérentes avec celles simulées par *Pandithurai et al. (2008)* pour le flux de chaleur sensible ($-22 W/m^2$) à partir de mesures photométriques de propriétés optiques ($AOT(500\text{ nm})=0.50$, $SSA(550\text{ nm})=0.9$) en Inde, dans le cas d'un mélange de poussières minérales et d'aérosols de pollution anthropique.

Pour des aérosols de feux de biomasse, Wang and Christopher (2006) ont simulé des impacts plus faibles avec une réduction du flux de chaleur sensible de 4.7 W/m^2 et du flux de chaleur latente de 7.9 W/m^2 du fait d'une épaisseur optique mesurée moins importante ($\text{AOT}(550 \text{ nm}) = 0.18$).

A l'inverse, Mallet et al. (2009) ont simulé une diminution importante du flux de chaleur sensible atteignant $100\text{--}150 \text{ W/m}^2$ (en milieu de journée) lors d'un soulèvement de poussières en Afrique de l'Ouest ayant entraîné une charge en aérosols importante ($\text{AOT}(550 \text{ nm}) = 0.8\text{--}1.2$).

En parallèle, la présence des particules dans l'atmosphère provoque un échauffement radiatif de la couche atmosphérique par absorption du rayonnement solaire ainsi qu'un refroidissement radiatif près du sol dû à la diminution des flux de chaleur émis par la surface terrestre. Ces deux effets peuvent se quantifier par, respectivement, le **taux d'échauffement radiatif "solaire"** et le **taux de refroidissement radiatif "terrestre"** présentés ci-après (Figure 4.8).

Ces profils verticaux sont moyennés entre 12 h et 13 h (moment de la journée où l'effet radiatif direct des aérosols est le plus important).

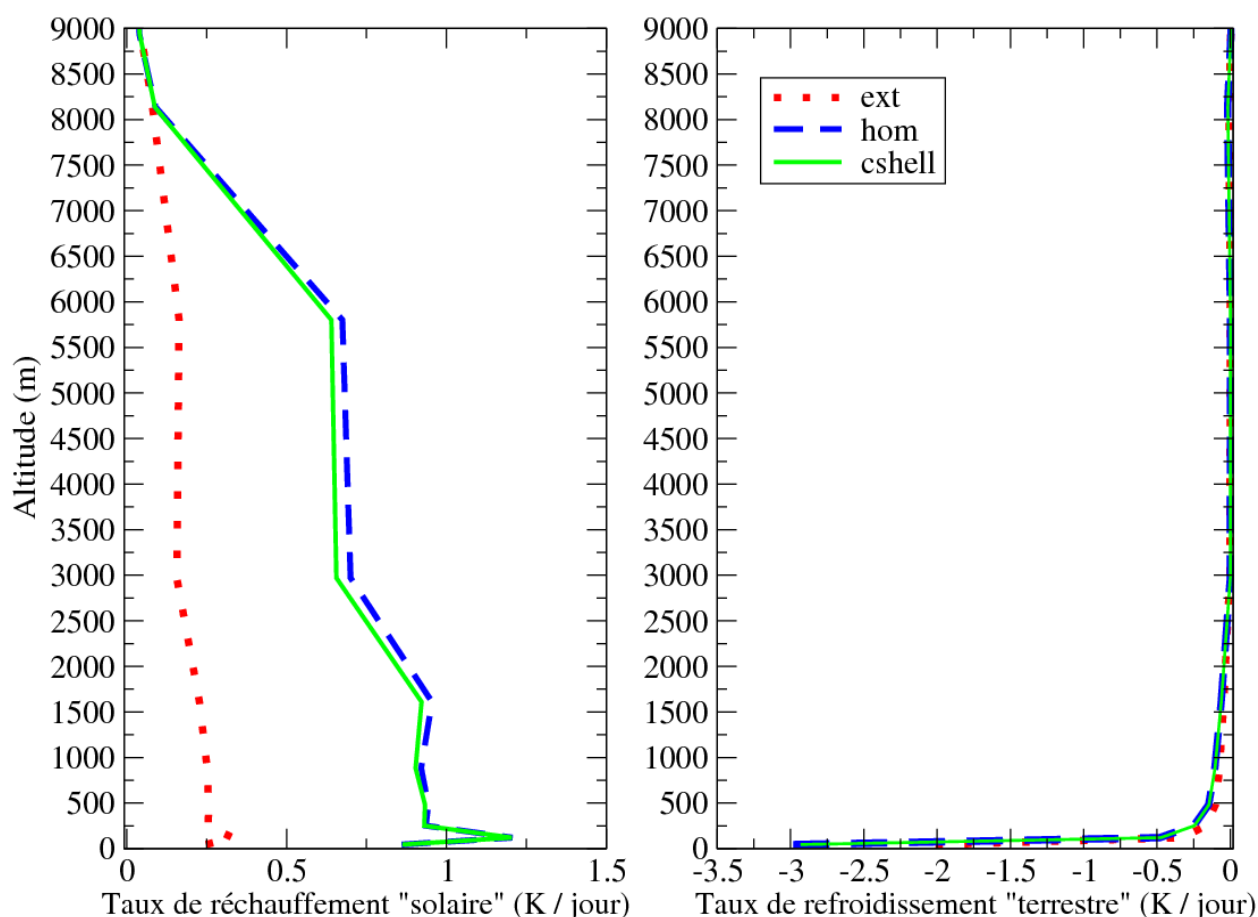


FIG. 4.8 – Taux de réchauffement radiatif "solaire" et de refroidissement radiatif "terrestre" (en K / jour) dus à la présence des particules, moyennés entre 12h et 13h.

Les aérosols considérés en mélange interne (homogène et core-shell) induisent un

échauffement radiatif de la basse troposphère compris entre + **0.65 K/jour** et + **1.21 K/jour** avec un maximum de réchauffement en bas de la couche limite, en accord avec les profils verticaux des coefficients d'absorption présentés à la figure 4.6. Au dessus de 6 kilomètres d'altitude, l'échauffement radiatif diminue progressivement pour devenir négligeable à partir de 8 kilomètres d'altitude. L'échauffement est moindre pour des particules considérées en mélange externe (+ 0.16–0.33 K/jour) car l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'aérosols est dans ce cas plutôt faible (cf Figure 4.6).

Pour comparaison, *Rajeev et al. (2010)* ont simulé un taux d'échauffement solaire atteignant, en moyenne durant la journée, 0.8 K/jour (AOT (500 nm) = 0.52, SSA (500 nm) = 0.90) lors d'épisodes de pollution particulaire dans le sud du continent indien. Le taux d'échauffement que nous avons obtenu est, par contre, inférieur à celui simulé par *Saha et al. (2008)* dans la région de Toulon (2 K/jour en moyenne) du fait de la prépondérance d'aérosols absorbants au cours des journées étudiées (SSA (525 nm) = 0.7–0.8). A l'inverse, l'étude de *Kedia et al. (2010)* a mis en avant, durant la période de la pré-mousson indienne, un taux d'échauffement plutôt faible (0.4 K/jour en moyenne entre mars et mai 2006) malgré une charge en aérosols modérée (AOT(500 nm)= 0.32) car la composition chimique des particules était dominée par des espèces diffusantes.

La diminution des flux de chaleur émis par la surface induit un refroidissement radiatif important dans les premières centaines de mètres de l'atmosphère atteignant **3 K/jour en mélange interne homogène et core-shell** et **2 K/jour en mélange externe**. Au dessus, l'influence de la diminution des flux de chaleur devient moins importante avec un refroidissement radiatif faible (< 0.2 K/jour).

Ce type de profil, présentant un gradient prononcé de refroidissement radiatif en bas de la couche limite, est similaire à celui simulé récemment par *Wendisch et al. (2008)* à partir de profils verticaux d'extinction (lidar, photomètre) et des mesures d'absorption (spectrophotomètre à absorption) par la couche d'aérosols effectuées dans le sud-est de la Chine.

La résultante de ces deux effets nous montre que c'est le refroidissement radiatif qui domine en bas de la couche limite alors qu'au-dessus le réchauffement radiatif induit par l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols devient supérieur au refroidissement. Il en résulte ainsi un "*effet stabilisant*" qui va avoir tendance, dès lors, à diminuer le brassage de la masse d'air par les tourbillons convectifs.

La capacité de dispersion de la pollution de l'air dans une zone donnée est directement reliée à deux paramètres :

(1) La hauteur de la couche limite : Plus la couche limite sera développée et plus la dispersion verticale des polluants sera importante.

(2) La vitesse horizontale du vent : Plus elle sera élevée, plus les polluants seront transportés hors de la zone considérée.

Le produit des paramètres (1) et (2) définit l'**indice de ventilation de l'air** (*Holzworth, 1972*).

Sur la figure 4.9, nous voyons que l'effet stabilisant des aérosols entraîne une diminution du développement diurne de la couche limite compris entre **40 et 216 mètres** en mélange interne (homogène et core-shell) et entre **33 et 146 mètres** en mélange externe.

La diminution la plus importante étant simulée en milieu de journée (entre 12 h et 14 h) lorsque la couche limite est bien développée.

On peut remarquer que même les aérosols peu absorbants (mélange externe) ont un effet non négligeable sur le développement de la couche limite.

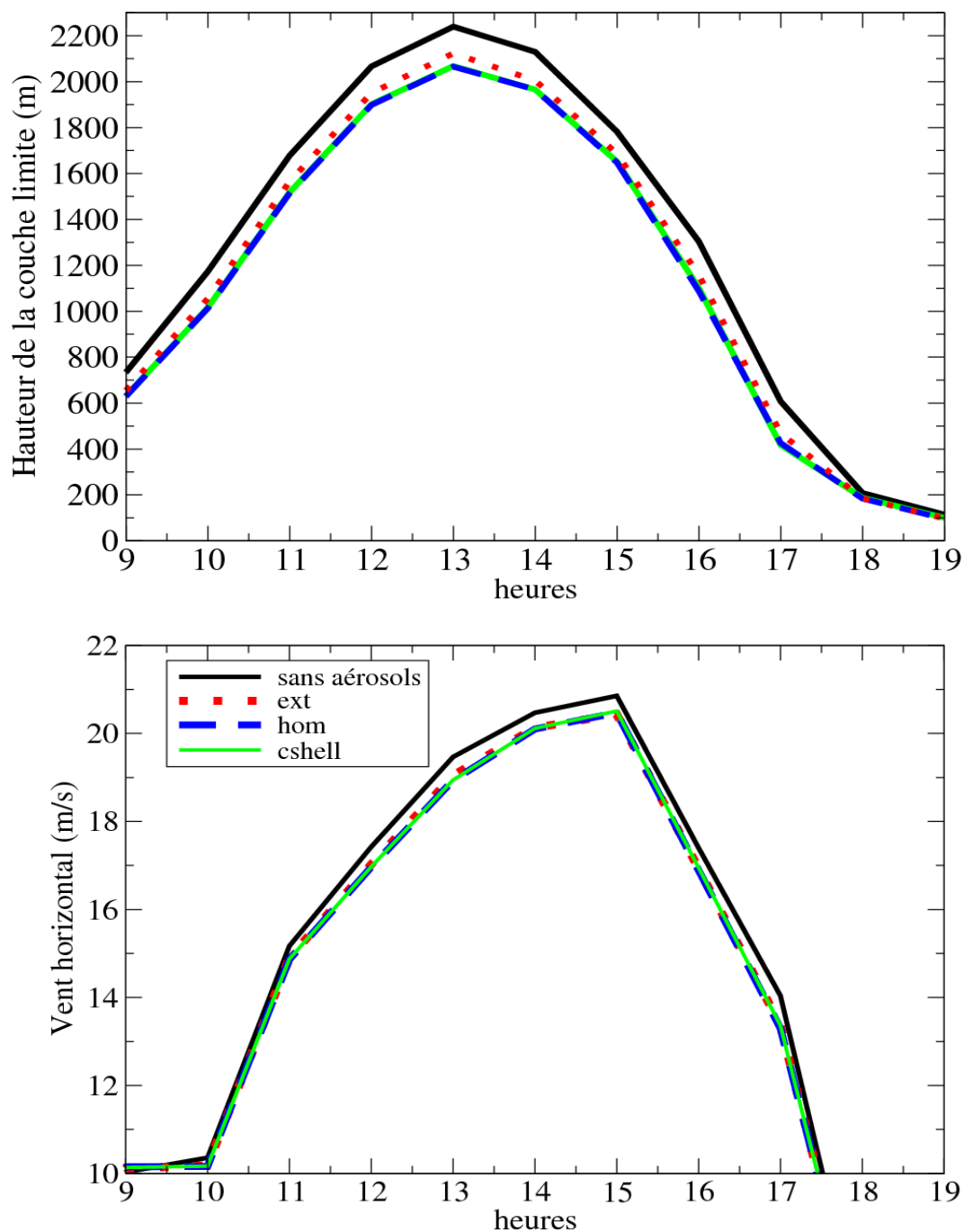


FIG. 4.9 – Influence des aérosols sur le développement de la couche limite et sur la vitesse horizontale du vent.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par *Wendisch et al. (2008)* qui simulent, à partir de mesures de propriétés optiques d'aérosols et d'un modèle de couche limite

associé à un code de transfert radiatif, une diminution du développement de la couche limite (entre 10 et 20 %) due à l'absorption du rayonnement par les particules, en bon accord avec des mesures lidars de hauteurs de couche limite.

Parallèlement, l'effet radiatif direct des aérosols induit également une diminution du vent horizontal (intégré entre la surface et le sommet de la couche limite) durant l'après-midi (\simeq 11–17 heures). Durant cette période de la journée, on simule une réduction à peu près équivalente pour les trois types de mélange considérés et qui atteint 0.61 m/s soit 6 %, entre 14 h et 15h.

Cette diminution de la hauteur de la couche limite associée à la diminution du vent horizontal aboutit à une **réduction de la ventilation de l'air (moyennée entre 7h et 19 h) égale à 12 % en mélange externe, 14 % en mélange en core-shell et 15 % en mélange interne homogène, comparée à une atmosphère sans aérosols.**

Cette diminution de la ventilation de l'air, conséquence de l'effet radiatif direct des aérosols, pourrait impliquer une augmentation de la concentration en particules d'un même ordre de grandeur. En retour, cette aggravation de la concentration en particules pourrait contribuer à diminuer davantage la ventilation de l'air en accentuant l'effet radiatif direct des aérosols et l'effet associé de stabilisation de la couche limite.

Nous voyons donc ici que cette rétroaction positive entre la concentration en particules et la réduction de leur dispersion pourrait être un des facteurs ayant contribué à l'accumulation de la pollution particulaire observée durant la canicule de 2003 sur certaines zones d'Europe de l'ouest (bassin Méditerranéen, vallée du Pô, etc.) (*Vautard et al., 2007*). Cette question reste à étudier par la suite.

4.1.3 Conclusions

Cette partie de chapitre avait pour principal objectif de simuler le forçage radiatif direct des aérosols durant la canicule de 2003 en Europe de l'ouest et ses rétroactions associées sur la dynamique de l'atmosphère. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur un couplage off-line entre le modèle CHIMERE, associé au module optique développé et évalué au chapitre précédent, et le modèle de météorologie méso-échelle WRF.

Les résultats de nos simulations indiquent clairement **la modification du bilan radiatif terre-atmosphère par les aérosols atmosphériques** ; ces modifications variant suivant le type de mélange des aérosols. En mélange interne homogène et core-shell, pour lesquels les aérosols ont des propriétés absorbantes, la présence des particules réduit le flux solaire atteignant la surface ($\Delta F_{BOA} \simeq -(10-30) \text{ W/m}^2$) par rétro-diffusion de l'énergie solaire vers l'espace ($\Delta F_{TOA} \simeq -(1-10) \text{ W/m}^2$) mais également par absorption du rayonnement dans la couche atmosphérique ($\Delta F_{atm} \simeq +(5-23) \text{ W/m}^2$) ; le forçage radiatif atmosphérique étant le plus élevé dans le sud-est de la France, région où l'AOT modélisée est la plus importante (AOT (400 nm) = 0.55-0.60 en moyenne, en bon accord avec les mesures AERONET).

Au-dessus de cette région, l'effet radiatif direct des aérosols provoque **un refroidissement de l'air près du sol** atteignant (en moyenne journalière durant la période étudiée) 0.24 ± 0.05 K en mélange externe, 0.31 ± 0.06 K en mélange interne homogène et 0.30 ± 0.06 K en mélange en core-shell. La déstabilisation du bilan radiatif de la surface terrestre par les particules engendre une **réduction des flux de chaleur sensible** (8–12 %) et **latente** (4–8 %) aboutissant à un taux de refroidissement radiatif en bas de la couche limite égal à 2–3 K/jour en milieu de journée. Associée à ce taux de refroidissement radiatif dans les premières centaines de mètres de l'atmosphère, l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'aérosols provoque également un taux d'échauffement radiatif égal à + 0.65–1.21 K/jour (en milieu de journée) au-dessus de ce refroidissement, induisant **un effet stabilisant de l'atmosphère** ayant pour conséquence de réduire la hauteur maximale de la couche limite (–(146–216) mètres entre 12 h et 14 h). En parallèle à cette réduction de la hauteur de la couche limite, l'effet radiatif direct des aérosols a aussi pour impact de **diminuer la vitesse horizontale du vent au sein de la couche limite**, notamment en milieu de journée où la réduction atteint 6 % entre 14 h et 15 h. L'effet conjugué de la diminution de la hauteur maximale de la couche limite (diminution de la dilution verticale) et de la réduction du vent horizontal (réduction du transport horizontal) résulte en une **diminution de la ventilation de l'air** égale à, en moyenne durant la période étudiée, 12 % en mélange externe, 14 % en mélange en core-shell et 15 % en mélange interne homogène, suggérant ainsi une augmentation de la concentration en particules d'un même ordre de grandeur.

Au cours de cette étude de modélisation, **nous avons clairement mis en évidence une rétroaction positive entre l'effet radiatif direct des aérosols et la diminution de la ventilation de l'air**, ce qui pourrait être un des facteurs ayant contribué à l'accumulation de la pollution particulaire observée dans certaines régions d'Europe de l'ouest durant la canicule de l'été 2003.

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec des études de modélisation récentes associées à des mesures expérimentales montrant un effet stabilisant de la couche limite provoqué par l'effet radiatif direct des aérosols.

4.2 Impact du forçage radiatif direct sur la pollution photochimique

La photochimie joue un rôle important dans la chimie atmosphérique, notamment durant les périodes de fort ensoleillement. Cependant, les réactions photochimiques sont sensibles à certains facteurs comme la présence des aérosols car en interagissant avec le rayonnement ultraviolet, les particules vont modifier les taux de photolyse et les réactions associées de production/destruction de certains composés gazeux comme l'ozone.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'impact des aérosols sur le bilan d'ozone et la formation de certains aérosols secondaires comme les secondaires organiques ou les sulfates. Pour cela, nous avons couplé le modèle CHIMERE au code de transfert radiatif TUV afin de calculer les taux de photolyse en prenant en compte l'effet des aérosols via le module optique que j'ai développé.

4.2.1 Présentation de l'outil de modélisation

Description du code de transfert radiatif TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model)

Le modèle TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model) (*Madronich and Flocke, 1998*) est un modèle de transfert radiatif développé au NCAR. La version utilisée dans notre étude est la 4.6 (sortie en mars 2009) qui est en téléchargement libre sur le site : <http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>.

Ce modèle est largement utilisé par la communauté scientifique et permet de calculer le flux solaire, le flux actinique et les taux de photolyse pour de nombreuses réactions photolytiques.

La photolyse est le processus de rupture d'une liaison covalente de certaines molécules chimiques par les radiations solaires de courte longueur d'onde, décomposant celles-ci en fragments hautement réactifs. Ce processus est extrêmement important car il joue un rôle critique dans le contrôle de l'abondance de nombreux polluants atmosphériques comme l'ozone ou le dioxyde d'azote. Le taux de photodissociation, ou taux de photolyse, dépend donc à la fois du rayonnement atmosphérique (appelé flux actinique) et des propriétés propres à chaque molécule, représentant ses capacités à être brisée par le rayonnement (section efficace d'absorption et rendement quantique).

Le taux de photolyse J (s^{-1}) d'une espèce chimique est calculé de la manière suivante :

$$J(s^{-1}) = \int_{\lambda} \sigma(\lambda, T) \cdot \phi(\lambda, T) \cdot F(\lambda) d\lambda \quad (4.5)$$

où $\sigma(\lambda, T)$ et $\phi(\lambda, T)$ sont respectivement la section efficace d'absorption ($cm^2.molécule$) et le rendement quantique ($photons.cm^{-2}.s^{-1}.nm^{-1}$) de la molécule considérée et T la température de l'atmosphère.

La section efficace d'absorption rend compte de la probabilité de collision entre un photon de longueur d'onde donnée et la molécule considérée, tandis que le rendement quantique est la probabilité que la molécule soit dissociée après collision avec le photon. Le profil vertical de la température de l'air, qui va avoir un impact sur la valeur de ces deux paramètres, est issu du modèle WRF fournissant les champs météorologiques nécessaires au modèle CHIMERE.

Le flux actinique est calculé en intégrant le flux solaire sur tous les angles de la sphère en considérant 5646 longueurs d'ondes comprises entre 120 nm et 1250 nm. Cette haute résolution dans les longueurs d'ondes permet de prendre en compte avec précision l'impact des aérosols et des nuages sur le calcul des taux de photolyse.

En effet, lorsqu'il va traverser l'atmosphère, le flux actinique va être atténué en fonction de l'absorption et de la diffusion moléculaire (principalement l'ozone et l'oxygène) mais aussi de la présence des nuages et des aérosols. Concernant les nuages et les aérosols, cette atténuation est calculée en prenant en compte l'épaisseur optique, l'albédo de simple diffusion et le paramètre d'asymétrie. Précisons que la modification des propriétés optiques des nuages liée à l'activation des aérosols en noyau de condensation n'est pas prise en

compte dans notre approche.

Dans TUV, les nuages sont représentés suivant trois types (nuage bas, de l'étage moyen et de haute altitude) : l'altitude de leurs bases et de leurs sommets ainsi que leurs épaisseurs optiques respectives sont fournies par le modèle météorologique (ici WRF) utilisé en entrée de CHIMERE. Les albédos de simple diffusion et les paramètres d'asymétrie sont considérés constants avec la longueur d'onde et sont pris respectivement égaux à 0.99 et 0.85 pour les trois types de nuages. Notons que les conditions anticycloniques qui ont prévalu dans le sud-est de la France durant la période étudiée suggèrent un impact faible des nuages sur la modification des taux de photolyse simulés, comme en témoigne la quasi-absence de couvert nuageux au-dessus de la région d'étude durant le 10 et le 12 août 2003 (cf Figure 4.10).

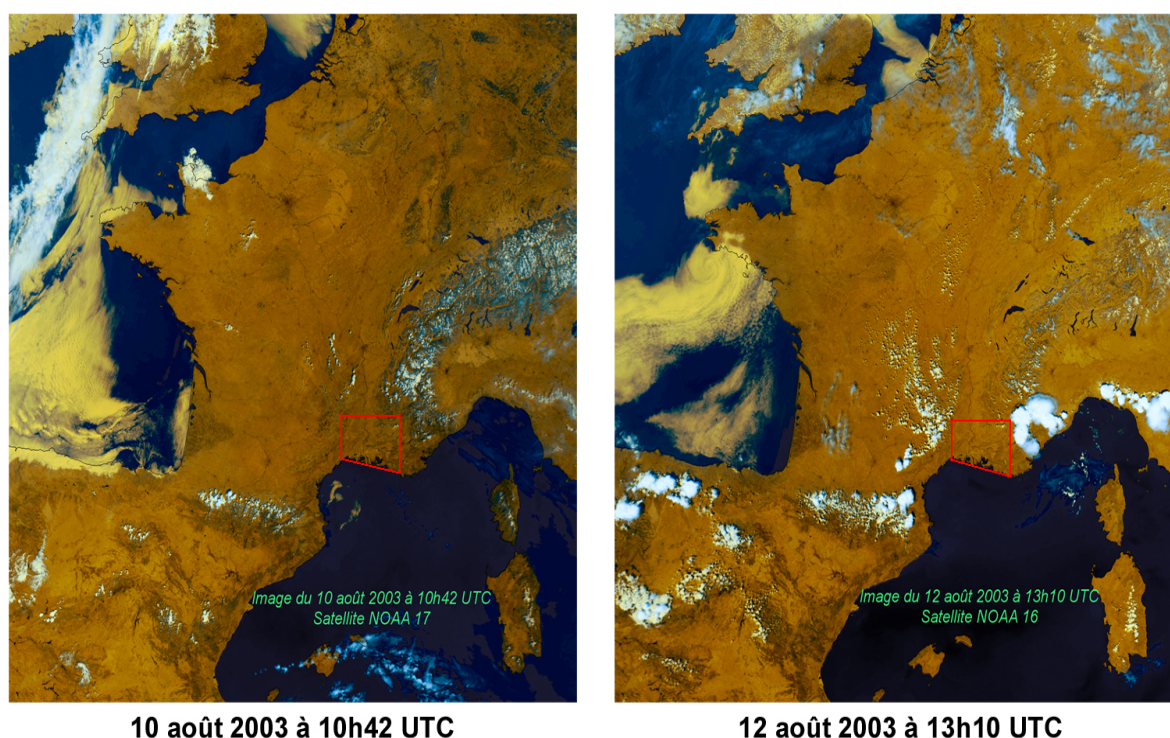


FIG. 4.10 – Images satellites visibles pour les journées du 10 et 12 août 2003, issues des satellites NOAA 16 et 17 (source Météo France). En rouge est représentée la région étudiée.

Concernant les aérosols, les trois propriétés optiques (AOT, SSA et g) sont calculées à 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm et 700 nm à l'aide du module optique de CHIMERE puis interpolées sur la grille de longueurs d'ondes de TUV (comprises entre 120 et 1250 nm). Les indices de réfraction complexe de chaque espèce chimique utilisés lors de ce calcul sont répertoriés dans le tableau suivant :

Espèce	Indice de réfraction complexe (n - ik)	
	200–400 nm	500–700 nm
Nitrate	1.53-i0.006	1.53-i0.006
Ammonium	1.52-i0.0005	1.52-i0.0005
Sulphate	1.44-i10 ⁻⁸	1.43-i2.6×10 ⁻⁸
OC	1.45-i0.001	1.45-i0.001
BC	1.87-i0.569	1.87-i0.569
SOA	1.45-i0.001	1.45-i0.001
Sels marins	1.45-i0.0056	1.45-i5×10 ⁻⁵
Poussières minérales	1.52-i0.008	1.51-i0.008
eau	1.34-i2×10 ⁻⁹	1.33-i3.4×10 ⁻⁸

TAB. 4.4 – Indices de réfraction complexe de chaque espèce chimique (entre 200 nm et 700 nm) utilisés pour calculer les propriétés optiques des aérosols en entrée du code de transfert radiatif TUV (adapté du tableau 3.2).

Précisons que nous n'avons pas pris en compte, lors du calcul des propriétés optiques des particules, d'éventuelles capacités du carbone organique à absorber le rayonnement ultraviolet (cf section 2.2.1) en considérant ici la partie complexe de l'indice de réfraction de l'OC et du SOA proche de zéro (cf Tableau 4.4).

Pour calculer le flux actinique permettant d'évaluer les taux de photolyse le long de la colonne atmosphérique, le modèle TUV dispose de plusieurs méthodes de résolution de l'équation du transfert radiatif. La méthode utilisée dans notre étude est *l'approximation d'Eddington* (Joseph et al., 1976) qui est un bon compromis entre la rapidité de temps de calcul et la précision des flux radiatifs estimés.

Couplage on-line entre TUV et CHIMERE

Contrairement aux simulations WRF précédentes pour lesquelles le modèle météorologique était "forcé" off-line avec les sorties optiques du modèle CHIMERE, ici le couplage entre le code radiatif TUV et le modèle CHIMERE est effectué de manière "on-line". Concrètement, le code radiatif TUV est **intégré** dans le modèle CHIMERE en tant que sous-routine de calcul de manière à ce que les deux fonctionnent **simultanément**. Durant la simulation, les propriétés optiques simulées par CHIMERE sont lues en entrée du code TUV de manière à calculer les taux de photolyse sous l'influence des aérosols. En sortie, ces taux de photolyse sont utilisés dans CHIMERE pour calculer les concentrations des polluants photochimiques. Cette chaîne de calcul est réalisée à un pas de temps de 15 minutes, les concentrations des polluants étant quant à elles mises à jour toutes les heures dans le fichier de sortie de CHIMERE.

Pour estimer l'impact des aérosols sur les taux de photolyse, deux simulations sont réalisées :

(1) Dans la première, les taux de photolyse sont calculés sans prendre en compte les propriétés optiques des aérosols. Ici, l'atténuation du flux solaire est donc uniquement due aux gaz et aux nuages (CHIMERE-TUV(gaz-nuages)).

(2) Dans la seconde, on **rajoute l'extinction du rayonnement par la couche d'aérosols** dans le calcul des taux de photolyse (CHIMERE-TUV(gaz-nuages-aérosols)).

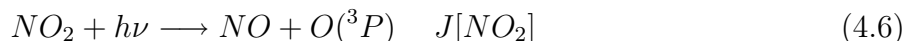
La différence des deux simulations nous donne alors l'impact des aérosols sur les taux de photolyse et les concentrations des polluants associés.

4.2.2 Résultats des simulations pour le cas de la canicule de 2003

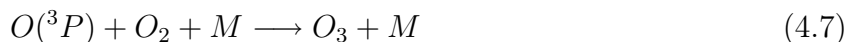
Sauf explicitement précisé, les résultats présentés dans ce paragraphe seront moyennés géographiquement sur la même région du sud-est de la France que celle étudiée précédemment, incluant les villes de Marseille, Avignon et Carpentras (cf zone verte sur la Figure 4.5).

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'impact des aérosols sur les taux de photolyse du NO_2 ($J[\text{NO}_2]$) et de l'ozone ($J[\text{O}_3]$) qui gouvernent principalement la formation d'ozone, de NO_2 et des radicaux OH dans la troposphère.

En effet, la source majeure d'ozone dans la troposphère est le résultat de la photolyse du NO_2 :

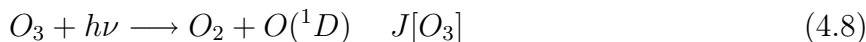


suivi de la réaction de l'atome d'oxygène dans l'état fondamental ($\text{O}({}^3P)$) avec une molécule de dioxygène (O_2) et où M est un corps tiers facilitant la réaction :



Étant donné que la réaction 4.7 est rapide, le taux de formation d'ozone est déterminé par le taux de photolyse $J[\text{NO}_2]$, constante de la réaction 4.6.

En retour, le puits principal d' O_3 , durant la journée, est sa photodissociation selon la réaction :



L'atome d'oxygène dans l'état excité ($\text{O}({}^1D)$) va alors rapidement réagir avec une molécule d'eau pour former des radicaux OH :



Cette dernière réaction étant la source principale des radicaux OH dans la troposphère. Ces radicaux sont très importants dans la chimie atmosphérique car ils sont impliqués dans la formation des aérosols secondaires en tant qu'oxydants de leurs précurseurs gazeux. Par exemple, ils participent à l'oxydation du SO_2 pour la formation du sulfate (H_2SO_4), des COV pour la formation des aérosols secondaires organiques (SOA) ou bien du NO_2 pour la formation de l'acide nitrique (HNO_3), lequel peut condenser pour former

du nitrate particulaire.

L'impact des aérosols sur les taux de photolyse (près de la surface) du dioxyde d'azote et de l'ozone est reporté sur la figure 4.11 :

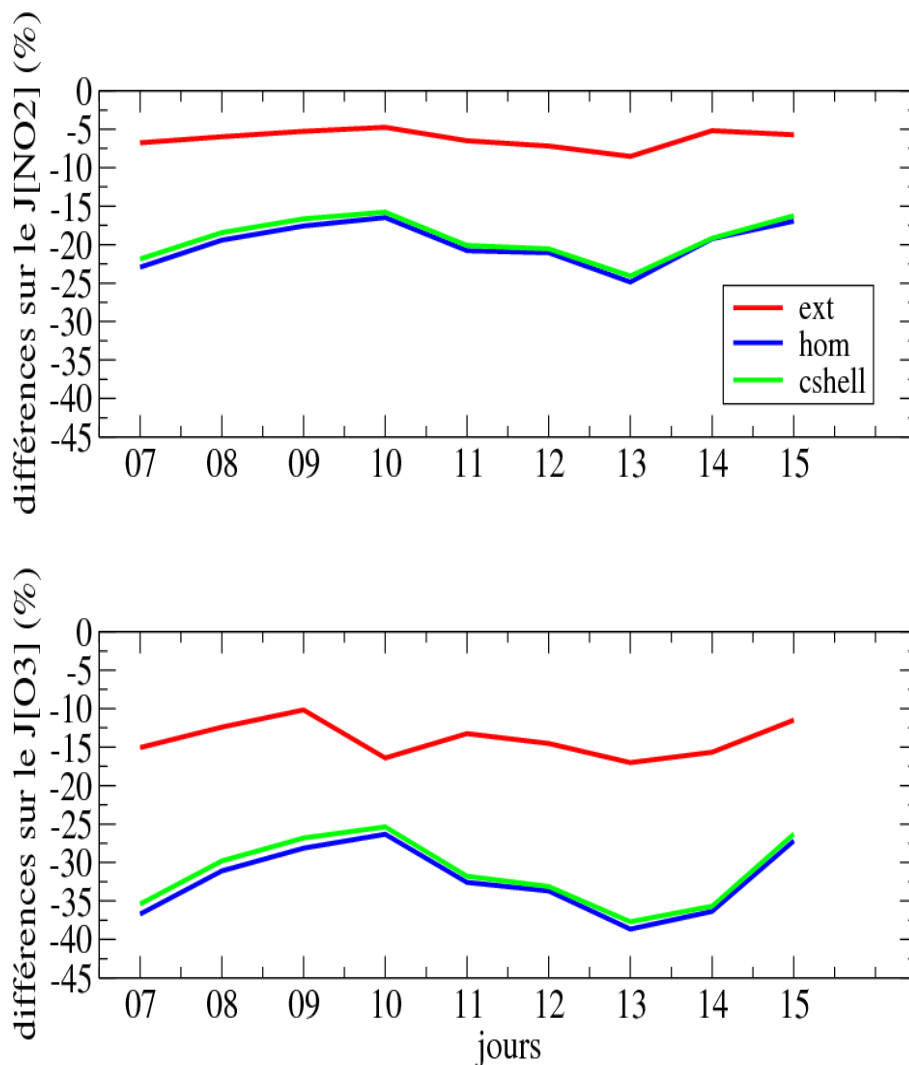


FIG. 4.11 – Impact des aérosols sur les taux de photolyse (près de la surface) du NO₂ et de l'O₃ (en %) moyennés, pour chaque journée, entre 07 h et 19 h.

Pour chaque journée de la période étudiée, la figure 4.11 nous montre que la présence de la couche d'aérosols induit une perturbation des taux de photolyse du NO₂ et de l'O₃ près de la surface qui varie selon le type de mélange considéré.

En mélange interne homogène et core-shell, les aérosols provoquent une diminution importante des valeurs de J[NO₂] et J[O₃] due à l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'aérosols. Durant les journées considérées, les réductions moyennes (entre 07 et 19 h) de J[NO₂] et J[O₃] sont comprises, respectivement, entre **16 % et 23 %** et entre **25 % et 39 %**.

Ces valeurs sont cohérentes avec l'étude récente de *Real and Sartelet (2010)* qui ont simulé, avec le modèle de chimie transport Polyphemus-Polair3D couplé au code de transfert

radiatif Fast-J, des réductions de $J[\text{NO}_2]$ et de $J[\text{O}_3]$ atteignant 30 % (en moyenne mensuelle) en Europe durant l'été pour des aérosols considérés en mélange interne ($\text{AOT}(550 \text{ nm}) \simeq 0.6\text{--}0.7$). De même, *Hodzic et al. (2007)* ont simulé une diminution de la photolyse atteignant 15 à 30 % lors d'épisodes de feux de biomasse ayant affecté l'Europe de l'ouest durant l'été 2003 ($\text{AOT}(550 \text{ nm}) = 0.7\text{--}0.8$, $\text{SSA}(532 \text{ nm}) = 0.83\text{--}0.87$).

En mélange externe pour lequel les aérosols sont faiblement absorbants, les réductions moyennes de $J[\text{NO}_2]$ et $J[\text{O}_3]$ sont moins prononcées et atteignent, au maximum, **9 % et 17 %**.

D'après les équations (4.6) à (4.9), l'altération de $J[\text{NO}_2]$ et $J[\text{O}_3]$ par la couche d'aérosols suggère par conséquent une modification des concentrations près de la surface du dioxyde d'azote et de l'ozone, comme nous pouvons le voir sur la figure suivante :

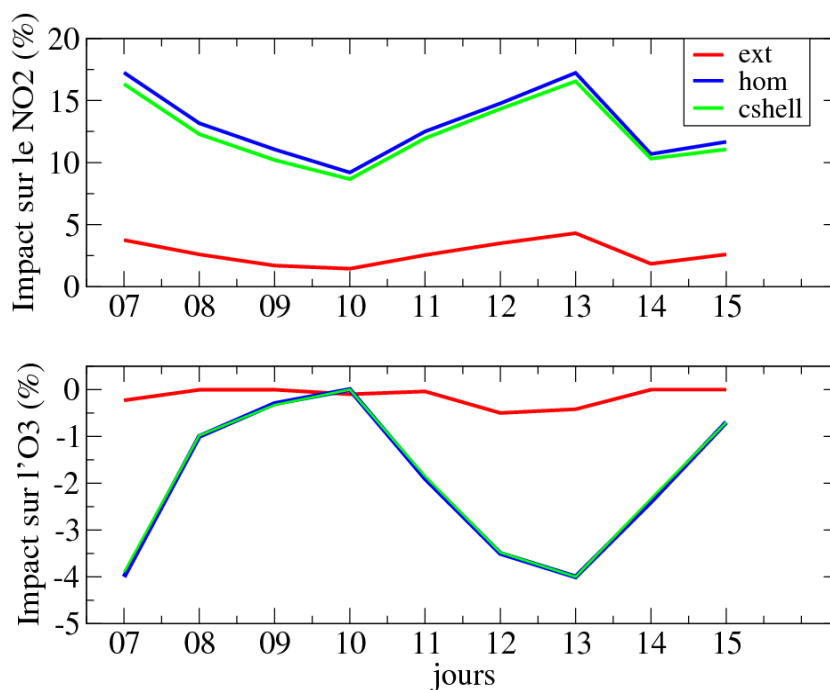


FIG. 4.12 – Modifications des concentrations diurnes (moyennées entre 7h et 19h) du NO_2 et d' O_3 près de la surface (en %) dues aux changements des taux de photolyse par les aérosols.

Nous voyons que l'impact le plus important concerne la concentration du NO_2 car elle va être principalement contrôlée durant la journée par la destruction photolytique du NO_2 (cf réaction 4.6).

En mélange interne homogène et core-shell, l'importante atténuation de $J[\text{NO}_2]$ (entre 16 et 23 %, cf Figure 4.11) aboutit à une augmentation de sa concentration en surface atteignant, en moyenne, **9 à 17 %** suivant les journées étudiées.

En mélange externe, les valeurs maximales de $J[\text{NO}_2]$ sont moins modifiées qu'en mélange interne, résultant dès lors en une faible augmentation de la concentration de dioxyde d'azote (2 à 4 %).

Concernant l'ozone, sa concentration en journée va être impactée à la fois par les variations de $J[\text{NO}_2]$ (production d' O_3 , cf réactions 4.6 et 4.7) et par les variations de $J[\text{O}_3]$ (destruction d' O_3 , cf réaction 4.8).

Concernant le mélange externe, l'impact des aérosols sur $J[\text{O}_3]$ et $J[\text{NO}_2]$ semble assez similaire, résultant en un effet très faible sur la concentration d'ozone en surface ($\simeq -0.5$ % au maximum), comme nous pouvons le voir sur la figure 4.12.

En mélange interne homogène et core-shell, l'effet de l'atténuation moyenne de $J[\text{NO}_2]$ semble légèrement dominer l'effet de l'atténuation moyenne de $J[\text{O}_3]$, aboutissant à une légère diminution de la concentration d'ozone en surface atteignant, au maximum, 4 % durant les journées du 07 et 13 août 2003.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par *Real and Sartelet (2010)* sur l'Europe qui simulent une diminution de la concentration surfacique en ozone comprise entre 4 et 8 % durant le mois de juillet 2001 au-dessus de régions où l'atténuation de la photolyse du NO_2 par les aérosols atteint 30 %. De même, *Mena-Carrasco et al. (2009)* ont mis en évidence une atténuation de 40 % du $J[\text{NO}_2]$ provoquée par l'importante pollution particulaire anthropique à Mexico City résultant en une diminution de la production d'ozone de 5 à 10 %, en bon accord avec les mesures de photolyse du NO_2 et de production d'ozone obtenues par avion au cours de la campagne MILAGRO.

Nos résultats sont néanmoins inférieurs à l'impact des aérosols sur le bilan d'ozone au-dessus de certaines régions polluées d'Asie. Par exemple, *Bian et al. (2007)* et *Wai and Tanner (2010)* ont montré une diminution de 30 % à 70 % de la concentration maximale en ozone associée à des charges en aérosols très importantes ($1 < \text{AOT}(550 \text{ nm}) < 2.5$) au-dessus de la Chine.

Le dépassement de certains seuils de concentrations d' O_3 est le critère le plus souvent utilisé par les autorités d'un pays pour informer le public sur les impacts sanitaires de la pollution à l'ozone. En général, le dépassement de ces seuils est évalué à l'aide de prévision numérique des concentrations, comme en France où le modèle CHIMERE est utilisé dans la plateforme nationale de surveillance de la qualité de l'air Prév'air.

La prise en compte de la modification des taux de photolyse due à l'extinction du rayonnement solaire par la couche d'aérosols dans les simulations numériques de CHIMERE pourrait jouer un rôle important en terme de surveillance de la qualité de l'air.

Sur la figure 4.13 sont représentées les concentrations d'ozone près de la surface ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) simulées par CHIMERE sans et avec l'influence des aérosols et mesurées à la station rurale de Saint Rémy de Provence (située à proximité d'Avignon) pour la période du 07 au 15 août 2003. Le seuil d'alerte à l'ozone de $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (en moyenne horaire pendant 3 heures consécutives) est également indiqué.

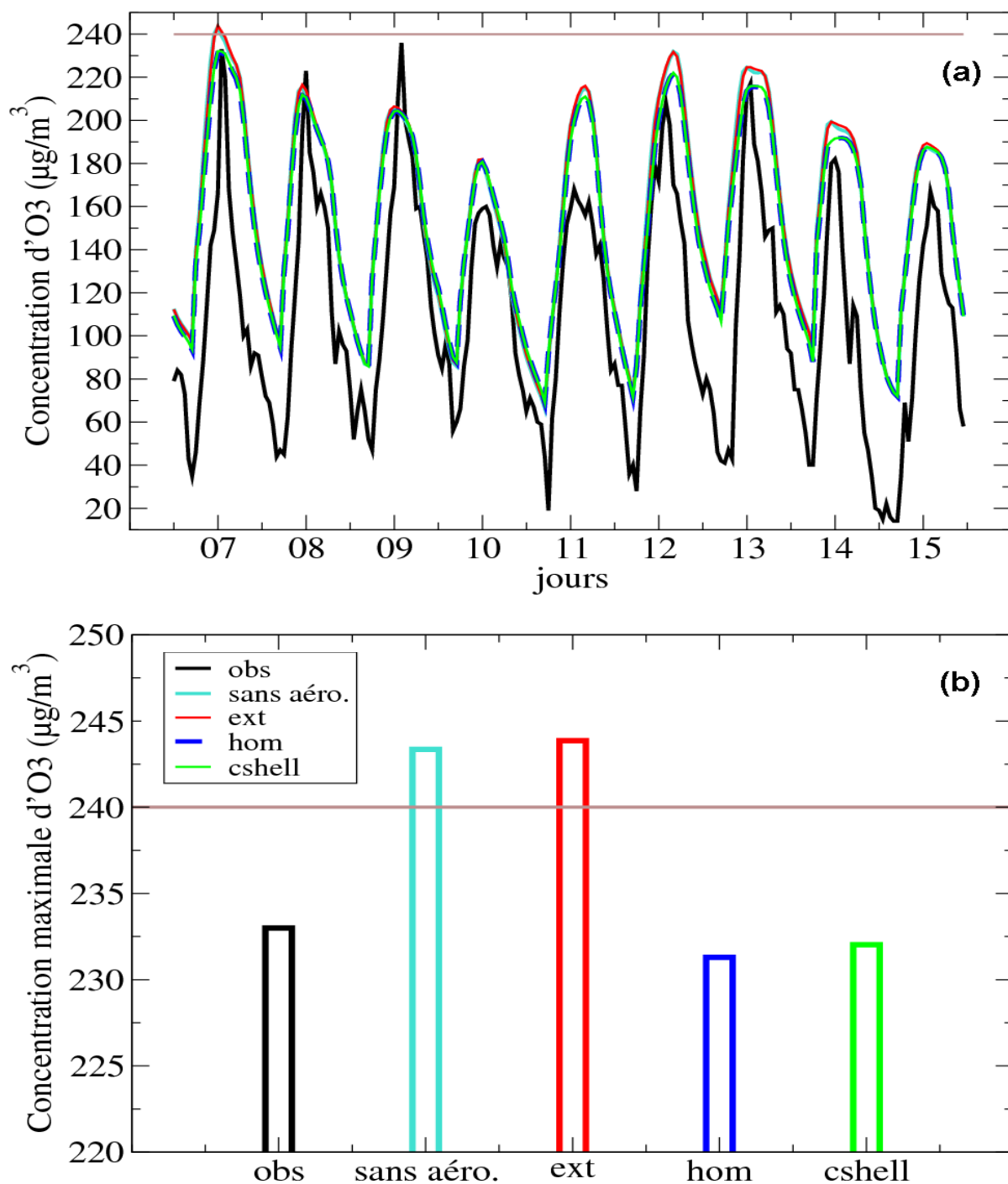


FIG. 4.13 – (a) Évolutions journalières, pour la période du 07 au 15 août 2003, de la concentration en ozone près de la surface (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) simulées par CHIMERE et mesurées à la station rurale de Saint Rémy de Provence (43.79° N , 4.83° E). Le seuil d'alerte au public de $240 \mu\text{g} / \text{m}^3$ (en moyenne horaire sur 3 heures) est indiqué par un trait marron. (b) Concentration maximale d'ozone (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) simulée par CHIMERE et mesurée à la station pour la journée du 07 août 2003.

Premièrement, cette courbe confirme le faible impact des aérosols sur les concentrations d'ozone simulées à la surface avec une diminution atteignant 3 % à 4 % aux cours de certaines journées (07, 12, 13 et 14 août) pour les mélanges interne homogène et core-shell.

L'évolution des concentrations d'ozone simulée en mélange externe (courbe rouge) suit, quant à elle, l'évolution des concentrations d'ozone simulée sans l'influence des aérosols (courbe bleue ciel).

Deuxièmement, nous pouvons voir que le modèle simule correctement, durant la journée, les concentrations mesurées à la station de Saint Rémy de Provence au cours de la période, sauf pour le 09 et le 11 août où les pics maximums d'ozone sont respectivement sous estimés et surestimés de 10–20 % par le modèle CHIMERE (cf Figure 4.13a). Au cours de la nuit, le modèle tend à surestimer les concentrations d'ozone tout au long de la période. Les raisons principales de cette surestimation pourraient être une mauvaise représentation du processus de dépôt et une sous-estimation de sa titration par le monoxyde d'azote ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$). Sur ce point, des tests de sensibilité seraient nécessaires pour évaluer l'impact des concentrations de NO_2 disponibles en début de journée sur les taux de photolyse du NO_2 et de l' O_3 et la concentration d'ozone résultante modélisée au cours de la journée.

L'élément important à retenir de cette simulation est qu'au cours de la journée du 07 août 2003, la concentration maximale d' O_3 simulée sans l'influence des aérosols atteint $243 \mu\text{g}/\text{m}^3$, niveau supérieur au seuil d'alerte au public. Par contre, **la prise en compte de l'effet des aérosols en mélange interne (homogène et core-shell) diminue le pic d'ozone de 3 à 4 % faisant passer la concentration en-dessous de cette limite (231 et 232 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en mélange interne homogène et core-shell), en bon accord avec les observations (233 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)** (cf Figure 4.13b).

Il faut noter qu'en mélange externe, le seuil d'alerte est également dépassé ($[\text{O}_3]_{\text{max}} = 244 \mu\text{g}/\text{m}^3$) car l'atténuation de la photolyse par les aérosols n'a dans ce cas qu'un impact négligeable sur le bilan d'ozone à la surface.

Parallèlement à l'impact sur les concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote, l'atténuation de la photolyse de l'ozone par la couche d'aérosols va également entraîner **une baisse de la production de radicaux OH** (via la diminution de la réaction 4.9) ayant des répercussions sur les concentrations de certaines particules secondaires telles que le sulfate et les aérosols secondaires organiques (cf Figure 4.14).

La réduction de la capacité oxydante de l'atmosphère entraîne une diminution de la concentration en sulfate (produit de l'oxydation du SO_2) et des aérosols secondaires organiques (issus de l'oxydation des COV).

En mélange interne (homogène et core-shell), la concentration de sulfate est diminuée, en moyenne, de **7 à 10 %** et la concentration de SOA de **4 à 6 %** aboutissant, par là même, à une réduction moyenne de la masse totale en particules (PM2.5 et PM10) de **3 à 5 %** durant la période étudiée.

Concernant le mélange externe, la production en radicaux OH est moins affectée par la présence des particules entraînant dès lors une faible réduction de la concentration en aérosols, comprise, en moyenne, entre 1 et 3 % suivant le composé considéré.

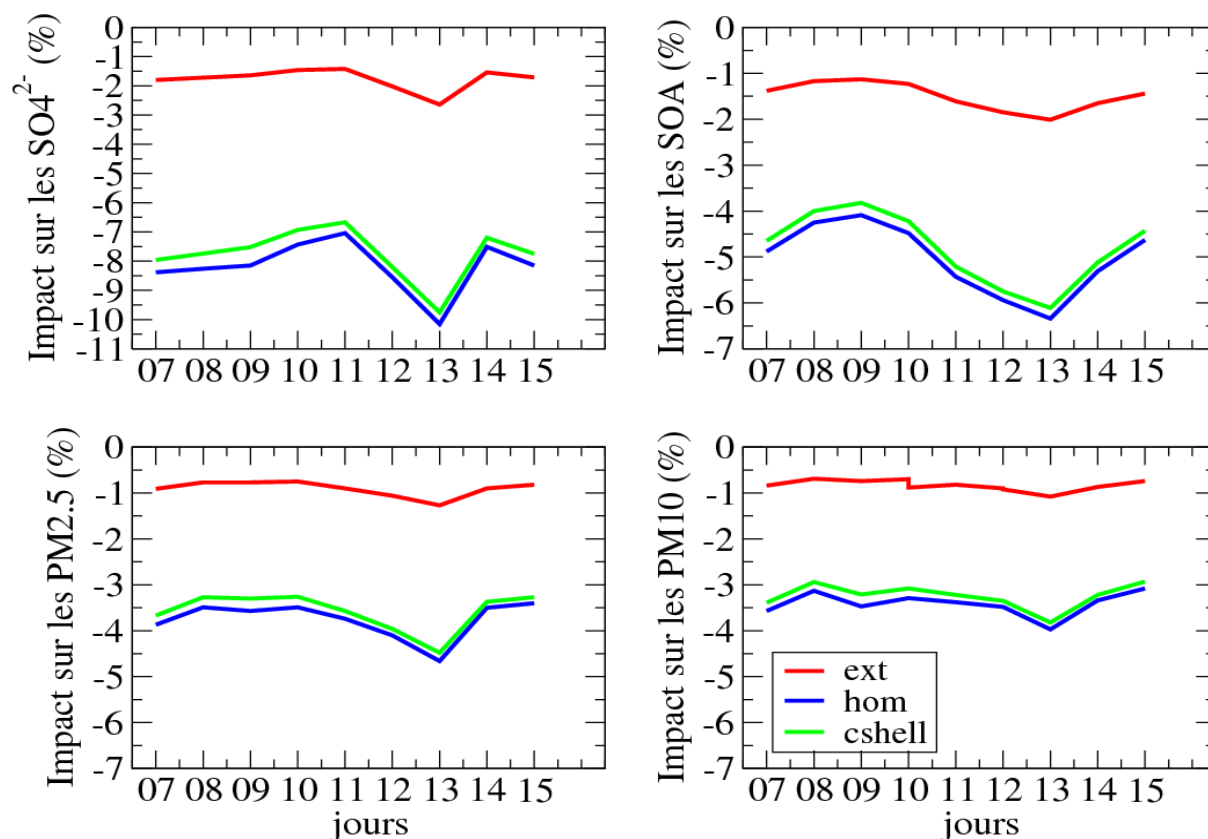


FIG. 4.14 – Modifications des concentrations de sulfate, d'aérosols secondaires organiques, de PM2.5 et de PM10 (en %), près de la surface, dues aux changements des taux de photolyse par les aérosols.

Ces résultats sont cohérents avec les travaux récents de *Real and Sartelet (2010)* qui simulent, en moyenne mensuelle pour juillet 2001, une baisse des concentrations de sulfate, SOA et PM10 atteignant, respectivement, 10 %, 10 % et 6 % au-dessus de régions d'Europe de l'ouest où la présence des aérosols tend à diminuer de manière importante les réactions de photolyse.

4.2.3 Conclusions

Cette dernière partie de chapitre avait pour but d'étudier l'impact de l'effet radiatif direct des aérosols sur la pollution photochimique simulée dans le sud-est de la France durant la période du 07 au 15 août 2003. Pour prendre en compte l'effet des aérosols sur les taux de photolyse, un couplage on-line a été effectué entre le modèle CHIMERE associé au module optique que j'ai développé et le code de transfert radiatif TUV.

Les résultats des simulations montrent **une diminution importante de la photolyse du NO₂ (entre 9% et 23 % en moyenne) et de l'ozone (entre 17 % et 39 %)**; la réduction la moins prononcée étant simulée en mélange externe pour lequel les aérosols sont moins absorbants. En retour, cette diminution de la photolyse du NO₂ entraîne **une augmentation de sa concentration** près de la surface, faible en mélange externe (2-4 %) mais plus prononcée en mélange interne homogène et core-shell (9-17 %). L'impact sur la concentration en ozone est plus complexe car elle dépend des effets des aérosols à la fois sur les taux de photolyse du NO₂ et également sur les taux de photolyse

de l'O₃. Durant la période étudiée, la réduction de l'ozone près de la surface due à l'effet des aérosols est négligeable en mélange externe mais **atteint 4 %** en mélange interne homogène et core-shell au cours de certaines journées. Bien que faibles, ces impacts ont des conséquences en terme de surveillance de la qualité de l'air dans cette région. En effet, au cours de la journée du 07 août, la réduction de 3–4 % du pic maximum d'ozone due à l'effet des aérosols (en mélange interne homogène et core-shell) à la station de Saint Rémy de Provence fait passer la concentration simulée (par rapport à celle simulée sans l'influence des aérosols) **en-dessous du seuil d'alerte à l'ozone de 240 µg/m³** (en moyenne horaire sur 3 heures) (243 µg/m³ → 231–232 µg/m³), **en bon accord** avec le pic de concentration d'ozone observé à la station de mesure (233 µg/m³).

En parallèle, la réduction de la capacité oxydante de l'atmosphère (réduction de la concentration en OH due à la diminution de la photolyse de l'O₃) a pour conséquence une réduction, en mélange interne homogène et core-shell, de la concentration de certains aérosols secondaires comme les sulfates (7–10 %) et les SOA (4–6 %) aboutissant, par là même, à une **diminution de la concentration totale en particules** (PM2.5 et PM10) comprise entre 3 et 5 % durant la période étudiée.

Les résultats obtenus ici sont en bon accord avec les travaux récents de modélisation de l'impact des aérosols sur la photochimie couplant modèle de chimie-transport et code de transfert radiatif.

Chapitre 5

Conclusions générales et Perspectives de travail

Mon travail s'est inscrit dans le cadre des études numériques de modélisation, utilisées dans le but de comprendre et d'évaluer, à l'échelle régionale, les interactions complexes entre les aérosols de pollution et le rayonnement et leurs effets résultants sur la dynamique atmosphérique et la pollution photochimique.

Je me suis plus particulièrement intéressé à l'étude de l'effet radiatif direct des aérosols, correspondant à l'interaction du flux solaire avec les particules atmosphériques via les processus de diffusion et d'absorption.

Les processus de diffusion et d'absorption sont étroitement liés aux propriétés optiques des aérosols car elles définissent la manière dont ils vont interagir avec le rayonnement. Elles sont difficiles à déterminer car elles dépendent, de manière intrinsèque, des propriétés microphysiques de la particule telles que sa distribution en taille, sa composition chimique ou bien son type de mélange.

Dans ce cadre, je me suis tout d'abord attaché à estimer, le plus correctement possible, les propriétés optiques des particules, pré-requis indispensable avant d'estimer leurs effets radiatifs directs. Pour cela, nous avons utilisé le modèle de chimie-transport CHIMERE car il décrit de manière détaillée la microphysique des aérosols.

Dans le chapitre 3, j'ai développé un schéma numérique permettant de calculer les propriétés optiques des aérosols à partir de la caractérisation de leurs compositions chimiques, distributions en taille et concentrations dans l'atmosphère fournie par le modèle CHIMERE. J'ai testé trois types de mélange de la particule : le mélange externe, interne homogène et core-shell dans lequel l'aérosol est constitué d'un noyau d'espèces primaires enrobé d'une pellicule condensée d'espèces secondaires.

Une évaluation du module optique a été réalisée en utilisant les mesures issues du réseau de photomètres AERONET/PHOTONS et de l'imagerie satellite (capteur MODIS). Ces moyens d'observations permettent en effet d'évaluer, de manière unique, les propriétés microphysiques et optiques des aérosols modélisées à l'aide de CHIMERE à l'échelle régionale. En ce sens, j'ai également développé un algorithme permettant de comparer la distribution en taille volumique de la population d'aérosols simulée par CHIMERE à celle restituée par les photomètres. Pour renforcer cette approche de validation, je me suis également appuyé sur les mesures des concentrations massiques en particules (PM_{2.5}/PM₁₀, sulfate, nitrate et ammonium) issues des bases de données d'AirBase et d'EMEP.

Les résultats des simulations, pour toute l'année 2003, ont montré que l'épaisseur optique modélisée était peu sensible au type de mélange de la particule avec moins de 10 % de différence entre les trois hypothèses testées. La comparaison avec les observations a mis en évidence que le cycle saisonnier de l'AOT mesurée par les photomètres était assez bien reproduit par le modèle, bien que des biais apparaissent suivant le type d'aérosols. Pour une pollution particulaire dominée par les inorganiques (sulfate et nitrate d'ammonium), l'intensité ainsi que la dépendance spectrale de l'AOT furent bien reproduites par le module optique, grâce à une bonne restitution du contenu en particules fines de la population d'aérosols. L'étude d'un épisode de pollution où la concentration en particules modélisée par CHIMERE fut constituée majoritairement d'aérosols organiques secondaires a montré, par contre, une sous-estimation de l'AOT modélisée (par rapport aux mesures AERONET et MODIS) accompagnée d'une mauvaise dépendance spectrale s'expliquant, en partie, par un grossissement de la taille moyenne des particules simulées par CHIMERE, en contradiction avec la distribution en taille mesurée par AERONET. *En ce sens, des progrès doivent être réalisés pour mieux contraindre la taille des particules dans le modèle CHIMERE. En particulier, de nouveaux schémas de résolution des processus de condensation/évaporation peuvent être testés pour tenter de réduire la diffusion numérique inhérente à l'utilisation d'un schéma eulérien implémenté actuellement dans le modèle, et possible responsable du grossissement de la taille moyenne des particules simulée durant cet épisode.*

Concernant la modélisation du paramètre d'asymétrie, j'ai pu montrer que l'impact du type de mélange sur cette propriété optique était peu marqué dans le cas des deux configurations internes (homogène et core-shell) alors que les aérosols considérés en mélange externe apparaissaient, quant à eux, légèrement plus rétrodiffusants. En moyenne annuelle, les biais avec les mesures AERONET sont plutôt faibles avec des différences de ± 15 % suivant le mélange considéré.

Pour finir, je me suis intéressé, dans ce chapitre, à la restitution de l'albédo de simple diffusion (SSA), propriété optique importante car le signe du forçage radiatif direct ainsi que ses rétroactions associées sont très sensibles aux propriétés d'absorption de la population de particules. En ce sens, j'ai effectué une étude spécifique de ce paramètre optique en comparant le SSA modélisé pour les trois types de mélange aux mesures des stations AERONET durant l'été 2003. J'ai pu montrer que l'albédo de simple diffusion était très sensible au type de mélange de la particule, avec notamment une diminution significative de sa valeur pour des aérosols considérés en mélange interne (homogène et core-shell) par rapport à des aérosols considérés en mélange externe, en accord avec la littérature. La comparaison avec les mesures AERONET a permis de mettre en évidence que le mélange en core-shell ($\overline{SSA}_{cshell}(440 \text{ nm}) = 0.89 \pm 0.03$) reproduisait mieux les variations de l'albédo de simple diffusion observées durant l'été 2003 ($\overline{SSA}_{aeronet}(440 \text{ nm}) = 0.90 \pm 0.04$) tandis que les mélanges externe et interne homogène induisaient, respectivement, une surestimation ($\overline{SSA}_{ext}(440 \text{ nm}) = 0.94 \pm 0.03$) et une sous-estimation ($\overline{SSA}_{hom}(440 \text{ nm}) = 0.80 \pm 0.04$) des valeurs mesurées.

La stratégie développée ici pour évaluer mon module optique, s'appuyant sur la synergie entre les propriétés microphysiques et optiques, montre que l'étude des aérosols gagne à utiliser le maximum d'observations disponibles.

En ce sens, le calcul des épaisseurs optiques développé au cours de ma thèse va être intégré à la plateforme nationale de surveillance de la qualité de l'air Prév'air. L'objectif, à terme, sera d'assimiler, en complément des mesures de particules issues des stations d'observations au sol, les champs d'épaisseurs optiques en aérosols afin de mieux contraindre les concentrations de PM10 modélisées par CHIMERE.

Toutefois, mon évaluation, basée essentiellement sur les mesures satellitaire et photométrique fournissant une information intégrée sur la colonne atmosphérique, n'a pas permis de juger des performances du modèle à simuler les profils verticaux des aérosols. De ce fait, mon approche doit maintenant être approfondie grâce à l'utilisation de mesures résolues sur la verticale issues, par exemple, du réseau de lidars EARLINET (Bösenberg et al., 2003), dont le nombre important de stations implémentées en Europe de l'ouest permet, aujourd'hui, des études d'intercomparaison mesures-modèle à l'échelle régionale. De plus, le lidar CALIOP (Cloud-Aerosol LIdar with Orthogonal Polarization) (Winker et al., 2004) embarqué à bord du satellite CALIPSO (Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations) permet également une observation récurrente de la répartition verticale des particules de la basse et moyenne troposphère tout au long de l'année. Une comparaison des profils verticaux des coefficients d'extinction simulés par mon module optique avec les données CALIOP et EARLINET permettrait ainsi d'étudier la dimension verticale des concentrations d'aérosols modélisées par CHIMERE.

Dans le chapitre 4, je me suis tout d'abord intéressé aux forçage radiatifs directs des aérosols ainsi qu'aux possibles rétroactions sur la dynamique atmosphérique. Pour cela, j'ai réalisé un couplage off-line entre le modèle (CHIMERE + module optique) et le modèle de météorologie régionale WRF. Je me suis focalisé ici sur l'épisode de canicule observé au cours de l'été 2003.

En moyenne durant la période étudiée (07 au 15 août 2003), les simulations ont montré une modification importante du bilan radiatif par les aérosols variant selon le type de mélange considéré. En mélange externe, les aérosols réduisent la quantité de rayonnement atteignant la surface ($\Delta F_{BOA} \simeq -(6-24) \text{ W/m}^2$) principalement en rétrodiffusant vers l'espace le flux solaire ($\Delta F_{TOA} \simeq -(5-20) \text{ W/m}^2$), engendrant ainsi un forçage radiatif atmosphérique très faible sur la majeure partie de l'Europe de l'ouest ($\Delta F_{atm} \simeq +(1-4) \text{ W/m}^2$). A l'inverse, les aérosols considérés en mélange interne (homogène et core-shell) sont à l'origine d'une absorption importante du rayonnement solaire dans la couche atmosphérique au cours de la période étudiée ($\Delta F_{atm} \simeq +(5-23) \text{ W/m}^2$), en accord avec les albédos de simple diffusion modélisés.

Les forçages radiatifs directs les plus importants ont été simulés dans le sud-est de la France, région où la charge en particules modélisée par CHIMERE fut la plus importante ($AOT(400 \text{ nm}) = 0.55-0.60$ en moyenne, en bon accord avec les observations AERONET). Dans cette zone, la diminution du rayonnement solaire à la surface est compensée par une diminution des flux de chaleur sensible (8-12 %) et latente (4-8 %) émis par la surface terrestre, engendrant ainsi un taux de refroidissement radiatif en bas de la couche limite atteignant 2-3 K/jour en milieu de journée. En parallèle, l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'aérosols provoque un taux d'échauffement radiatif de celle-ci (0.65-1.21 K/jour), qui, associé au refroidissement radiatif dans les premières centaines de mètres de l'atmosphère, induit un effet stabilisant de la basse troposphère. En effet, l'effet radiatif direct des particules a provoqué, notamment, une réduction moyenne de

la ventilation de l'air durant la période étudiée (12–15 % suivant le type de mélange) en diminuant à la fois la hauteur maximale de la couche limite (146–216 mètres) et également la vitesse du vent horizontal à l'intérieur de celle-ci (0.61 m/s au maximum). En retour, cette diminution de la dilution verticale et horizontale des particules pourrait impliquer une augmentation de leurs concentrations, renforçant par là même leurs effets radiatifs directs et l'effet associé de stabilisation de l'atmosphère (rétroaction positive).

Nous voyons ici que l'étape supplémentaire à envisager serait de recalculer les concentrations des aérosols en utilisant, en entrée de CHIMERE, les nouveaux champs météorologiques "perturbés" par les aérosols afin de quantifier cette possible augmentation de la concentration en particules induite par la diminution du développement de la couche limite et du vent horizontal et pouvant impacter d'autant plus la qualité de l'air. En ce sens, il serait intéressant de réaliser ce type d'étude, non pas sur des moyennes à long ou moyen terme, mais à l'échelle journalière voire plus fine afin de cibler la concentration en particules à une échelle de temps plus adaptée à la surveillance de la qualité de l'air.

Pour finir, j'ai étudié, dans le chapitre 4, l'impact de l'effet radiatif direct des aérosols sur la pollution photochimique grâce à un couplage on-line entre le modèle CHIMERE, associé au module optique, et le code de transfert radiatif TUV.

Durant la période étudiée (07 au 15 août 2003), l'extinction du rayonnement solaire par les aérosols a provoqué une augmentation de la concentration près de la surface du NO₂ (2–17 %) dans le sud-est de la France en réduisant son taux de photolyse (9 à 23 %). De manière logique, l'augmentation de la concentration du NO₂ fut plus importante en mélange interne homogène et core-shell (9–17 %) qu'en mélange externe (2–4 %), pour lequel les aérosols étaient moins absorbants.

Concernant l'ozone, l'effet radiatif direct des aérosols considérés en mélange externe a eu peu d'impact sur sa concentration près de la surface, pouvant s'expliquer par des réductions des taux de photolyse du NO₂ et de l'O₃ peu différentes. En mélange interne (homogène et core-shell), l'effet de l'atténuation moyenne de J[NO₂] semblait légèrement dominer l'effet de l'atténuation moyenne de J[O₃], ce qui a induit une légère réduction de la concentration d'ozone près de la surface (4 % au maximum). En terme de surveillance de la qualité de l'air, la prise en compte de l'effet des aérosols sur les taux de photolyse a réduit de 3 à 4 %, durant la journée du 07 août, le pic d'ozone simulé par CHIMERE à la station de Saint Rémy de Provence (en mélange interne homogène et core-shell), faisant ainsi passer la concentration simulée (par rapport à celle modélisée sans l'influence des aérosols) en dessous du seuil d'alerte à l'ozone de 240 µg/m³ (en moyenne horaire sur 3 heures) ($[O_3^{max}](\text{sans aérosols}) = 243 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow [O_3^{max}](\text{hom-cshell}) = 231\text{-}233 \mu\text{g}/\text{m}^3$); ceci étant en bon accord avec la concentration maximale d'ozone mesurée à la station (233 µg/m³).

En parallèle, la diminution de la capacité oxydante de l'atmosphère a également eu pour effet (en mélange interne homogène et core-shell) de réduire la concentration totale en particules (3–5 % pour les PM_{2.5} et PM₁₀) du fait de la baisse de la formation d'aérosols secondaires (réductions respectives de 7–10 % pour les sulfates et 4–6 % pour les SOA).

Ici aussi, la méthodologie employée dans cette étude pourrait être améliorée. D'abord, la prise en compte de la capacité d'absorption du C_{brown} dans le domaine ultraviolet, en utilisant les valeurs d'indice de réfraction récemment publiées dans la littérature, amène-

rait un aspect vraiment novateur à l'étude de l'impact radiatif des aérosols sur la pollution photochimique. De plus, une étude de sensibilité devrait être menée précisément sur les SOA, du fait de la variabilité des taux de photolyse associée à la sous-estimation de l'AOT modélisée et de sa mauvaise dépendance spectrale en présence de fortes concentrations en SOA.

Également, nous avons vu que le modèle CHIMERE surestimait les concentrations d'ozone durant la nuit, ce qui pourrait être dû, en partie, à sa faible titration par le monoxyde d'azote. Cette réaction étant une source importante de NO_2 , il serait intéressant de quantifier la quantité de NO_2 non formée durant la nuit, à cause de la sous estimation de la titration de l'ozone. Ceci permettrait de réaliser des tests de sensibilité sur la concentration de NO_2 disponible en début de matinée et d'évaluer ainsi l'effet qui en résulterait sur la réduction des taux de photolyse par les aérosols et ses conséquences sur le bilan d'ozone et la concentration en particules.

Pour finir, il ressort de ces simulations que l'effet radiatif direct des aérosols sur la dynamique de l'atmosphère et la pollution photochimique aboutit à deux impacts opposés sur leurs concentrations. En effet, le premier impact pourrait tendre à augmenter la quantité de particules (à quantifier) en affaiblissant la dilution des polluants (rétroaction positive) tandis que le second tendrait, au contraire, à la diminuer en réduisant la formation d'aérosols secondaires (rétroaction négative). Cependant, l'approche développée au cours de cette thèse, consistant en deux études séparées et non interactives, ne m'a pas permis de quantifier l'effet net qui en résultait sur la concentration en aérosols. Une approche alternative consisterait en un couplage total entre le modèle de chimie-transport CHIMERE, associé à un code de transfert radiatif, et un modèle de météorologie, permettant ainsi la prise en compte simultanée des rétroactions complexes entre la météorologie régionale et la pollution atmosphérique (modifications des flux radiatifs, de la température, de l'humidité, du vent, de la hauteur de la couche limite ou bien encore des taux de photolyse). Cette approche pourrait être mise en place dans le cadre du projet européen CityZEN (megaCITY - Zoom for the Environment, <http://www.cityzen-project.eu/>) dont un des volets prévoit une étude du lien entre la qualité de l'air dans les mégalo-poles européennes et les effets radiatifs des aérosols, en se basant sur l'utilisation conjointe de l'outil de modélisation et d'un grand nombre d'observations de surfaces et spatiales.

Bibliographie

- Ackerman, A. S., Toon, O. B., Stevens, D. E., Heymsfield, A. J., Ramanathan, V., and Welton, E. J. : Reduction of tropical cloudiness by soot, *Science*, 288, 1042–1047, 2000.
- Adachi, K. and Buseck, P. R. : Internally mixed soot, sulfates, and organic matter in aerosol particles from Mexico City, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6469–6481, 2008.
- Adachi, K., Chung, S. H., and Buseck, P. R. : Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate, *Journal of Geophysical Research*, 115, d15206, doi :10.1029/2009JD012868, 2010.
- Adams, M., Barrett, K., van het Bolscher, M., Larssen, S., de Leeuw, F., Pulles, T., van Loon, M., van Pul, A., and Swart, R. : Air pollution in Europe 1990-2004, European Environment Agency report, 2007.
- Adler, G., Riziq, A. A., Erlick, C., and Rudich, Y. : Effect of intrinsic organic carbon on the optical properties of fresh diesel soot, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, doi :10.1073/pnas.0903311106, 2009.
- Alados-Arboledas, L., Alcántara, A., Olmo, F. J., Martínez-Lozano, J. A., Estelles, V., Cachorro, V., Silva, A. M., Horvath, H., Gangl, M., Diaz, A., Pujadas, M., Lorente, J., Labajo, A., Sorribas, M., and Pavese, G. : Aerosol columnar properties retrieved from CIMEL radiometers during VELETA 2002, *Atmospheric Environment*, 42, 2654–2667, 2008.
- Albrecht, B. : Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness, *Science*, 245, 1227–1230, 1989.
- Alexander, D. T. L., Crozier, P. A., and Anderson, J. R. : Brown Carbon spheres in East Asian outflow and their optical properties, *Science*, 321, doi : 10.1126/science.1155296, 2008.
- Alfaro, S. C. and Wahab, M. A. : Extreme variability of aerosol optical properties : The Cairo Aerosol Characterization Experiment Case Study, *Remote sensing of the atmosphere for environmental security*, pp. 285–299, doi : 10.1007/978-1-4020-5090-9-18, 2006.
- Alfaro, S. C., Lafon, S., Rajot, J. L., Formenti, P., Gaudichet, A., and Maillé, M. : Iron oxides and light absorption by pure desert dust : An experimental study, *Journal of Geophysical Research*, 109, d08208, doi :10.1029/2003JD004374, 2004.

- André, J. C., Déqué, M., Rogel, P., and Planton, S. : La vague de chaleur de l'été 2003 et sa prévision saisonnière, *C. R. Geoscience*, 336, 491–503, 2004.
- Andreae, M. O. and Crutzen, P. J. : Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052–1058, 1997.
- Andreae, M. O. and Gelencser, A. : Black Carbon or Brown Carbon ? The nature of light absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131–3148, 2006.
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M., and Silva-Dias, M. A. F. : Atmospheric science : smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337–1341, 2004.
- Andrews, E., Sheridan, P. J., Fiebig, M., McComiskey, A., Ogren, J. A., Arnott, P., Covert, D., Elleman, R., Gasparini, R., Collins, D., Jonsson, H., Schmid, B., and Wang, J. : Comparison of methods for deriving aerosol asymmetry parameter, *Journal of Geophysical Research*, 111, d05S04, doi :10.1029/2004JD005734, 2006.
- Angström, A. : The parameters of atmospheric turbidity, *Tellus*, 16, 64–75, 1964.
- Aouizerats, B., Thouron, O., Tulet, P., Mallet, M., Gomes, L., and Henzing, J. S. : Development of an online radiative module for the computation of aerosol optical properties in 3-D atmospheric models : validation during the EUCAARI campaign, *Geosci. Model Dev. Discuss.*, 3, 735–768, 2010.
- Arimoto, R., Kim, Y. J., Kim, Y. P., Quinn, P. K., Bates, T. S., Anderson, T. L., Gong, S., Uno, I., Chin, M., Huebert, B. J., Clarke, A. D., Shinozuka, Y., Weber, R. J., Anderson, J. R., Guazzotti, S. A., Sullivan, R. C., Sodeman, D. A., Prather, K. A., and Sokolik, I. N. : Characterization of Asian dust during ACE-Asia, *Global and Planetary Change*, 52, 23–56, 2006.
- Arola, A., Schuster, G., Myhre, G., Kazadzis, S., Dey, S., and Tripathi, S. N. : Inferring absorbing organic carbon content from AERONET data, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10, 18 365–18 388, 2010.
- Barbosa, P., San-Miguel-Ayanz, J., Camia, A., Gimeno, M., Liberta, G., and Schmuck, G. : Assessment of fire damages in the EU Mediterranean countries during the 2003 Forest Fire Campaign, Official publication of the European Commission S.P.I.04.64, Joint Research Center, Ispra, Italy, 2004.
- Barnard, J. C., Volkamer, R., and Kassianov, E. I. : Estimation of the mass absorption cross section of the organic carbon component of aerosols in the Mexico City Metropolitan Area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6665–6679, 2008.
- Barrett, K., de Leeuw, F., Fiala, J., Larssen, S., Sundvor, I., Fjellsbo, L., Dusinska, M., Ostatnicka, J., Horallek, J., Cernikovskiy, L., Barmpas, F., Moussipoulos, N., and Vlachostas, C. : Health impacts and air pollution. An exploration of factors influencing estimates of air pollution impact upon the health of European citizens, ETC/ACC Technical paper 2008/13. European Topic Centre on Air and Climate Change, 2008.

- Bauer, S. E., Menon, S., Koch, D., Bond, T. C., and Tsigaridis, K. : A global modeling study on carbonaceous aerosol microphysical characteristics and radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7439–7456, 2010.
- Bergström, R. W. : Predictions of the spectral absorption and extinction coefficients of an urban air pollution model, *Atmospheric Environment*, 6, 247–258, 1972.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., and Rouil, L. : Aerosol modeling with CHIMERE — Preliminary evaluation at the continental scale, *Atmospheric Environment*, 38, 2803–2817, 2004.
- Bessagnet, B., Menut, L., Curci, G., Hodzic, A., Guillaume, B., Liousse, C., Moukhtar, S., Pun, B., Seigneur, C., and Schulz, M. : Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe—Focus on secondary organic aerosols, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 61, 175–202, 2009.
- Bian, H., Han, S., Tie, X., Sun, M., and Liu, A. : Evidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China, *Atmospheric Environment*, 41, 4672–4681, 2007.
- Bohren, C. F. and Huffman, D. R. : Absorption and scattering of light by small particles, Wiley Edition, New-York, 1983.
- Bond, T. C. and Bergström, R. W. : Light absorption by carbonaceous particles : A investigative review, *Aerosol Science and Technology*, 40, 27–67, 2006b.
- Bond, T. C., Habib, G., and Bergström, R. W. : Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state, *Journal of Geophysical Research*, 111, doi : 10.1029/2006JD007315, 2006a.
- Born, M. and Wolf, E. : Principles of optics, 7th Edition, Cambridge University press, 1999.
- Brioude, J., Cooper, O. R., Feingold, G., Trainer, M., Freitas, S. R., Kowal, D., Ayers, J. K., Prins, E., Minnis, P., McKeen, S. A., Frost, G. J., and Hsie, E. Y. : Effect of biomass burning on marine stratocumulus clouds off the California coast, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8841–8856, 2009.
- Bruggeman, D. : Calculation of various physics constants in heterogenous substances i dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances, *Annalen der Physik*, 24, 636–664, 1935.
- Bösenberg, J., Matthias, V., Amodeo, A., Amoiridis, V., and coauthors : EARLINET : A European Aerosol Research Lidar NETwork to establish an aerosol climatology, Max-Planck-Institut report, 348, 2003.
- Cachier, H., Aulagnier, F., Sarda, R., Gautier, F., Besombes, P. M. J. L., Marchand, N., Despiiau, S., Croci, D., Mallet, M., Laj, P., Marinoni, A., Deveau, P.-A., Roger, J.-C., Putaud, J.-P., Dingenen, R. V., Dell’Acqua, A., Viidanoja, J., Santos, S. M.-D., Liousse, C., Cousin, F., Rosset, R., Gardrat, E., and Galy-Lacaux, C. : Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment : an overview, *Atmospheric Research*, 74, 547–563, 2005.

- Chandra, S., Satheesh, S. K., and Srinivasan, J. : Can the state of mixing of black carbon aerosols explain the mystery of "excess" atmospheric absorption, *Geophysical Research Letters*, 31, doi :10.1029/2004GL020662, 2004.
- Chen, F. and Dudhia, J. : Coupling an advanced land-surface / hydrology model with the Penn State / NCAR MM5 modeling system. Part 1 : Model description and implementation, *Mon. Wea. Rev.*, 129, 569–585, 2001.
- Chen, W.-T., Liao, H., and Seinfeld, J. H. : Future climate impacts of direct radiative forcing of anthropogenic aerosols, tropospheric ozone, and longlived greenhouse gases, *Journal of Geophysical Research*, 112, d14209, doi :10.1029/2006JD008051, 2007.
- Chou, M. D. and Suarez, M. J. : An efficient thermal infrared radiation parameterization for use in general circulation models, *NASA Tech. Memo.*, 104606, 3, 85pp, 1994.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D. H., Crow, D., Kohl, S. D., Engelbrecht, J. P., and Green, M. C. : Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study, *Chemosphere*, 54, 185–208, 2004.
- Chubarova, N. Y. : Seasonal distribution of aerosol properties over Europe and their impact on UV irradiance, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, 593–608, 2009.
- Chylek, P., Videen, G., Geldart, D. J. W., Dobbie, J. S., and Tso, H. C. W. : Effective medium approximations for heterogeneous particles in : Light scattering by nonspherical particles, theory, measurements and applications, Academic press, 2000.
- Clarke, A., McNaughton, C., Kapustin, V., Shinozuka, Y., Howell, S., Dibb, J., Zhou, J., Anderson, B., Brekhovskikh, V., Turner, H., and Pinkerton, M. : Biomass Burning and pollution aerosol over North America : Organic components and their influence on spectral optical properties and humidification response, *Journal of Geophysical Research*, 112, d12S18, doi :10.1029/2006jd007777, 2007.
- Colella, P. and Woodward, P. R. : The piecewise parabolic method (PPM) for gas dynamical simulations, *Journal of Computational Physics*, 11, 38–39, 1984.
- Colette, A., Menut, L., Haefelin, M., and Morille, Y. : Impact of the transport of aerosols from the free troposphere towards the boundary layer on the air quality in the Paris area, *Atmospheric Environment*, 42, 390–402, 2007.
- Cooke, W. F., Liousse, C., Cachier, H., and Feichter, J. : Construction of a $1^0 \times 1^0$ fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM 4 model, *Journal of Geophysical Research*, 104, 22 137–22 162, 1999.
- d'Almeida, G. A., Koepke, P., and Shettle, E. P. : *Atmospheric Aerosols—global climatology and radiative characteristics.*, Hampton, Virginia, 1991.
- Davis, D. L., Bell, M. L., and Fletcher, T. : A look back at the London smog of 1952 and the half century since, *Environ. Health Perspect.*, 110, 734–735, 2002.
- Delfino, R. J., Sioutas, C., and Malik, S. : Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health, *Environ. Health Perspect.*, 113, 934–946, 2005.

- Dentener, F., Kinne, S., Bond, T., Boucher, O., Cofala, J., Generoso, S., Ginoux, P., Gong, S., Hoelzemann, J., Ito, A., Marelli, L., Penner, J., Putaud, J. P., Textor, C., Schulz, M., Werf, G. V. D., and Wilson, J. : Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4321–4344, 2006.
- Dey, S., Tripathi, S. N., and Mishra, S. K. : Probable mixing state of aerosols in the Indo-Gangetic Basin, northern India, *Geophysical Research Letters*, 35, 103808, doi :10.1029/2007GL032622, 2008.
- Donaldson, K., Stone, V., Seaton, A., and MacNee, W. : Ambient particle inhalation and the cardiovascular system : potential mechanisms, *Environ. Health Perspect.*, 109, 523–527, 2001.
- Dubovik, O. : Personal communication, January, 2010.
- Dubovik, O. and King, M. D. : A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from Sun and sky radiance measurements, *Journal of Geophysical Research*, 105, 20 673–20 696, 2000.
- Dubovik, O., Smirnov, A., Holben, B., King, M., Kaufman, Y., Eck, T., and Slutsker, I. : Accuracy assessments of aerosol optical properties retrieved from Aerosol Robotic Network (AERONET) Sun and sky radiance measurements, *Journal of Geophysical Research*, 105, 9791–9806, 2000.
- Dubovik, O., Holben, B., Eck, T. F., Smirnov, A., Kaufman, Y. J., King, M. D., Tanré, 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.
- Dudhia, J. : A nonhydrostatic version of the Penn State NCAR mesoscale model : validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and cold front, *Monitoring Weather Review*, 121, 1493–1513, 1993.
- Dyer, A. J. and Hicks, B. B. : Flux-gradient relationships in the constant flux layer, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 96, 715–721, 1970.
- Eck, T. F., Holben, B. N., Ward, D. E., Mukelabai, M. M., Dubovik, O., Smirnov, A., Schafer, J. S., Hsu, N. C., Piketh, S. J., Queface, A., Roux, J. L., Swap, R. J., and Slutsker, I. : Variability of biomass burning aerosol optical characteristics in southern Africa during the SAFARI 2000 dry season campaign and a comparison of single scattering albedo estimates from radiometric measurements, *Journal of Geophysical Research*, 108, NO. D13, 8477, doi :10.1029/2002JD002321, 2003.
- El-Metwally, M., Alfaro, S. C., Wahab, M. A., and Chatenet, B. : Aerosol characteristics over urban Cairo : Seasonal variations as retrieved from sun photometer measurements, *Journal of Geophysical Research*, 113, d14219, doi :10.1029/2008JD009834, 2008.
- Elias, T., Silva, A. M., Buló, N., Pereira, S., Formenti, P., Helas, G., and Wagner, F. : Aerosol extinction in a remote continental region of the Iberian Peninsula during summer, *Journal of Geophysical Research*, 111, 2006.

- Engel-Cox, J. A., Holloman, C. H., Coutant, B. W., and Hoff, R. M. : Qualitative and quantitative evaluation of MODIS satellite sensor data for regional and urban scale air quality, *Atmospheric Environment*, 38, 2495–2509, 2004.
- Fan, J., Zhang, R., Collins, D., and Li, G. : Contribution of secondary condensable organics to new particle formation : A case study in Houston, Texas, *Geophysical Research Letters*, 33, doi :10.1029/2006GL026295, 2006.
- Fan, J., Zhang, R., Tao, W. K., and Mhor, K. I. : Effects of aerosol optical properties on deep convective clouds and radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 113, d08209, doi :10.1029/2007JD009257, 2008.
- Fassi-Fihri, A., Suhre, K., and Rosset, R. : Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation : Impact on the optical and hygroscopic properties of the sulfate-soot system, *Atmospheric Environment*, 31, 1393–1402, 1997.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., and Moullec, Y. L. : Characterization and contribution to PM_{2.5} of semi-volatile aerosols in Paris (France), *Atmospheric Environment*, 41, 7969–7976, 2007.
- Feingold, G., Jiang, H., and Harrington, J. Y. : On smoke suppression of clouds in Amazonia, *Geophysical Research Letters*, 32, 102804, doi :10.1029/2004GL021369, 2005.
- Feng, Q., Yang, P., Kattawar, G. W., Hsu, C. N., Tsay, S. C., and Laszlo, I. : Effects of particle nonsphericity and radiation polarization on retrieving dust properties from MODIS observations, *Journal of Aerosol Science*, 40, 776–789, 2009.
- Ferek, R., Hegg, D., Hobbs, P., Durkee, P., and Nielsen, K. : Measurements of ship-induced tracks in clouds off the Washington coast, *Journal of Geophysical Research*, 103, d18, doi :10.1029/98JD02121, 1998.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., and Dorland, R. V. : Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In : *Climate Change 2007 : the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)], IPCC report, 2007.
- Fuller, K. A., Malm, W. C., and Kreidenweis, S. M. : Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles, *Journal of Geophysical Research*, 104, 941–954, 1999.
- Ganguly, D., Jayaraman, A., and Gadhavi, H. : Physical and optical properties of aerosols over an urban location in western India : Seasonal variabilities, *Journal of Geophysical Research*, 111, d24206, doi : 10.1029/2006JD007392, 2006.
- Garland, R. M., Yang, H., Schmid, O., Rose, D., and Gunthe, S. S. : Aerosol optical properties in the mega-cities Beijing and Guangzhou : Measurements and implications for regional air pollution, aerosol sources and remote sensing, *Geophysical Research Abstracts*, 2009.

- Garnett, J. : Colours in metal glasses and in metallic films, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 203, 385–420, 1904.
- Ge, J. M., Su, J., Fu, Q., Ackerman, T. P., and Huang, J. P. : Dust aerosol forward scattering effects on ground-based aerosol optical depth retrievals, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, in press, 2010.
- Gelbard, F. and Seinfeld, J. H. : Simulation of multicomponent aerosol dynamics, *Journal of colloid and Interface Science*, 78, 485–501, 1980.
- Gelencser, A., May, B., Simpson, D., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., and Legrand, M. : Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe : primary/secondary, natural/anthropogenic and fossil/biogenic origin, *Journal of Geophysical Research*, 112, d23S04, doi :10.1029/2006JD008094, 2007.
- Gerber, H. : Relative-humidity parameterization of the Navy Aerosol Model, Technical report 8956, Natl. Res. Lab. Washington D.C, 1985.
- Gomes, L., Mallet, M., Roger, J. C., and Dubuisson, P. : Effects of the physical and optical properties of urban aerosols measured during the CAPITOUL summer campaign on the local direct radiative forcing, *Meteorology and Atmospheric Physics*, 102, 289–306, 2008.
- Gong, D. Y., Ho, C. H., Chen, D., Quian, Y., Choi, Y. S., and Kim, J. : Weekly cycle of aerosol-meteorology interaction over China, *Journal of Geophysical Research*, 112, d22202, doi :10.1029/2007JD008888, 2007.
- Guelle, W., Balkanski, Y. J., Dibb, J. E., Schulz, M., and Dulac, F. : Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2. Influence of the scavenging scheme on 210Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28 875–28 891, 1998.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C. : Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181–3210, 2006.
- Gyawali, M., Arnott, W. P., Lewis, K., and Moonsmüller, H. : In situ aerosol optics in Reno, NV, USA during and after the summer 2008 California wildfires and the influence of absorbing and non-absorbing organic coatings on spectral light absorption, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8007–8015, 2009.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J. : The formation, properties and impact of secondary organic aerosol : current and emerging issues, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155–5236, 2009.
- Hansen, J. E., Sato, M., and Ruedy, R. : Radiative forcing and climate response, *Journal of Geophysical Research*, 102, 6831–6864, 1997.

- Hess, M., Koepke, P., and Schult, I. : Optical properties of aerosols and clouds : The software package OPAC, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 79, 831–844, 1998.
- Hill, A. A. and Dobbie, S. : The impact of aerosols on nonprecipitating marine stratocumulus. 2 : The semi-direct effect, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 134, 1155–1165, 2008.
- Hänel, G. : The properties of atmospheric particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with surrounding moist air, *Adv. in Geophys.*, 19, 73–188, 1976.
- Hodzic, A., Madronich, S., Bohn, B., Massie, S., Menut, L., and Wiedinmyer, C. : Wild-fire particulate matter in Europe during summer 2003 : meso-scale modeling of smoke emissions, transport and radiative effects, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4043–4064, 2007.
- Hoffer, A., Gelencser, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Artaxo, G. P. F. P., and Andreae, M. O. : Optical properties of Humic-like Substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3563–3570, 2006.
- Holben, B., Eck, T., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J., Kaufman, Y., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I., and Smirnov, A. : AERONET : A federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Remote Sensing of Environment*, 66, 1–16, 1998.
- Holben, B. N., Tanré, D., Smirnov, A., Eck, T. K., Slutsker, I., Abuhassan, N., Newcomb, W. W., Schafer, J. S., Chatenet, B., Lavenu, F., Kaufman, Y. J., Castle, J. V., Setzer, A., Markham, B., Clarck, D., Frouin, R., Halthore, R., Kameli, A., O’Neil, N. T., Pietras, C., Pinker, R. T., Vass, K., and Zibordi, G. : An emerging ground-based aerosol climatology : Aerosol optical depth from AERONET, *Journal of Geophysical Research*, 106, 12 067–12 097, 2001.
- Höller, R., Kasahara, M., Tohno, S., and Horvath, H. : Aerosol single-scattering albedo and its relation to black carbon concentration at urban and coastal locations in Japan, *Journal of Aerosol Science*, 31, 646–647, 2000.
- Holzworth, G. C. : Office of Air Publication No. AP-101, US Environmental Protection Agency, research Triangle Park, NC US, 1972.
- Hong, S. Y. : Stable boundary layer mixing in a vertical diffusion scheme, *The Korea Meteor. Soc.*, fall conference, Seoul, Korea, Oct. 25-26, 2007.
- Hong, S. Y., Noh, Y., and Dudhia, J. : A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes, *Monthly Weather Review*, 134, 2318–2341, 2006.
- Honoré, C., Rouil, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J. M., Malherbe, L., Meleux, F., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V. H., and Poisson, N. : Predictability of European air quality : Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the PREV’AIR system, *Journal of Geophysical Research*, 113,D04301, doi :10.1029/2007JD008761, 2008.

- Horowitz, L. W., Walters, S., Mauzeralles, D. Z., Emmonds, L. K., Rash, P. J., Granier, C., Tie, X., Lamarque, J. F., and Schultz, M. G. : A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of MOZART, version 2, *Journal of Geophysical Research*, 108, 108(D24), 4784, 2003.
- Jacobson, M. : Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption, *Journal of Geophysical Research*, 104, 3527–3542, 1999.
- Jacobson, M. : A physically-based treatment of elemental carbon optics : implications for global direct forcing of aerosols, *Geophysical Research Letters*, 27, 217–220, 2000.
- Jacobson, M. Z. : Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size distributions, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4366, doi :10.1029/2001JD002044, 2002.
- Jacobson, M. Z. : Effects of externally-through-internally-mixed soot inclusions within clouds and precipitation on global climate, *J. Phys. Chem. A*, 110, 6860–6873, 2006.
- Jacobson, M. Z. and Turco, R. P. : Simulating condensational growth, evaporation and coagulation of aerosols using a combined and stationary size grid, *Aerosol Science and Technology*, 22 :1, 73–92, 1995.
- Jaffrezo, J. L., Aymoz, G., and Cozic, J. : Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2915–2925, 2005.
- Jiang, H., Xue, H., Teller, A., Feingold, G., and Levin, Z. : Aerosol effects on the lifetime of shallow cumulus, *Geophysical Research Letters*, 33, 113806, doi :10.1029/2006GL026780, 2006.
- Johnson, B. T., Shine, K. P., and Forster, P. M. : The semi-direct aerosol effect : Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 130, 1407–1422, 2004.
- Johnson, B. T., Osborne, S. R., Haywood, J. M., and Harrison, M. A. J. : Aircraft measurements of biomass burning aerosol over West Africa during DABEX, *Journal of Geophysical Research*, 113, d00C06, doi :10.1029/2007JD009451, 2008.
- Jones, A., Haywood, J. M., and Boucher, O. : Aerosol forcing, climate response and climate sensitivity in the Hadley Centre climate model, *Journal of Geophysical Research*, 112, d20211, doi :10.1029/2007JD008688, 2007.
- Joseph, J. H., Wiscombe, W. J., and Weinman, J. A. : The delta-Eddington approximation for radiative flux transfer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 33, 2452–2459, 1976.
- Junge, C. : The size distribution and aging of natural aerosols as determined from electrical and optical data on the atmosphere, *Journal Meteorology*, 12 :13, 1955.
- Junker, C. and Liousse, C. : A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic record of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1195–1207, 2008.

- Kain, J. S. : The Kain-Fritsch convective parameterization : An update, *J. Appl. Meteor.*, 43, 170–181, 2004.
- Kaufman, Y. J., Tanré, D., Remer, L., Vermote, E., Chu, A., and Holben, B. N. : Operational remote sensing of tropospheric aerosol over the land from EOS–MODIS, *Journal of Geophysical Research*, 102, 17 051–17 068, 1997.
- Kedia, S., Ramachandran, S., Kumar, A., and Sarin, M. M. : Spatiotemporal gradients in aerosol radiative forcing and heating rate over Bay of Bengal and Arabian Sea derived on the basis of optical, physical, and chemical properties, *Journal of Geophysical Research*, 115, D07 205, doi :10.1029/2009JD013 136, 2010.
- Keil, A. and Haywood, J. M. : Solar radiative forcing by biomass burning aerosol particles during SAFARI 2000 : A case study based on measured aerosol and cloud properties, *Journal of Geophysical Research*, 108, doi :10.1029/2002JD002315, 2003.
- Khalizov, A. F., Zhang, R., Zhang, D., Xue, H., Pagels, J., and McMurry, P. H. : Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internal mixing with sulfuric acid vapor, *Journal of Geophysical Research*, 114, d05208, 2009.
- Kiehl, J., Schneider, T., Rasch, P., Barth, M., and Wong, J. : Radiative forcing due to sulfate aerosols from simulations with the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Version 3, *Journal of Geophysical Research*, 105, doi :10.1029/1999JD900495, 2000.
- Kim, D., Wang, C., Ekman, A. M. L., Barth, M. C., and Rash, P. J. : Distribution and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in an interactive size-resolving aerosol-climate model, *Journal of Geophysical Research*, 113, d16309, doi :10.1029/2007JD009756, 2008.
- Kim, Y. P. and Seinfeld, J. H. : Simulation of multicomponent aerosol condensation by the moving sectional method, *J. Coll. Int. Sci.*, 135, 185–199, 1990.
- King, M. D., Menzel, W. P., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Gao, B. C., Platnick, S., Ackerman, S. A., Remer, L. A., Pincus, R., and Hubanks, P. A. : Cloud and aerosol properties, precipitable water, and profiles of temperature and humidity from MODIS, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 41, 442–458, 2003.
- Kobayashi, H., Matsunaga, T., and Hoyano, A. : Net primary production in Southeast Asia following a large reduction in photosynthetically active radiation owing to smoke, *Geophysical Research Letters*, 32, 102403, doi :10.1029/2004GL021704, 2004.
- Koch, D. and Genio, A. D. D. : Black carbon semi-direct effects on cloud cover : review and synthesis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7685–7696, 2010.
- Konaré, A., Zakey, A. S., Solmon, F., Giorgi, F., Rauscher, S., Ibrah, S., and Bi, X. : A regional climate modeling study of the effect of desert dust on the West African monsoon, *Journal of Geophysical Research*, 113, d12206, doi :10.1029/2007JD009322, 2008.
- Koren, I., Martins, J. V., Remer, L. A., and Afargan, H. : Smoke invigoration versus inhibition of clouds over the Amazon, *Science*, 321, doi : 10.1126/science.1159185, 2008.

- Krekov, G. M. : Aerosols effects on climate, University of Arizona press, Tucson, AZ, 1993.
- Kulmala, M., Laaksonen, A., and Pirjola, L. : Parameterization for sulfuric acid/water nucleation rates, *Journal of Geophysical Research*, 103, 8301–8307, 1998.
- Lack, D. A. and Cappa, C. D. : Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 4207–4220, 2010.
- Lack, D. A., Cappa, C. D., Cross, E. S., Massoli, P., Ahern, A. T., Davidovits, P., and Onasch, T. B. : Absorption enhancement of coated absorbing aerosols : Validation of the photo-acoustic technique for measuring the enhancement, *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 1006–1012, 2009.
- Lang-Yona, N., Abo-Riziq, A., Erlick, C., Segre, E., Trainic, M., and Rudich, Y. : Interaction of internally mixed aerosols with light, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 21–31, 2009.
- Laprise, R. : The Euler equations of motion with hydrostatic pressure as an independent variable, *Monthly Weather Review*, 120, 197–207, 1992.
- Lattuati, M. : Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord : modélisation lagrangienne et mesures en altitude, Thèse de sciences, université Paris 6, France, 1997.
- Lau, K. M. and Kim, K. M. : Observational relationships between aerosol and Asian monsoon rainfall and circulation, *Geophysical Research Letters*, 33, 121810, doi :10.1029/2006GL027546, 2006.
- Lee, T., Yu, X. Y., Ayres, B., Kreidenweiss, S. M., Malm, W. C., and Collet, J. L. : Observations of fine and coarse particle nitrate at several rural locations in the United States, *Atmospheric Environment*, 42, 2720–2732, 2008.
- Lesins, G., Chylek, P., and Lohmann, U. : A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4094, 2002.
- Li, Z., Chen, H., Cribb, M., Dickerson, R., Holben, B., Li, C., Lu, D., Luo, Y., Maring, H., Shi, G., Tsay, S.-C., Wang, P., Wang, Y., Xia, X., Zheng, Y., Yuan, T., and Zhao, F. : Preface to special section on East Asian Studies of Tropospheric Aerosols : An International Regional Experiment (EAST-AIRE), *Journal of Geophysical Research*, 112, d22S00, doi :10.1029/2007JD008853, 2007.
- Liao, D., Creason, J., Shy, C., Williams, R., Watts, R., and Zweidinger, R. : Daily variation of particulate air pollution and poor cardiac autonomic control in the elderly, *Environ. Health Perspect.*, 107, 521–525, 1999.
- Liao, H. and Seinfeld, J. : Radiative forcing by mineral dust aerosols : sensitivity to key variables, *Journal of Geophysical Research*, 103, 31 637–31 645, 1998.
- Luo, Y., Lu, D., Zhou, X., Li, W., and He, Q. : Characteristics of the spatial distribution and yearly variation of aerosol optical depth over China in last 30 years, *Journal of Geophysical Research*, 106, 501–513, 2001.

- Lyamani, H., Olmo, F. J., and Alados-Arboledas, L. : Long-term changes in aerosol radiative properties at Armilla (Spain), *Atmospheric Environment*, 38, 5935–5943, 2004.
- Lyamani, H., Olmo, F. J., Alcantara, A., and Alados-Arboledas, L. : Atmospheric aerosols during the 2003 heat wave in southeastern Spain II : Microphysical columnar properties and radiative forcing, *Atmospheric Environment*, 40, 6465–6476, 2006.
- Madronich, S. and Flocke, S. : The role of solar radiation in atmospheric chemistry, *Handbook of Environmental Chemistry*, pp. 1–26, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1998.
- Mallet, M., Roger, J. C., Despiiau, S., Dubovik, O., and Putaud, J. P. : Microphysical and optical properties of aerosol particles in urban zone during ESCOMPTE, *Atmospheric Research*, 69, 73–97, 2003.
- Mallet, M., Roger, J. C., Despiiau, S., Putaud, J. P., and Dubovik, O. : A study of the mixing state of black carbon in urban zone, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi :10.1029/2003JD003940, 2004.
- Mallet, M., Pont, V., and Liousse, C. : Modelling of strong heterogeneities in aerosol single scattering albedos over a polluted region, *Geophysical Research Letters*, 32, 109807, doi :10.1029/2005GL022680, 2005.
- Mallet, M., Pont, V., Liousse, C., Roger, J. C., and Dubuisson, P. : Simulation of aerosol radiative properties with the ORISAM-RAD model during a pollution event (ESCOMPTE 2001), *Atmospheric Environment*, 40, 7696–7705, 2006.
- Mallet, M., Pont, V., Liousse, C., Gomes, L., Pelon, J., Osborne, S., Haywood, J., Roger, J. C., Dubuisson, P., Mariscal, A., Thouret, V., and Goloub, P. : Aerosol direct radiative forcing over Djougou (northern Benin) during the African Moosoon Multidisciplinary Analysis dry season experiment (special observation Period-0, *Journal of Geophysical Research*, 113, doi :10.1029/2007JD009419, 2008.
- Mallet, M., Tulet, P., Serça, D., Solmon, F., Dubovik, O., Pelon, J., Pont, V., and Thouret, O. : Impact of dust aerosols on the radiative budget, surface heat fluxes, heating rate profiles and convective activity over West Africa during march 2006, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7143–7160, 2009.
- Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., de Biasi, M. A., Debry, E., Korsakissov, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., and Foudhil, H. : Technical Note : The air quality modeling system Polyphemus, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2007.
- Marcolli, C., Luo, B. P., Peter, T., and Wienhold, F. G. : Internal mixing of the organic aerosol by gas phase diffusion of semivolatile organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 2593–2599, 2004.
- Marley, N. A., Gaffney, J. S., Baird, J. C., Blazer, C. A., Drayton, P. J., and Frederick, J. E. : An empirical method for the determination of the complex refractive index of size-fractionated atmospheric aerosols for radiative transfert calculations, *Aerosol Science and Technology*, 34, 535–549, 2001.

- Marley, N. A., Gaffney, J. S., Castro, T., Salcido, A., and Frederick, J. : Measurements of aerosol absorption and scattering in the Mexico City Metropolitan Area during the MLAGRO field campaign : a comparison of results from the T0 and T1 sites, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 189–206, 2009.
- Marmer, E., Langmann, B., Hungershöfer, K., and Trautmann, T. : Aerosol modeling over Europe : 2. Interannual variability of aerosol shortwave direct radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 112, d23S16, doi :10.1029/2006JD008040, 2007.
- Matsui, T., Beltran-Przekurat, A., Niyogi, D., Sr, R. A. P., and Coughenou, M. : Aerosol light scattering effect on terrestrial plant productivity and energy fluxes over the eastern United States, *J. Geophys. Res.*, 113, d14S14, doi :10.1029/2007JD009658, 2008.
- McConnell, C. L., Highwood, E. J., Coe, H., Formenti, P., Anderson, B., Osborne, S., Nava, S., Desboeufs, K., Chen, G., and Harrison, M. A. : Seasonal variations of the physical and optical characteristics of Saharan dust : results from the dust outflow and deposition to the ocean (DODO) experiment., *Journal of Geophysical Research*, 113, d14S05. doi :10.1029/2007JD009606, 2008.
- Medina, S. : Interview de Sylvia Medina par AirParif, AIRPARIF actualité, N. 30, <http://www.airparif.asso.fr/airparif/pdf/NUMERO30.pdf>, 2007.
- Mena-Carrasco, M., R.Carmichael, G., Campbell, J. E., Zimmerman, D., Tang, Y., Adhikary, B., D'allura, A., Molina, L. T., Zavala, M., Flocke, A. G. F., Campos, T., Weinheimer, A. J., Shetter, R., Apel, E., Montzka, D. D., Knapp, D. J., and Zheng, W. : Assessing the regional impacts of Mexico City emissions on air quality and chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 3731–3743, 2009.
- Menut, L. : Sensitivity of hourly Saharan dust emissions to NCEP and ECMWF modelled wind speed, *Journal of Geophysical Research*, 113, d16201, doi :10.1029/2007JD009522, 2008.
- Menut, L., Masson, O., and Bessagnet, B. : Contribution of Saharan dust on radionuclides aerosols activity levels in Europe? The 21-22 February 2004 case study, *Journal of Geophysical Research*, 114, d16202, doi :10.1029/2009JD011767, 2009a.
- Menut, L., Chiapello, I., and Moulin, C. : Previsibility of mineral dust concentrations : The CHIMERE-DUST forecast during the first AMMA experiment dry season, *Journal of Geophysical Research*, 114, d07202, doi :10.1029/2008JD010523, 2009b.
- Mercado, L. M., Bellouin, N., Sitch, S., Boucher, O., Huntingford, C., Wild, M., and Cox, P. M. : Impact of changes in diffuse radiation on the global land carbon sink, *Nature*, 458, doi :10.1038/nature07949, 2009.
- Meywerk, J. and Ramanathan, V. : Influence of anthropogenic aerosols on the total and spectral irradiance at the sea surface during the Indian Ocean Experiment (INDOEX) 1999, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :10.1029/2000JD000022, 2002.
- Mie, G. : Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys. Leipzig*, 330, 377–445, 1908.

- Mikhailov, E. F., Vlasenko, S. S., Podgorny, I. A., Ramanathan, V., and Corrigan, C. E. : Optical properties of soot-water drop agglomerates : An experimental study, *Journal of Geophysical Research*, 111, doi : 10.1029/2005JD006389, 2006.
- Miller, R. L., Tegen, I., and Perlwitz, J. : Surface radiative forcing by soil dust aerosols and the hydrological cycle, *Journal of Geophysical Research*, 109, d04203, doi :10.1029/2003JD004085, 2004.
- Mishchenko, M. I., Travis, L. D., Kahn, R. A., and West, R. A. : Modelling phase functions for dustlike tropospheric aerosols using a shape mixture of randomly oriented polydisperse spheroids, *Journal of Geophysical Research*, 102, 16 831–16 847, 2003.
- Mlawer, E., Taubman, S., Brown, P., Iacono, M., and Clough, S. : Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres : RRTM, a validated correlated-k model for the longwave, *J. Geophys. Res.*, 102, 16 633–16 682, 1997.
- Moffet, R. C. and Prather, K. A. : In situ measurements of the mixing state and optical properties of soot with implications for radiative forcing estimate, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 11 872–11 877, 2009.
- Monahan, E. C. : In the role of air-sea exchange in geochemical cycling, Chapter : The ocean as a source of atmospheric particles, dordrecht, Holland : Kluwer Academic Publishers, 1986.
- Monin, A. S. and Obukhov, A. M. : Basic laws of turbulent mixing in the surface layer of the atmosphere, *Contrib. Geophys. Inst. Acad. Sci.*, 151, 163–187, USSR, 1954.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R., and Arnott, W. : Aerosol light absorption and its measurement : A review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110, 844–878, 2009.
- Moriondo, M., Good, P., Durao, R., Bindi, M., Gianakopoulos, C., and Corte-Real, J. : Potential impact of climate change on fire risk in the Mediterranean area, *Clim. Res.*, 31, 85–95, 2006.
- Mulot, J. U., Baeza, A., Blanchard, O., Delmas, V., Elichegaray, C., Lefranc, A., Ramel, M., Slama, R., and Vendel, J. : Pollution par les particules dans l'air ambiant. Synthèses des éléments sanitaires en vue d'un appui à l'élaboration de seuils d'information et d'alerte du public pour les particules dans l'air ambiant., *Rapport d'expertise collective de l'AFFSET*, 2009.
- Nakajima, T., Sekiguchi, M., Takemura, T., Uno, I., Higurashi, A., Kim, D., Sohn, B. J., Oh, S. N., Nakajima, T. Y., Ohta, S., Okada, I., Takamura, T., and Kawamoto, K. : Significance of direct and indirect radiative forcings of aerosols in the East China Sea region, *Journal of Geophysical Research*, 108, 8658, doi :10.1029/2002JD003261, 2003.
- Nenes, A., Pilinis, C., and Pandis, S. N. : ISORROPIA : a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent marine aerosols, *Aquatic Geochemistry*, 4, 123–152, 1998.

- Nesslany, F., Boize, M., Bottero, J. Y., Chevalier, D., Gaffet, E., Bihan, O. L., Mouneyrac, C., Riediker, M., and Tardif, F. : Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement, Rapport d'expertise collective de l'AFSSET, 2010.
- Niyogi, D., Chang, H. I., Saxena, V. K., Holt, T., Alapaty, K., Booker, F., Chen, F., Davis, K. J., Holben, B., Matsui, T., Meyers, T., Oechel, W. C., Sr., R. A. P., Wells, R., Wilson, K., and Xue, Y. : Direct observations of the effects of aerosol loading on net ecosystem CO₂ exchanges over different landscapes, *Geophysical Research Letters*, 31, 120506, doi :10.1029/2004GL020915, 2004.
- Osborne, S. R. and Haywood, J. M. : Aircraft observations of the microphysical and optical properties of major aerosol species, *Atmospheric Research*, 73, 173–201, 2005.
- Osborne, S. R., Johnson, B. T., Haywood, J. M., Baran, A. J., Harrison, M. A. J., and McConnell, C. L. : Physical and optical properties of mineral dust aerosol during the Dust and Biomass-burning Experiment, *Journal of Geophysical Research*, 113, d00C03, doi :10.1029/2007JD009551, 2008.
- Oshima, N., Koike, M., Zhang, Y., and Kondo, Y. : Aging of black carbon in outflow from anthropogenic sources using a mixing state resolved model : 2. Aerosol optical properties and cloud condensation nuclei activities, *Journal of Geophysical Research*, 114, d18202, doi :10.1029/2008JD011681, 2009.
- Otto, S., de Reus, M., Trautmann, T., Thomas, A., Wendisch, M., and Borrmann, S. : Atmospheric radiative effects of an in-situ measured saharan dust plume and the role of large particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4887–4903, 2007.
- Pandithurai, G., Dipu, S., Dani, K. K., Tiwari, S., Bisht, D. S., Devara, P. C. S., , and Pinker, R. T. : Aerosol radiative forcing during dust events over New Delhi, India, *Journal of Geophysical Research*, 113, doi :10.1029/2008JD009804, 2008.
- Paulson, C. A. : The mathematical representation of wind speed and temperature profiles in the unstable atmospheric surface layer., *J. Appl. Meteor.*, 9, 857–861, 1970.
- Peng, Y., Lohmann, U., Leaitch, R., Banic, C., and Couture, M. : The cloud albedo-cloud droplet effective radius relationship for clean and polluted clouds from RACE and FIRE.ACE, *Journal of Geophysical Research*, 107, d11, doi :10.1029/2000JD000281, 2002.
- Penner, J. E., Hegg, D., and Leaitch, R. : Unraveling the Role of Aerosols in Climate Change, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 332–340, 2001.
- Perlwitz, J. and Miller, R. L. : Cloud cover increase with increasing aerosol absorptivity : A counterexample to the conventional semidirect aerosol effect, *Journal of Geophysical Research*, 115, d08203, doi :10.1029/2009JD012637, 2010.
- Pilewskie, P., Pommier, J., Bergström, R., Gore, W., Howard, S., Rabbette, M., Schmid, B., Hobbs, P. V., and Tsay, S. C. : Solar spectral radiative forcing during the Southern African Regional Science Initiative, *Journal of Geophysical Research*, 108, doi :10.1029/2002JD002411, 2003.

- Polichetti, G., Cocco, S., Spinali, A., Trimarco, V., and Nunziata, A. : Effects of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) on the cardiovascular system, *Toxicology*, 261, 1–8, 2009.
- Péré, J. C., Pont, V., Mallet, M., and Bessagnet, B. : Mapping of PM10 surface concentrations derived from satellite observations of aerosol optical thickness over South-Eastern France, *Atmospheric Research*, 91, 1–8, 2009a.
- Péré, J. C., Mallet, M., Bessagnet, B., and Pont, V. : Evidence of the aerosol core-shell mixing state over Europe during the heat wave of summer 2003 by using CHIMERE simulations and AERONET inversions, *Geophysical Research Letters*, 36, doi :10.1029/2009GL037334, 2009b.
- Péré, J. C., Mallet, M., Pont, V., and Bessagnet, B. : Evaluation of an aerosol optical scheme in the chemistry-transport model CHIMERE, *Atmospheric Environment*, 44, 3688–3699, 2010.
- Pun, B., Seigneur, C., and Lohman, K. : Modeling secondary organic aerosol via multi-phase partitioning with molecular data, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4722–4731, 2006.
- Qian, Y., Kaiser, D. P., Leung, L. R., and Xu, M. : More frequent cloud free sky and less surface solar radiation in China from 1955 to 2000, *Geophysical Research Letters*, 33, 101812, doi :10.1029/2005GL024586, 2006.
- Rajeev, K., Parameswaran, K., Thampi, B. V., Mishra, M. K., Nair, A. K. M., and Meenu, S. : Altitude distribution of aerosols over Southeast Arabian Sea coast during pre-monsoon season : Elevated layers, long-range transport and atmospheric radiative heating, *Atmospheric Environment*, 44, 2597–2604, 2010.
- Ramanathan, V. : Indian Ocean Experiment : An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *Journal of Geophysical Research*, 106, 28 371–28 398, 2001.
- Ramgolam, K., Favez, O., Cachier, H., Gaudichet, A., Marano, F., Martinon, L., and Baeza-Squiban, A. : Size-partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells, *Particle and Fibre Toxicology*, 6 :10, doi :10.1186/1743-8977-6-10, 2009.
- Raut, J. C. and Chazette, P. : Vertical profiles of urban aerosol complex refractive index in the frame of ESQUIF airborne measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 901–919, 2008.
- Real, E. and Sartelet, K. : Modeling of photolysis rates over Europe : impact on chemical gaseous species and aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10, 16 691–16 745, 2010.
- Redelsperger, J. L., Thorncroft, C., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., and Polcher, J. : African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) : An international research project and field campaign, *BAMS*, 87, 1739–1746, 2006.

- Redemann, J., Russell, P. B., and Hamill, P. : Dependence of aerosol light absorption and single-scattering albedo on ambient relative humidity for sulfate aerosols with black carbon cores, *Journal of Geophysical Research*, 106, 485–495, 2001.
- Reis, S., Pinder, R. W., Zhang, M., Lijie, G., and Sutton, M. A. : Reactive nitrogen in atmospheric emission inventories, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7657–7677, 2009.
- Rincon, A. G., Guzman, M. I., Hoffmann, M. R., and Colussi, A. J. : Optical Absorptivity versus Molecular Composition of Model Organic Aerosol Matter, *J. Phys. Chem. A*, 113, 10 512–10 520, 2009.
- Roger, J. C., Mallet, M., Dubuisson, P., Cachier, H., Vermote, E., Dubovik, O., and Despiiau, S. : A synergetic approach for estimating the local direct aerosol forcing : Application to an urban zone during the Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution et de Transport d’Emission (ESCOMPTE) experiment, *Journal of Geophysical Research*, 111, d13208, doi :10.1029/2005JD006361, 2006.
- Roger, J. C., Guinot, B., Cachier, H., Mallet, M., Dubovik, O., and Yu, T. : Aerosol complexity in megacities : From size-resolved chemical composition to optical properties of the Beijing atmospheric particles, *Geophysical Research Letters*, 36, 118806, doi :10.1029/2009GL039238, 2009.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T. : Sources of fine organic aerosol .2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636–651, 1993.
- Russel, P. B., Livingston, J. M., Hignett, P., Kinne, S., Wong, J., Chien, A., Bergström, R., Durkee, P., and Hobbs, P. V. : Aerosol properties and radiative effects in the United States East Coast haze plume : An overview of the Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational Experiment (TARFOX), *Journal of Geophysical Research*, 104, 2289–2307, 1999.
- Russell, P. B., Redemann, J., Schmid, B., Bergström, R. W., Livingston, J. M., McIntosh, D. M., Ramirez, S. A., Hartley, S., Hobbs, P. V., Quinn, P. K., Carrico, C. M., Rood, M. J., Öström, E., Noone, K. J., von Hoyningen-Huene, W., and Remer, L. : Comparison of aerosol single scattering albedos derived by diverse techniques in two North Atlantic experiments, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59, 609–619, 2002.
- Sachdeva, K. and Attri, A. K. : Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples, *Atmospheric Environment*, 42, 1025–1034, 2007.
- Saha, A., Mallet, M., Roger, J. C., Dubuisson, P., Piazzola, J., and Despiiau, S. : One year measurements of aerosol optical properties over an urban coastal site : Effect on local direct radiative forcing, *Atmospheric Research*, 90, 195–202, 2008.
- Satheesh, S. K., Srinivasan, J., Vinoj, V., and Chandra, S. : New directions : How representative are aerosol radiative impact assessments ?, *Atmospheric Environment*, 40, 3008–3010, 2006a.

- Satheesh, S. K., Srinivasan, J., and Moorthy, K. K. : Spatial and temporal heterogeneity in aerosol properties and radiative forcing over Bay of Bengal : Sources and role of aerosol transport, *Journal of Geophysical Research*, 111, d08202, doi :10.1029/2005JD006374, 2006b.
- Satheesh, S. K., Moorthy, K. K., Babu, S. S., Vinoj, V., and Dutt, C. B. S. : Climate implications of large warming by elevated aerosol over India, *Geophysical Research Letters*, 35, 119809, doi :10.1029/2008GL034944, 2008.
- Saxena, P. and Hildemann, L. M. : Water-soluble organics in atmospheric particles : A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57–109, 1996.
- Schaap, M., van Loon, M., ten Brink, H. M., Dentener, F. D., and Builtjes, P. J. H. : Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 857–874, 2004.
- Schaap, M., Timmermans, R. M. A., Koelemeijer, R. B. A., de Leeuw, G., and Builtjes, P. J. H. : Evaluation of MODIS aerosol optical thickness over Europe using sun photometer observations, *Atmospheric Environment*, 9, 2187–2197, 2008.
- 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.
- Schmidt, K. S., Pilewskie, P., Bergström, R., Coddington, O., Redemann, J., Livingston, J., Russell, P., Bierwirth, E., Wendisch, M., Gore, W., Dubey, M. K., and Mazzoleni, C. : A new method for deriving aerosol solar radiative forcing and its first application within MILAGRO/INTEX-B, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10, 2731–2767, 2010.
- Schnaiter, M., Linke, M., Möhler, O., Naumann, K. H., Saathoff, H., Wagner, R., Schurath, U., and Wehner, B. : Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 110, d19204, doi :10.1029/2005JD006046, 2005.
- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Spackman, J. R., Watts, L. A., Thomson, D. S., Fahey, D. W., Ryerson, T. B., Peischl, J., Holloway, J. S., Trainer, M., Frost, G. J., Baynard, T., Lack, D. A., de Gouw, J. A., Warneke, C., and Negro, L. A. D. : Measurement of the mixing state, mass and optical size of individual black carbon particles in urban and biomass burning emissions, *Geophysical Research Letters*, 35, 113810, doi : 10.1029/2008GL033968, 2008a.
- Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Fahey, D. W., Gao, R. S., Lohmann, U., Stier, P., Watts, L. A., Thomson, D. S., Lack, D. A., Pfister, L., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Wilson, J. C., and Reeves, J. M. : Coatings and their enhancement of black carbon light absorption in the tropical atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 113, d03203, doi :10.1029/2007JD009042, 2008b.
- Seigneur, C. : Current status of air quality models for particulate matter, *Journal of the air and waste management association*, 51, 1508–1521, 2001.

- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. : Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change, Wiley-Interscience publication, 1998.
- Shapiro, E. L., Szprengiel, J., Sareen, N., Jen, C. N., Giordano, M. R., and McNeill, V. F. : Light-Absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2289–2300, 2009.
- Sheer, V., Kirchner, U., Casati, R., Vogt, R., Wehner, B., Philippin, S., Wiedensohler, A., Schneider, N. H. J., Weimer, S., and Borrmann, S. : Composition of semi-volatile particles from diesel exhaust, SAE pap., 2005.
- Shiraiwa, M., Kondo, Y., Moteki, N., Takegawa, N., Miyazaki, Y., and Blake, D. R. : Evolution of mixing state of black carbon in polluted air from Tokyo, *Geophysical Research Letters*, 34, doi :10.1029/2007GL029819., 2007.
- Shiraiwa, M., Kondo, Y., Iwamoto, T., and Kita, K. : Amplification of light absorption of black carbon by organic coating, *Aerosol Sci. Techol*, 44, 46–54, 2009.
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., and Dudhia, J. : Prototypes for the WRF (Weather Research and Forecasting) model, Ninth Conf. on Mesoscale Processes, Fort Lauderdale, FL, Amer. Meteor. Soc., 2001.
- Slingo, A., Ackerman, T. P., Allan, R. P., Kassianov, E. I., McFarlane, S. A., Robinson, G. J., Barnard, J. C., Miller, M. A., Harries, J. E., Russell, J. E., and Dewitte, S. : Observations of the impact of a major saharan dust storm on the atmospheric radiation balance, *Geophysical Research Letters*, 33, 124817, doi :10.1029/2006GL027869, 2006.
- Solmon, F., Mallet, M., Elguindi, N., Giorgi, F., Zaakey, A., and Konaré, A. : Dust aerosol impact on regional precipitation over western Africa, mechanisms and sensitivity to absorption properties, *Geophysical Research Letters*, 35, 124705, doi :10.1029/2008GL035900, 2008.
- Soni, K., Singh, S., Bano, T., Tanwar, R. S., Nath, S., and Arya, B. : Variations in single scattering albedo and Angström absorption exponent during different seasons at Delhi, India, *Atmospheric Environment*, in press, 2010.
- Stern, R., Builtjes, P., Schaap, M., Timmermans, R., Vautard, R., Hodzic, A., Memmesheimer, M., Feldmann, H., Renner, E., Wolke, R., and Kerschbaumer, A. : A model inter-comparison study focusing on episodes with elevated PM10 concentrations, *Atmospheric Environment*, 42, 4567–4588, 2008.
- Stier, P., Seinfeld, J. H., Kinne, S., and Boucher, O. : Aerosol absorption and radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5237–5261, 2007.
- Takamura, T., Sugimoto, N., Shimizu, A., Uchiyama, A., Yamazaki, A., Aoki, K., Nakajima, T., Sohn, B. J., and Takenaka, H. : Aerosol radiative characteristics at Gosan, Korea, during the Atmospheric Brown Cloud East Asian Regional Experiment 2005, *Journal of Geophysical Research*, 112, d22S36, doi :10.1029/2007JD008506, 2007.
- Takamura, T., Nakajima, T., Dubovik, O., Holben, B., and Kinne, S. : Single scattering albedo and radiative forcing of various aerosol species with a global three dimensional model, *Journal of Climate*, 15, 333–352, 2002.

- Tang, I. N. : Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance, *Journal of Geophysical Research*, 102, 1883–1893, 1997.
- Tanré, D., Kaufman, Y., Holben, B., Chatenet, B., Karnieli, A., Lavenu, F., Blarel, L., Dubovik, O., Remer, L., and Smirnov, A. : Climatology of dust aerosol size distribution and optical properties derived from remotely sensed data in the solar spectrum, *Journal of Geophysical Research*, 106, 18 205–18 217, 2001.
- Textor, C., Schulz, M., Kinne, S., Guibert, S., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Feichter, H., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Isaksen, I., Iversen, T., Koch, D., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, O., Stier, P., Takemura, T., and Tie, X. : Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1777–1813, 2006.
- Tombette, M., Chazette, P., Sportisse, B., and Roustan, Y. : Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3-D size-resolved aerosol model : comparisons with AERONET data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 7115–7132, 2008.
- 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, 2008.
- Tsang, T. H. and Rao, A. : Comparison of different numerical schemes for condensational growth of aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 9 :3, 271–277, 1988.
- Tsyro, S. : First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM10 and PM2.5, EMEP report, 2002.
- Twohy, C. H., Petters, M. D., Snider, J. R., Stevens, B., Tahnk, W., Wetzal, M., Russel, L., and Burnet, F. : Evaluation of the aerosol indirect effect in marine stratocumulus clouds : Droplet number, size, liquid water path, and radiative impact, *Journal of Geophysical Research*, 110, d08203, doi :10.1029/2004JD005116, 2005.
- Twomey, S. : Pollution and the planetary albedo, *Atmospheric Environment*, 8, 1256–1281, 1974.
- 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*, 14, 2449–2461, 2001.
- Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobinski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuati, M., Moral, P., Neininger, B., and Theloke, J. : Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry-transport model, *Journal of Geophysical Research*, 108, 2003.
- Vautard, R., Bessagnet, B., Chin, M., and Menut, L. : On the contribution of natural aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe : Testing hypotheses with a modeling approach, *Atmospheric Environment*, 39, 3291–3303, 2005.

- Vautard, R., Beekmann, M., Desplat, J., Hodzic, A., and Morel, S. : Air quality in Europe during the summer of 2003 as a prototype of air quality in a warmer climate, *Comptes Rendus Geosciences*, 339, 747–763, 2007.
- Vermote, E. F., Roger, J. C., Sinyuk, A., Saleous, N., and Dubovik, O. : Fusion of MODIS-MISR aerosol inversion for estimation of aerosol absorption, *Remote Sensing of the Environment*, 107, 81–89, 2007.
- Vester, B. P., Ebert, M., Barnert, E. B., Schneider, J., Kandler, K., Schütz, L., and Weinbruch, L. : Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany), *Atmospheric Environment*, 41, 6102–6115, 2007.
- Voshchinnikov, N. V. : *Astrophys. Space Phys. Rev.*, 12, 1, 2004.
- Wai, K. M. and Tanner, P. A. : Variations of aerosol properties due to regional source contributions and impacts on ozone levels : a study in a south China city, *Environ. Chem.*, 7, 359–369, 2010.
- Wang, J. and Christopher, S. A. : Mesoscale modeling of Central American smoke transport to the United States : 2. Smoke radiative impact on regional surface energy budget and boundary layer evolution, *Journal of Geophysical Research*, 111, d14S92, doi :10.1029/2005JD006720., 2006.
- Warren, D. R. : *Nucleation and growth of aerosols*, Thesis, California Institute of Technology. Pasadena, 1986.
- Webb, E. K. : Profile relationships : The log-linear range, and extension to strong stability, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 96, 67–90, 1970.
- Wendisch, M., Hellmuth, O., Ansmann, A., Heintzenberg, J., Engelmann, R., Althausen, D., Eichler, H., Müller, D., Hu, M., Zhang, Y., and Mao, J. : Radiative and dynamic effects of absorbing aerosol particles over the Pearl River Delta, China, *Atmospheric Environment*, 42, 6405–6416, 2008.
- Whitby, K. T. : On the multimodal nature of atmospheric size distribution, *Third International Conference on Nucleation*, Leningrad, URSS, 1978.
- Wicker, L. J. and Skamarock, W. C. : Time splitting methods for elastic models using forward time schemes, *Monthly Weather Review*, 130, 2088–2097, 2002.
- Wiegner, M., Gasteiger, J., Kandler, K., Weinzierl, B., Rasp, K., Esselborn, M., Freudenthaler, V., Heese, B., Toledano, C., Tesche, M., and Althausen, D. : Numerical simulations of optical properties of Saharan dust aerosols with emphasis on lidar applications, *Tellus B, Chemical and Physical Meteorology*, 61, 180–194, 2009.
- Winker, D. M., Hunt, W. H., and Hostetler, C. A. : Status and performance of the CALIOP lidar, *Proc. SPIE*, 5575, 8–15, 2004.
- Wu, X., Seigneur, C., and Bergström, R. : Evaluation of a sectional representation of size distributions for calculating aerosol optical properties, *Journal of Geophysical Research*, 101, 19 277–19 283, 1996.

- Wu, Z. P. and Wang, Y. P. : Electromagnetic scattering for multilayered spheres : Recursive algorithms, *Radio Science*, 26, 1393–1401, 1991.
- Yang, W. and Omaye, S. T. : Air pollutants, oxidative stress and human health, *Mutation Research Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 674, 45–54, 2009.
- Yoshioka, M., Mahowald, N. M., and Conley, A. J. : Impact of desert radiative forcing on Sahel precipitation : Relative importance of Dust compared to sea surface temperature variations, vegetation changes and greenhouse gas warming, *Journal of Climate*, 20, 1445–1467, 2007.
- Yu, X., Zhu, B., and Zhang, M. : Seasonal variability of aerosol optical properties over Beijing, *Atmospheric Environment*, 43, 4095–4101, 2009.
- Zanis, P. : A study on the direct effect of anthropogenic aerosols on near surface air temperature over Southeastern Europe during summer 2000 based on regional climate modeling, *Ann. Geophys.*, 27, 3977–3988, 2009.
- Zee, S. C. V. D., Hoek, G., Harssema, H., and Brunekreef, B. : Characterization of particulate air pollution in urban and non-urban areas in the Netherlands, *Atmospheric Environment*, 32, 3717–3729, 1998.
- Zhang, R., Khalizov, A. F., Pagels, J., Zhang, D., Xue, H., and McMurry, P. H. : Variability in morphology, hygroscopicity and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 10 291–10 296, 2008.
- Zhang, Y., Easter, R., Ghan, S., and Abdul-Razzak, H. : Impact of aerosol size representations on modeling aerosol–cloud interactions, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi :1029/2001JD001549, 2002.
- Zhang, Y., Wen, X. Y., and Jang, C. J. : Simulating chemistry-aerosol-cloud-radiation-climate feedbacks over the continental U.S. using the online-coupled Weather Research Forecasting Model with chemistry (WRF/Chem), *Atmospheric Environment*, 44, 3568–3582, 2010.

Annexe A

Cartographie de la pollution particulaire à la surface à l'aide d'observations satellitaires d'épaisseurs optiques en aérosols (article 3)

*Article publié dans la revue **Atmospheric Research**, 2009, volume 91, pages 1–8*

**Mapping of PM10 surface concentrations derived from satellite observations
of aerosol optical thickness over South-Eastern France**

J-C. Péré, V. Pont, M. Mallet, and B. Bessagnet

Abstract

This work aims at developing a methodology based on in-situ experimental observations in order to use satellite retrievals as a tool for monitoring air particulate pollution. This methodology is applied during summer time on the South-Eastern France, which is one of the most polluted zones over Europe, enclosing further large cities and industrial sites. In a first time, we consider correlations between daily mean AERONET AOT and PM10 concentrations at five sites located as well close to as far from pollution sources. Our results show significant correlation coefficients, ranging from 0.68 to 0.79, following the site studied. Several factors like aerosol vertical distribution or hygroscopic growth factor could affect the link between PM10 ground measurements and aerosol optical thickness. To statistically strengthen this approach, we gather data sets from three types of sites (urban, near urban and rural) and establish a linear relationship between daily mean AOT measured from AERONET and PM10 mass concentrations. Secondly and thanks to good agreements between AOT measured from AERONET and AOT retrieved from the MODIS sensor, we calculate estimated concentrations of PM10 by using MODIS retrievals above the South Eastern France. Uncertainties about this approach are discussed.

1. Introduction

At global scale, aerosol particles are known to play an important role on climate change. They directly affect the earth-atmosphere system radiative balance by scattering and absorbing solar and telluric radiation (*Anderson, 2003*), and indirectly by acting as additional cloud condensation nuclei. Higher aerosol concentration increases the initial cloud droplet number concentration, enhancing the cloud albedo (*Twomey, 1974*), and also enhancing cloud lifetime and liquid water content by lowering the precipitation efficiency of the cloud (*Albrecht et al., 1989*). However, quantifying these indirect effects remains a difficult task, as highlighted by *IPCC (2007)* assessment. An accurate quantification of these effects relies on a better characterisation of the optical and physical properties of tropospheric aerosols and their temporal and spatial distributions (*Kaufman et al., 2002*). Ground based measurements, satellite observations and aerosol dynamics models are needed to understand the variability of such properties (*Vachon et al., 2004*). Combining these measurements enables to link the different temporal and spatial scales involved.

At local scale, elevated concentrations of air pollution can affect the human health. French authorities estimate that a growing exposure to PM10 pollution (mass of Particulate Matter with an aerodynamic diameter less than 10 μm) can increase the number of death causing by cardio vascular or respiratory diseases, notably with weak persons (*Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale, December 2004*). Each year, one hundred of deaths would be caused by air pollution in the south-eastern PACA (Provence Alpes Côte d'Azur) region (*ORS PACA, 2004*), which is one of the most polluted zones in Europe. This region is characterised by a densely urbanised littoral and by the presence of more and more numerous industrial areas. Fixed emissions mainly due to the industrial pole of Fos Berre (the biggest one in southern Europe) and pollution due to dense traffic irrigate the entire region. The presence of complex topography combining Mediterranean coast and presence of mountains (French Alps, Massif Central) enhances the stagnation of polluted air masses (*Drobinsky et al., 2006*). In addition, persistence of very sunny weather causes a high occurrence of photochemical pollution events (*Cros et al., 2003*). Consequently, bursts of particulate matter pollution become more frequent.

Air quality monitoring devices are located close to major urban areas and in pollution sensitive sites (Fos Berre's industrial pole). They supply regular and reliable concentration levels of various pollutants (SO₂, NO₂, O₃ and PM_{2.5}/PM₁₀) but leave areas distant from pollution sources without any information about air quality. These local measurements are not numerous enough to provide health alerts on large spatial scales because aerosol concentrations are highly variable in space. Since ground measurements of Particulate Matter (PM) are sparse, the potential for retrieving indirect estimates of ground pollution using aerosol optical thickness (AOT) have been demonstrated at local scale : over Hong Kong, China (*Li et al., 2005*), over Ispra, Italy (*Chu et al., 2003*) and regional scale : over the United States (*Engel-Cox et al., 2004*) and France (*Kacenenbogen et al., 2006*).

AOT represents the extinction of incoming solar radiation by aerosols over the whole atmospheric column. This parameter mainly depends on aerosol concentration, and vertical profile of the aerosol extinction coefficient, which is a function of the aerosol size distribution, complex refractive index (depending on the aerosol chemical composition) and

hygroscopic growth factor (depending on the hydrophilic and/or hydrophobic properties of particles). AOT is an aerosol optical property which is now well retrieved from numerous sensors such as Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) (*Engel-Cox et al., 2004; Chu et al., 2003*), Polarisation and Directionality of Earth's Reflectances (POLDER) (*Kacenelenbogen et al., 2006*) or Multi angle Imaging Spectro-Radiometer (MISR) (*Liu et al., 2005*), and well measured from ground-based Sunphotometer in the frame of the AERONET (AERosol ROBotic NETwork) network (*Holben et al., 1998*). Thus, taking advantage of the strong correlation between AOT and PM, the use of satellite AOT-retrievals data for air quality monitoring at a regional scale has become a topical challenge. Recent studies have developed an explicit formulation of the relationship between satellite AOT-retrievals and PM to evaluate air quality in the United States and Canada (*Van Donkelaar et al., 2006*) or in Delhi Metropolitan, India (*Kumar et al., 2007*).

As mentioned above, the major goal of this work is to present a methodology (section 2) dedicated to provide PM₁₀ surface concentration maps over the PACA region from MODIS imagery AOT data. To reach this objective, first (part 3.1), we establish an empirical relationship between daily mean PM₁₀ ground mass concentrations and AERONET aerosol optical thickness observed over five sites characterizing three different environments (urban, suburban and rural) over the PACA region (see <http://www.provence-hibiscus-locations.com/paca/>). In a second time (part 3.2), we have applied this empirical law to obtain PM₁₀ surface concentrations from MODIS AOT in order to evaluate PM₁₀ concentrations over the PACA region.

2. Methodology

In this section, we describe each site (urban, suburban and rural) considered in this work and corresponding available data (PM₁₀ and AOT).

2.1 Description of observational sites

First, it should be mentioned here that our study focused on the PACA region, which is the third most important pollutants emitting region in France. Marseilles, the second most populated city in France (after Paris) with 800 000 inhabitants and the huge industrial pole of Fos Berre (the biggest one in southern Europe with 10000 hectares area), are the main sources of particulate pollutants of the PACA region.

In addition, this region is characterized by very sunny weather. Indeed, six of the nine sunniest cities in France are located in PACA (Toulon, Marseille, Carpentras, Saint Auban, Nice and Embrun). Consequently, high pollutant emissions and persistence of anticyclonic conditions are responsible for important photochemical episodes especially during summer time (*Cros et al., 2003*).

The region surrounding Marseilles, including Vallon d'Ol, is strongly affected by plumes of pollutants coming from the Marseille/Berre sources. In this coastal region, land-sea breezes channelled by complex relief can transport pollutants over the entire region (Figure A.1). Over the west of the region, Avignon and its surroundings can be affected by polluted air masses during daytime when incoming sea breeze flows induce a south-easterly flux that blows pollutants from Marseille and Fos Berre (Purple arrows). Again,

Vinon sur Verdon, just located at the entrance of the Durance Valley, can also be affected by pollution when air masses coming from the industrial pole rush into the valley (orange and red arrows). To the east of the region, the small mountains relief parallel to the coastline (Sainte Baume, Sainte Victoire, Luberon, Ventoux) tends to channel air masses along the coast (yellow arrows). Consequently, pollutants can be spread over Toulon and Nice (yellow arrows). Moreover, around Nice, pollution advection phenomena can occur when a south-easterly breeze brings polluted air masses from the Mediterranean Sea or Italy to inland (green arrows).

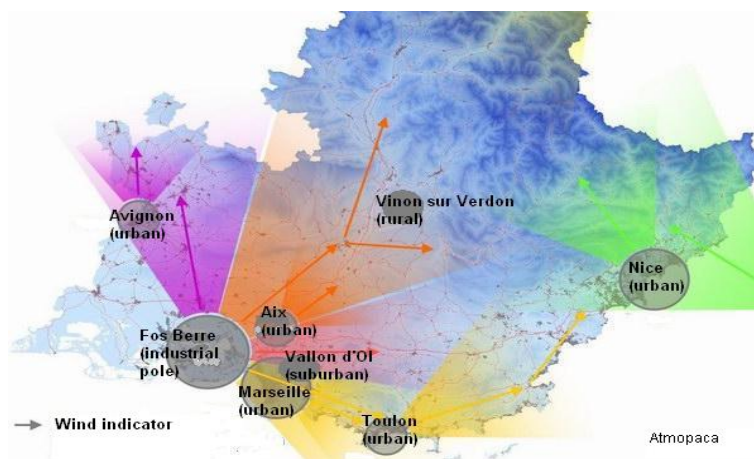


FIG. A.1 – Prevailing directions of polluted air masses associated with wind/breeze phenomenon.

Consequently, due to specific blowing systems, numerous sites of PACA region can be affected by high concentrated pollutants. Notably, *Cachier et al. (2005)* show that aerosol loadings are significant over the whole PACA region. This aerosol is composed of different chemical species depending on the origin of sources. It mainly contains sulphates, nitrates, ammonium, black and organic carbon and minerals dust (*Cachier, 1998; Mallet et al., 2003; Cachier et al., 2005*). To survey the aerosol concentration levels over this region, PM10 and Aerosol Optical Thickness measurement networks provide data. To capture high loadings of chemically aged aerosol, our study is focused on summertime period.

2.2 PM10 measurements

Particle mass concentration measured at the ground (in $\mu\text{g} / \text{m}^3$) is used as an indicator to evaluate air quality. In this study, we focus on particulate pollution for three types of built-up areas.

In urban zone (Marseille, Avignon, and Toulon), we use PM10 mass data measured at the ground by air quality agencies handled by ADEME (Agence de Développement et de la Maîtrise de l'Énergie). In suburban (Vallon d'Ol) and rural (Vinon sur Verdon) areas we use PM10 data collected during the ESCOMPTE experiment (*Cros et al., 2003*). This campaign took place in the south east of France during June and July 2001. Its major goal was to create a very detailed database in order to develop and validate models by studying photochemical pollution (*Cros et al., 2003*).

Whichever sites considered, the PM10 mass concentration is determined every 15 minutes using a Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) with an uncertainty of $\pm 10\%$. An underestimation can exist on PM10 values due to the volatilization of ammonium nitrate or semi-volatile organic species during the conditioning procedure at 50°C (Allen *et al.*, 1997; Bessagnet *et al.*, 2005). However, ammonium nitrate is weakly produced in summertime, only organic compounds could evaporate in the TEOM (Hodzic *et al.*, 2005). Hence, we only use raw PM10 data with no correction factor. To compare them with daily mean aerosol optical thickness on the same time base, 1/4h-PM10 data are averaged to obtain daily PM10 mass concentration. Table A.1 gives information about data availability for each site.

Site (data's origin)	Avignon (Airmaraix)	Marseille (Airmaraix)	Toulon (Airmaraix)	Vallon d'OI (ESCOMPTE)	Vinon sur Verdon (ESCOMPTE)
Study's period	June to September 2004/2005	June to July 2001	July to September 2005/2006	June to July 2001	June to July 2001

TAB. A.1 – Period of data availability (Airmaraix : air quality agency).

2.3 Aerosol Optical Thickness measurements

The AERONET (AErosol RObotic NETwork) network was established to gather Sun photometer measurements and to provide information to better quantify aerosol impact on climate forcing. This network consists in about 200 instruments spread over all continents (see AERONET website : <http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>). The French part of AERONET is called PHOTONS (PHOTométrie pour le Traitement Opérationnel de Normalisation Satellitaire) and is administrated by the LOA (Goloub, 2004). Details of the concept and description of the remote sensing aerosol monitoring AERONET network are available in Holben *et al.* (1998). In this study, we use daily mean AOT level 2.0 data (cloud free and manually checked) (Smirnov *et al.*, 2000) at 440 nm measured at the five sites collocated with PM10 ground-based measurements. The uncertainty on AOT measurements is ± 0.01 (Holben *et al.*, 1998). Only AOT corresponding to high Angstrom coefficients (above 1.5) have been considered so that they should be formally associated with fine particulate air pollution.

To obtain larger scale information, we use also MODIS-AOT retrievals. MODIS is a spectroradiometer taken on board of the TERRA and AQUA platforms. The MODIS operational algorithm derives aerosol optical thickness at 470 nm and 660 nm wavelengths at 10 km resolution. A cloud mask is used to determine cloud cover above the area of measurement. The MODIS cloud mask algorithm classifies pixels as either confident clear, probably clear, probably cloudy or cloudy. This pixel categorization is the result of tests applied to 20 of the 36 MODIS spectral bands to identify the presence of clouds (including cirrus) in the instrument field-of-view (King *et al.*, 2003). The complete description of MODIS remote sensing of aerosol over land is described by Kaufman *et al.* (1997). In this study, we use standard daily mean AOT data (cloud free) at 470 nm. Uncertainty above continents is given by $0.05 + 0.2 \times \text{AOT}$ (Kaufman *et al.*, 1997).

	R		n	
	Summer 2005	Summer 2006	Summer 2005	Summer 2006
Toulon (urban)	0.68	0.74	69	74
Avignon(urban)	0.73	0.79	89	95
Marseille (urban)	Summer 2001		Summer 2001	
		0.69		19
The Vallon d'Ol (suburban)	Summer 2001		Summer 2001	
		0.79		25
Vinon sur Verdon (rural)	Summer 2001		Summer 2001	
		0.70		17

TAB. A.2 – Coefficients of correlation (R) between daily mean PM10 mass concentrations and PHOTONS AOT and number of averaged days for AOT and PM10 measurements (n) for the five sites studied during summer time.

3. Results and discussion

3.1 Comparison between PM10 ground mass concentrations and AOT from PHOTONS Sun photometers

We present here analyses of daily mean PHOTONS AOT and daily mean PM10 ground mass concentrations at five sites during summer time. We focus our study on that period as under stagnant anticyclonic conditions, warm and cloud free days, majority of particulate pollutants are located in the well-mixed boundary layer as shown by *Mallet et al. (2003)* over this region. Such aerosol vertical profiles have been observed also by *Sheridan et al. (1999)*, who showed that the largest values of aerosol light-scattering and absorption were observed into the boundary layer over large polluted areas in the United States.

Table **A.2** gathers correlation coefficients R between daily mean PM10 ground mass concentration and daily mean PHOTONS AOT for each site. In urban areas (see **Table A.2**), PM10 are well-correlated with AOT as R ranges from 0.68 to 0.79. These correlations found in polluted urban areas are comparable to those reported by *Chaudry et al. (2006)*, who found correlation coefficient of 0.67 between daily mean PM10 mass concentrations and daily mean AERONET AOT in Xianghe (south east of Beijing). In parallel, *Kusmierczik-Michulec et al. (2007)* showed a slightly weaker correlation ($R = 0.59$) between AOT and hourly PM10 at The Hague (The Netherlands) located at the North Sea coast region.

Good correlations are also found over the suburban site of Vallon d'Ol ($R = 0.79$) and at the rural site of Vinon sur Verdon ($R = 0.70$) during summer 2001. These sites are characterized by the presence of anthropogenic gaseous and particulate pollution coming from Marseille and the industrial sites of Fos Berre (Figure **A.1**). These aerosols are mainly composed of anthropogenic sulphates and carbonaceous components (primary and secondary origin) with high light extinction efficiencies (*Mallet et al., 2003*). Consequently, in spite of the distance from pollution sources, good correlations between AOT and ground PM10 concentrations in these suburban and rural sites are observed.

As examples, Figures **A.2** and **A.3** show temporal comparisons of daily mean PM10

mass concentration and AERONET AOT for the urban stations of Avignon and Toulon during summer 2005 and Marseille during summer 2001 (respectively Figures **A.2** (a), (b) and (c)), and for the suburban site of Vallon d'Ol and the rural site of Vinon sur Verdon during summer 2001 (respectively **Figures A.3** (a) and (b)).

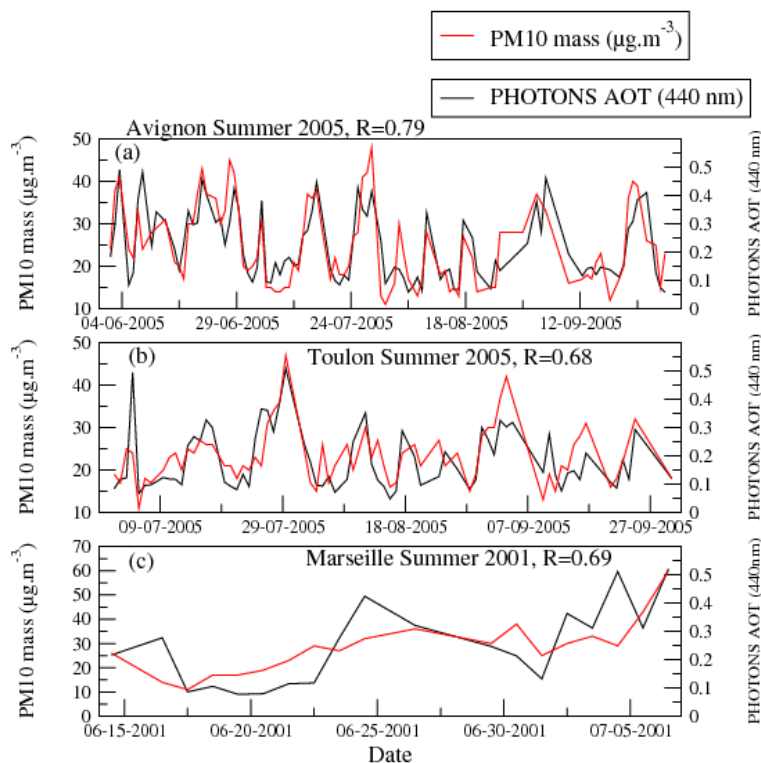


FIG. A.2 – Daily mean PM10 mass concentration and daily mean PHOTONS AOT for the urban stations of (a) : Avignon and (b) : Toulon during summer 2005 and (c) : Marseille during summer 2001.

For urban sites (Figures **A.2** (a), (b) and (c)), we can observe a mean background pollution of particles equal to $20 \mu\text{g} / \text{m}^3$ and a corresponding mean background AOT of 0.15. Added to this background pollution and during specific period, a peak of daily mean PM10 mass concentration coupled with an increase of daily mean photometric AOT is observed (from June 1, to June 3, 2005 and from July 2 to July 4, 2005 at Avignon for example (Figure **A.2** (a))). On the contrary, for some days, as on September 4, 2005 in Avignon (Figure **A.2** (a)), an increase of photometric AOT (0.27 to 0.46) is not correlated with an increase of PM10 mass concentration ($35 \mu\text{g} / \text{m}^3$ to $33 \mu\text{g} / \text{m}^3$). Numerous reasons could justify such disagreements between AOT and ground-based PM concentrations.

First, a possible non homogeneity in the solar extinction over the vertical dimension could significantly spoil correlations between PM10 and AOT. Spatial vertical resolved information about aerosol distribution could help us to explain some unexpected relations between ground PM10 and AOT. LIDAR measurements would strengthen our methodology as it could measure aerosol extinctions as a function of altitude. This would provide vertical information of particulate pollution when combined with ground-based measurements. As an example, *Engel-Cox et al. (2006)* showed recently that the fraction of the aerosol optical depth that is within the planetary boundary layer (PBL) is better cor-

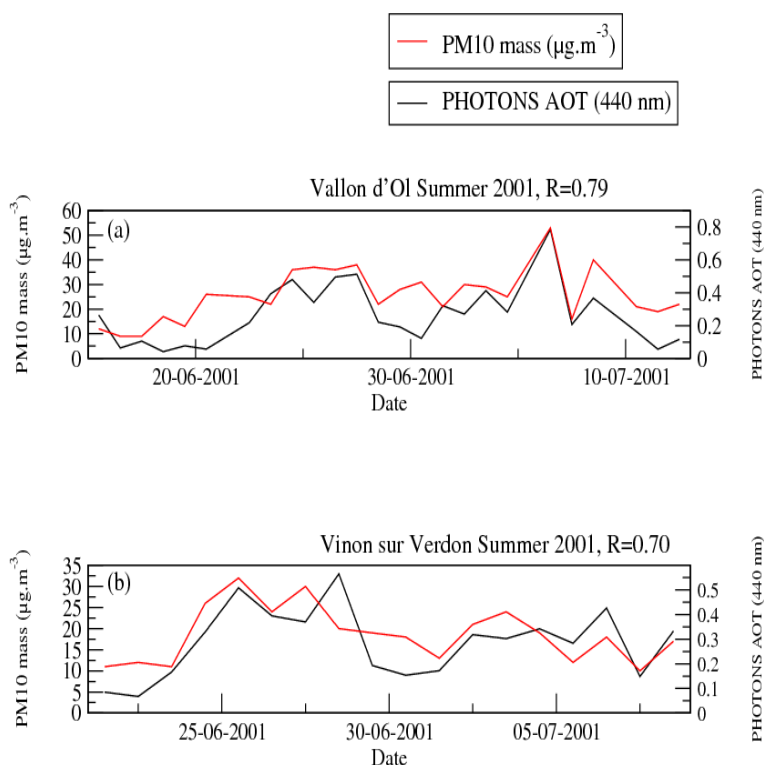


FIG. A.3 – Daily mean PM10 mass concentration and daily mean PHOTONS AOT for the suburban site of (a) : Vallon d'Ol and the rural site of (b) : Vinon sur Verdon during summer 2001.

related with surface PM2.5 than the total AOT. Furthermore, the PBL height can have a negative impact on the link between AOT and PM concentration at the ground when fine particles emitted from the surface are diluted within the boundary layer as its height increases (Liu *et al.*, 2005).

Associated with uncertainties in aerosol vertical profiles, the relative humidity (RH) is also a key factor in the association AOT-PM. Hygroscopic components of PM aerosols like ammonium nitrate, ammonium sulphate and organic carbon can grow in size under high relative humidity ensuing an increase of their light extinction efficiencies (Mallet *et al.*, 2000). However, PM measurements correspond to dry particle mass, so a greater AOT value can correspond to the same PM concentration as RH increases. Further studies are needed to investigate the dependency of the water content to the chemical composition and relative humidity (Price *et al.*, 2003) and quantify the influence of these factors on the correlation between PM10 and AOT over the PACA region.

Finally, it should be noted that the PM10 values observed at urban areas (a maximum daily mean value of $73 \mu\text{g} / \text{m}^3$ observed at Avignon during summer 2004) over the PACA region are less important than those observed in very strongly polluted cities like Hong Kong where severe pollution events can be observed (hourly PM10 $> 180 \mu\text{g} / \text{m}^3$) associated with high AOT values (AOT > 0.9) (Li *et al.*, 2005).

Concerning Vallon d'Ol site, PM10 concentrations are similar than those observed in urban areas (Figure A.3 (a)), which could denote a rapid formation of secondary ae-

rosols that would compensate the dilution of primary particles emitted in sources areas (Cachier *et al.*, 2005). Noting that on July 6, 2001, we can observe a maximum in PM10 reaching $53 \mu\text{g} / \text{m}^3$ associated with an AOT equal to 0.79. To further investigate this point, we computed a 72-h airmass back trajectory on July 6, 2001 on Vallon d'Ol using the NOAA HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model with the FNL meteorological archive of NCEP Global Data Assimilation System model output. The arrival time of the airmass is 18 h UTC. High AOT levels observed at Vallon d'Ol (Figure **A.3 (a)**) and also at Marseille (AOT = 0.52) (Figure **A.2 (c)**) and Vinon sur Verdon (AOT = 0.43) (Figure **A.3 (b)**) is due to the conjunction of two phenomena occurring that day.

At the surface, the south-easterly flow (sea breeze) is prominent and induces a meso-scale cycling circulation of pollutants. This sea breeze brings back inland aged pollutants (that were advected over the sea during the night by the reverse flow (land breeze)), which is added to new emissions of pollutants.

Aloft, meteorological conditions are characterized by a Cold Drop centered on the Gulf of Gascogne that drives a south-westerly flow on the region. Pollutants emitted on the Iberian Peninsula are advected over the west Mediterranean coast and induce a transborder additional pollution.

The meso scale cycling circulation of pollutants and long range transport give evidence of a remarkably high level of air pollution along the atmospheric column and hence high level of AOT, over the PACA region on July 6, 2001.

At the rural background site of Vinon sur Verdon (Figure **A.3 (b)**), we can observe that maximum values of PM10 are less important than those reported in urban or suburban sites over the PACA region. PM10 reaches $32 \mu\text{g} / \text{m}^3$ on June 25, 2001 against PM10 reaching $73 \mu\text{g} / \text{m}^3$ on July 23, 2004 at the urban site of Avignon and $53 \mu\text{g} / \text{m}^3$ on July 6, 2001 at the suburban site of Vallon d'Ol. During their transport from pollution sources (Marseille and Fos Berre, cf Figure **A.1**), additional effects of aerosols mixing into cleaner air and dry deposition cause a continuous decrease of the PM10 concentrations.

It is noteworthy that *Chu et al.* (2003) observed more important daily PM10 values (daily PM10 $> 50 \mu\text{g} / \text{m}^3$) at the rural background site of Ispra at the north of Milan in the Po Valley. That seems to indicate the larger regional influence of the Milan urban and industrial area compared to Marseille/Fos Berre complex. However, even if PM10 concentrations are lower over Vinon than in rural and suburban areas, aerosol optical thickness seems still sensitive to aerosol loading variations far from pollution sources, with a correlation coefficient R of 0.70 (Figure **A.3 (b)**).

The main conclusion of this part is that we underline an important and striking result as a link clearly appears between PM10 ground mass concentrations and aerosol optical thickness whatever the distance from pollution sources over the PACA region.

3.2 Mapping of PM10 surface concentrations by using the MODIS sensor

3.2.1 Empirical relationship development

In order to develop an empirical relationship between ground PM10 and ground-to-space AOT, we use the complete data set presented above. We gather data from the five sites studied to strengthen the statistical approach and we tend to establish a linear relation (Figure A.4). This simple linear model links daily mean PM10 mass concentration from daily mean AOT whatever the distance from pollution sources. The equation of the linear regression is :

$$PM10 = 54 \times AOT + 13 \tag{A.1}$$

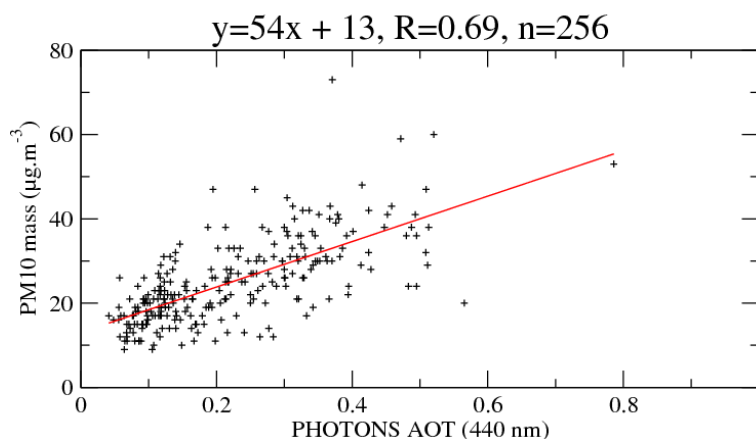


FIG. A.4 – Daily mean PM10 mass concentrations versus photometric AOT for the five sites studied during summer time. The equation of the linear regression is $PM10 = 54 \times AOT + 13$, R (coefficient of correlation) = 0.69, n (regression points number) = 256.

The correlation coefficient is $R = 0.69$ and the intercept is equal to 13. This result has to be compared with the one found by *Chu et al. (2003)* between daily mean PM10 mass concentrations and PHOTONS AOT at Ispra (Italy) measured from August to October 2000. They obtained the following relation : $PM10 = 55 \times AOT + 8$, ($R = 0.82$), close to the one obtained in our study. Nevertheless, they found an intercept of 8 and an important coefficient of correlation ($R = 0.82$) that seems to indicate a stronger linear association between PM10 and AOT. This may be due to the fact that this comparison was made locally (Ispra) whereas our comparisons are made at a regional scale. At the present, it is very difficult to explain such biases and one reason could be the error generated by the vertical profiles of aerosols, not always located at the surface and used in our linear regression. This specific point should be clearly investigated in future studies. In the next section, we use the linear relation (A.1) between AOT and PM10 to evaluate daily mean PM10 mass concentration from the MODIS-AOT product over the PACA region.

3.2.2 Application of the linear model to MODIS AOT retrievals

Before applying the linear relationship (A.1) to MODIS AOT, we have first compared the AOT measured from MODIS with those obtained from photometers. We recall here that uncertainties on MODIS AOT data are $0.05 + 0.2 \times \text{AOT}$ (Kaufman *et al.*, 1997). They are mainly due to surface reflectance estimation and aerosol model (Remer *et al.*, 2005). Concerning AERONET AOT, uncertainties are significantly lower (± 0.01) (Holben *et al.*, 1998). In order to perform rigorously comparisons between MODIS and AERONET AOT, we use data collocated in time and space. For each MODIS AOT data, we chose the closest AERONET's one within a time interval of ± 30 min. Figure A.5 shows the validation of MODIS AOT retrievals by AOT data from PHOTONS measurements over Toulon. This graph encompasses 150 points from June 01 to September 30, 2005 and 2006.

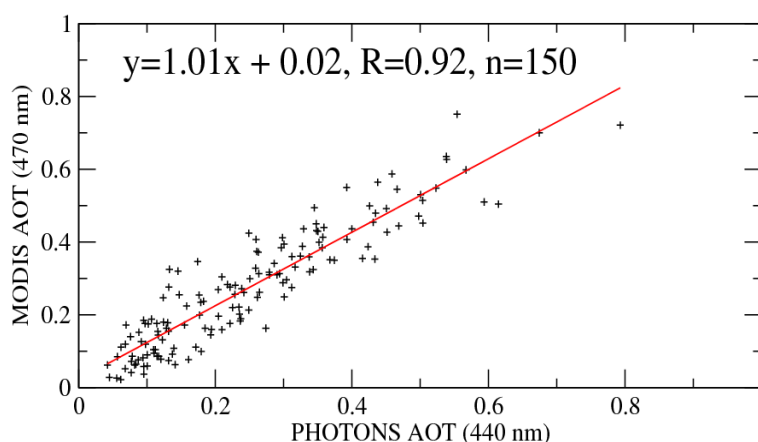


FIG. A.5 – MODIS AOT (470 nm) versus PHOTONS Sun photometer AOT (440 nm) measured at Toulon. The equation of the linear regression is $\text{AOT}_{\text{MODIS}} = 1.01 \times \text{AOT}_{\text{PHOTONS}} + 0.02$, R (coefficient of correlation) = 0.92, n (regression points number) = 150.

The small deviation of slope from unity (slope = 1.01), the small intercept (= 0.02) and the coefficient of correlation ($R = 0.92$) of the linear regression indicate clearly the excellent agreement between MODIS sensor and PHOTONS Sun photometer, as shown previously by Chu *et al.* (2002) that made a global validation of MODIS AOT with AERONET measurements from Europe, eastern United States, East Asia, South America and southern Africa : $\text{AOT}_{\text{MODIS}} = 0.86 \times \text{AOT}_{\text{AERONET}} + 0.06$, $R = 0.91$; and a regional validation in Western Europe : $\text{AOT}_{\text{MODIS}} = 0.92 \times \text{AOT}_{\text{AERONET}} + 0.04$, $R = 0.92$. Thanks to the agreement between MODIS sensor and AERONET Sunphotometer, we use MODIS AOT-retrievals to evaluate PM10 ground mass concentrations over the PACA region (Figure A.6).

Figure A.6 shows AOT at 470 nm from MODIS on June 29, 2006 at 11h 05 UTC over PACA region. For black areas, MODIS retrieval algorithm did not perform because of the presence of dense cloud cover. On Figure A.6, we can see, globally, relatively high AOT values (around 0.5 and 0.6) above the densely populated and industrialized Mediterranean coast with a maximum of about 0.7 above the city of Nice. Lower AOT values (around 0.2 and 0.3) are present in less populated areas distant from the coast.

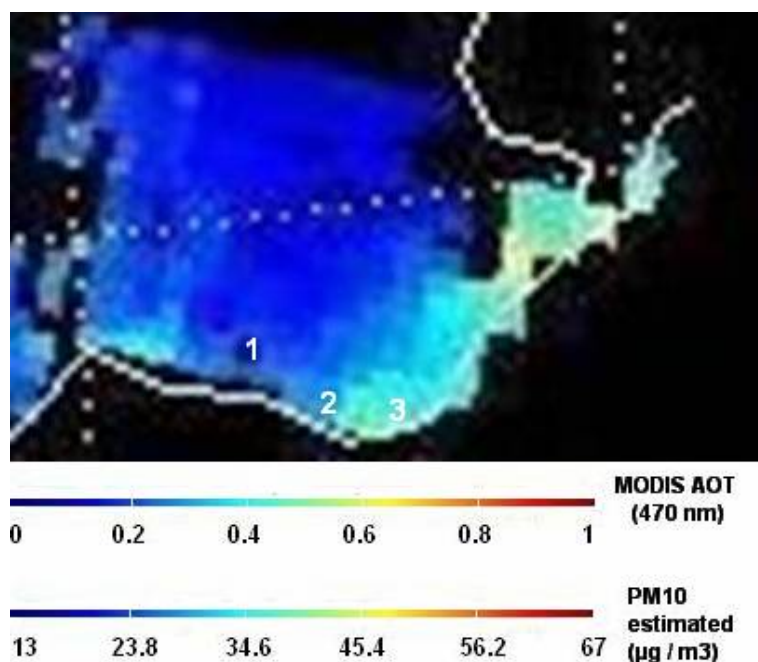


FIG. A.6 – Image of MODIS AOT at 470 nm during the 29th of June 2006 at 11h 05 UTC and daily mean $PM10_{estimated}$ in PACA region 1 : Avignon; 2 : Marseille; 3 : Toulon.

	1 : Avignon	2 : Marseille	3 : Toulon
$PM10_{estimated}$ ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)	[15 ;25]	[25 ;35]	[30 ;40]
$PM10_{measured}$ ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)	25 ± 3	39 ± 4	58 ± 6

TAB. A.3 – $PM10_{estimated}$ calculated using the equation : $PM10 = 54 \times AOT + 13$ and $PM10_{measured}$ supplied by local air quality agencies for June 29, 2006 for three urban cities located in PACA region.

We use directly the equation ($PM10 = 54 \times AOT + 13$) estimated from PHOTONS AOT and surface PM concentrations, with MODIS AOT values of the Figure A.6. We also obtain the daily mean $PM10_{estimated}$ scale. For each site located on Figure A.6, we estimate a range of values of $PM10_{estimated}$. Validation is performed by using $PM10$ values measured by local air quality agencies ($PM10_{measured} \pm 10\%$). All the results are summarized in Table A.3.

For the site of Marseille, the daily mean $PM10$ mass concentration is slightly underestimated on June 29, 2006 ($25 \mu\text{g} / \text{m}^3 < PM10_{estimated} < 35 \mu\text{g} / \text{m}^3$ and $PM10_{measured} = 39 \pm 4 \mu\text{g} / \text{m}^3$) but the value remains in the same magnitude than the high estimated one, as for the Avignon site ($15 \mu\text{g} / \text{m}^3 < PM10_{estimated} < 25 \mu\text{g} / \text{m}^3$ and $PM10_{measured} = 25 \pm 3 \mu\text{g} / \text{m}^3$). Over Toulon, our results indicate an important underestimation of $PM10$ concentration ($30 \mu\text{g} / \text{m}^3 < PM10_{estimated} < 40 \mu\text{g} / \text{m}^3$ and $PM10_{measured} = 58 \pm 6 \mu\text{g} / \text{m}^3$) for that day.

4. Conclusions and outlooks

The aim of this work is to develop a methodology enabling to map PM₁₀ ground mass concentrations by using satellite retrievals. To achieve this objective, first, we compare directly daily mean PM₁₀ mass concentrations with daily mean AERONET/PHOTONS AOT. Our results show good correlations ($0.68 \leq R \leq 0.79$) for five sites located in urban, peri-urban and rural zones over South Eastern France. In a second time, we gather data of three types of sites in order to deduce an empirical relationship between daily mean PM₁₀ mass concentrations and photometric AOT : $PM_{10} = 54 \times AOT + 13$. After validating AOT MODIS retrievals with PHOTONS measurements, we use our linear model to derive daily mean PM₁₀ ground concentrations from a remote sensing image of AOT MODIS. Although the comparison of PM₁₀ assessments with surface measurements over the PACA region confirms the potential of such method, uncertainties still remain as a link between AOT and PM₁₀ is only pertinent when most of aerosols are confined in the boundary layer. The vertical profile of aerosol extinction from lidar clearly appears as crucial to further investigate the relationship between AOT and PM. In that sense, the determination of aerosol properties using both active (CALIOP : Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization) and passive (MODIS or POLDER) sensors on board the A-Train platform should further improve our methodology in satellite remote sensing of PM₁₀ concentrations.

Acknowledgements

We would like to thank P. Goloub (Laboratoire d'Optique Atmosphérique), S. Despiaud (Laboratoire d'études des Echanges Particulaires aux Interfaces) for the availability of data and G. Cailley for his help in imagery processing.

References of the article

- Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale, December 2004. Health impact of urban atmospheric pollution.
- Albrecht, B. A., 1989. Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness. *Science* 245, 1227-1230.
- Allen, G., Sioutas, C., Koutrakis, P., Reiss, R., Lurmann, F. W., Roberts, P. T., 1997. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of Air and Waste Management Association* 47, 682-689.
- Anderson, T. L., Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Knutti, R., Boucher, O., Rodhe, H., Heintzenberg, J., 2003. Climate forcing by aerosols-A hazy picture. *Science* 300, 1103-1104.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Blanchard, O., Lattuati, M., Le Bihan, O., Marfaing, H., Rouïl, L., 2005. Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin. *Atmospheric Environment* 39, 6159-6174.
- Cachier, H., 1998. Carbonaceous combustion aerosols. In : R.M. Harrison and R. Van Grieken, Editors. *Atmospheric Particles*, New York, Wiley, 295-348.
- Cachier, H., Aulagnier, F., Sarda, R., Gautier, F., Masclet, P., Besombes, J.-L., Marchand, N., Despiaud, S., Croci, D., Mallet, M., Laj, P., Marinoni, A., Deveau, P. A., Roger,

J.-C., Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Viidanoja, J., Martins-Dos Santos, S., Liousse, C., Cousin, F., Rosset, R., Gardrat, E., Galy-Lacaux, C., 2005. Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment : An overview. *Atmospheric Research* 74, 547-563.

Chaudhry, Z., Vanderlei Martins, J., Li, Z., Tsay, S. C., Chen, H., Nan, W., Wen, T., Li, C., Dickerson, R. R., 2006. In situ measurements of aerosol mass concentration and radiative properties in Xianghe, SE of Beijing. *Journal of Geophysical Research*, (submitted for publication).

Chu, D. A., Kaufman, Y. J., Ichoku, C., Remer, L. A., Tanré, D., Holben, B. N., 2002. Validation of MODIS aerosol optical depth retrieval over land. *Geophysical Research Letters* 29, 1617-1620.

Chu, D. A., Kaufman, Y. J., Zibordi, G., Chern, J. D., Jietai, M., Chengcai, L., Holben, B. N., 2003. Global monitoring of air pollution over land from the Earth Observing System-Terra Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS). *Journal of Geophysical Research* 108, 4661-4678.

Cros, B., Durand, P., Cachier, H., Drobinski, Ph., Fréjafon, E., Kottmeier, C., Perros, P. E., Peuch, V.-H., Ponche, J.-L., Robin, D., Saïd, F., Toupance, G., Wortham, H., 2003. The ESCOMPTE program : An overview. *Atmospheric Research* 69, 241-279.

Drobinski, P., Saïd, F., Ancellet, G., Arteta, J., Augustin, P., Bastin, S., Brut, A., Caccia, J. L., Campistron, B., Cautenet, S., Colette, A., Cros, B., Corsmeier, U., Coll, I., Dabas, A., Delbarre, H., Dufour, A., Durand, P., Guénard, V., Hasel, M., Kalthoff, N., Kottmeier, C., Lasry, F., Lemonsu, A., Lohou, F., Masson, V., Menut, L., Moppert, C., Peuch, V. H., Puygrenier, V., Reitebuch, O., Vautard, R., 2006. Regional transport and dilution during high pollution episodes in southern France : Summary of findings from the Field Experiment to Constraint Models of Atmospheric Pollution and Emissions Transport (ESCOMPTE). *Journal of Geophysical Research* 112, D13105.

Engel-Cox, J. A., Hoff, R. M., Rogers, R., Dimmick, F., Rush, A. C., Szykman, J. J., Al-Saadi, J., Chu, D. A., Zell, E. R., 2006. Integrating lidar and satellite optical depth with ambient monitoring for 3-D dimensional particulate characterisation. *Atmospheric Environment* 40, 8056-8067.

Engel-Cox, J. A., Holloman, C. H., Coutant, B. W., Hoff, R. M., 2004. Qualitative and quantitative evaluation of MODIS satellite sensor data for regional and urban scale air quality. *Atmospheric Environment* 38, 2495-2509.

Goloub, P., 2004. Aerosol teledetection by photometry. ORE PHOTONS/AERONET (ORA) presentation. Instrumentation and Experimentation workshop, 23-24 mars 2004, Paris, France.

Hodzic, A., Vautard, R., Bessagnet, B., Lattuati, M., Moreto, F., 2005. Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations. *Atmospheric Environment* 39, 5851-5864.

Holben, B. N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y. J., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankoviak, I., Smirnov, A., 1998. AERONET—A Federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sensing Environment* 66, 1-16.

Kacenelenbogen, M., Léon, J.-F., Chiapello, I., Tanré, D., 2006. Characterisation of aerosol pollution events in France using ground-based and POLDER-2 satellite data. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 4843-4849.

Kaufman, Y.J., Tanré, D., Boucher, O., 2002. A satellite view of aerosols in the climate

System. Nature 419, 215-223.

Kaufman, Y. J., Tanré, D., Remer, L., Vermote, E., Chu, A., Holben, B. N., 1997. Operational remote sensing of tropospheric aerosol over the land from EOS-MODIS. *Journal of Geophysical Research* 102, 17051-17068.

King, M. D., Menzel, W. P., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Gao, B., C., Platnick, S., Ackerman, S. A., Remer, L.A., Pincus, R., Hubanks, P. A., 2003. Cloud and Aerosol Properties, Precipitable Water, and Profiles of Temperature and Humidity from MODIS. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 41, 442-458.

Kumar, N., Chu, A., Foster, A., 2007. An empirical relationship between PM2.5 and aerosol optical depth in Delhi Metropolitan. *Atmospheric Environment* 41, 4492-4503.

Kusmierczyk-Michulec, J., de Leeuw, G., Moerman, M. M., 2007. Physical and optical aerosol properties at the Dutch North Sea coast. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* 7, 1557-1594.

Li, C., Kai-Hon, A., Mao, J., Chu, D. A., 2005. Retrieval, validation and application of the 1-km aerosol optical depth from MODIS measurements over Hong Kong. *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing* 43, 2650-2658.

Liu, Y., Sarnat, J. A., Kilaru, V., Jacob, D. J., Koutrakis, P., 2005. Estimating ground-level PM2.5 in the Eastern United States using satellite remote sensing. *Environmental Science and Technology* 39, 3269-3278.

Mallet, M., Roger, J-C., Despiaud, S., Dubovik, O., Putaud, J-P., 2003. Microphysical and optical properties of aerosol particles in urban zone during ESCOMPTE. *Atmospheric Research* 69, 73-97.

Malm, W. C., Day, D. E., Kreidenweis, S. M., 2000. Light scattering characteristics for aerosols as a function of relative humidity : part I : A comparison of measured scattering and aerosol concentrations using the theoretical models. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 686-700.

Ors Paca, 2004. Health-Environment Regional picture.

Price M., Bulpitt, S., Meyer, M. B., 2003. A comparison of PM10 monitors at a Kerbside site in the northeast of England. *Atmospheric Environment* 37, 4425-4434.

Remer, L. A., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Mattoo, S., Chu, D. A., Martins, J. V., Li, R.-R., Ichoku, C., Levy, R.C., Kleidman, R. G., Eck, T. F., Vermote, E., Holben, B. N., 2005. The MODIS aerosol algorithm, products and validation. *Journal of the Atmospheric Sciences* 62, 947-973.

Sheridan, P., Ogren, J., 1999. Observations of the vertical and regional variability of aerosol optical properties over central and eastern North America. *Journal of Geophysical Research* 104, 16793-16805.

Smirnov, A., Holben, B., N., Eck, T., F., Dubovik, O., Slutsker, I., 2000. Cloud-Screening and Quality Control Algorithms for the AERONET Database. *Remote Sensing of Environment* 73, 337-349.

The Intergovernmental Panel on Climate Change. 4th Assessment Report 2007.

Twomey, S., 1974. Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment* 8, 1256-1281.

Vachon, F., Royer, A., Aubé, M., Toubbé, B., O'Neill, N. T., Teillet, P. M., 2004. Remote sensing of aerosols over North American land surfaces from POLDER and MODIS measurements. *Atmospheric Environment* 38, 3501-3515.

Van Donkelaar, A., Martin, R. V., Park, R. J., 2006. Estimating ground-level PM2.5 using aerosol optical depth determined from satellite remote sensing. *Journal of Geophy-*

sical Research 111, D21201.