



Modélisation régionale de la composition chimique des aérosols prélevés au puy de Dôme (France)

Christelle Barbet

► To cite this version:

Christelle Barbet. Modélisation régionale de la composition chimique des aérosols prélevés au puy de Dôme (France). Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22473 . tel-01155514

HAL Id: tel-01155514

<https://theses.hal.science/tel-01155514>

Submitted on 26 May 2015

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

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

N° d'Ordre : D.U. 2473

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 792

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique de l'Atmosphère

par **BARBET Christelle**

Diplômée du Master Physique spécialité Physico-Chimie de l'Atmosphère et du Climat

**Modélisation régionale de la composition chimique des
aérosols prélevés au puy de Dôme (France)**

Soutenue publiquement le 2 Juillet 2014, devant la commission d'examen :

Président

Andrea FLOSSMANN

Professeur

Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II

Rapporteurs

Céline MARI

Directrice de Recherche – CNRS

Université Paul Sabatier – Toulouse III

Matthias BEEKMANN

Directeur de Recherche – CNRS

Université Paris-Est Créteil Val de Marne

Examineurs

Bertrand BESSAGNET

Ingénieur de Recherche

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)

Philippe THUNIS

Chercheur

Joint Research Centre (JRC)

Directeurs de thèse

Nadine CHAUMERLIAC

Directrice de Recherche – CNRS

Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II

Laurent DEGUILLAUME

Physicien Adjoint – OPGC

Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II

Invités

Maud LERICHE

Chargée de Recherche – CNRS

Université Paul Sabatier – Toulouse III

Luc PATRYL

Chercheur

Commissariat à l'Energie Atomique (CEA)

A ma Maman,

Remerciements

Ces années de thèse se sont déroulées au sein du Laboratoire de Météorologie Physique dont le directeur était Wolfram Wobrock, puis Joël Van Baelen. Je tiens tout d'abord à les remercier tous deux de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et ce depuis ma première année de Master.

Je souhaite remercier sincèrement mes deux directeurs de thèse, Nadine Chaumerliac et Laurent Deguillaume qui, tout au long de ces années, m'ont suivie et encouragée. Les discussions que nous avons eues et les conseils qu'ils m'ont prodigués se sont toujours révélés fructueux et formateurs. Pour cela, je tiens à leur témoigner ma gratitude et mon respect.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres composant mon jury de thèse : Céline Mari et Matthias Beekmann pour avoir accepté de rapporter cette thèse, Bertrand Bessagnet et Philippe Thunis pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, Maud Leriche et Luc Patryl pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'invités et Andrea Flossmann pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. A travers vos remarques j'ai pu acquérir un nouveau regard sur mon travail et ainsi améliorer ce manuscrit.

Sans ces deux personnes, je ne serais probablement pas à écrire des remerciements de thèse. Je voudrais sincèrement remercier Suzanne Crumeyrolle et Alfons Schwarzenboeck, mes deux encadrants de stage, pour m'avoir fait découvrir le monde des aérosols mais surtout pour, à un moment délicat de ma vie, m'avoir poussée à regarder vers l'avenir et convaincue de me lancer dans cette aventure. En particulier, merci Suzanne, pour ton aide précieuse et tes encouragements durant ces années de Master.

Merci également à tous les membres du Laboratoire de Météorologie Physique qui, de près ou de loin, par leur aide ont contribué au bon déroulement de ces années de thèse. Je remercie tout particulièrement Evelyn F., Aurélie C. et Karine S. pour avoir toujours pris le temps de répondre à mes questions et m'avoir souvent suggéré de nouvelles pistes de recherche. Merci également aux membres de l'équipe informatique : Edouard B. et Sandra B., pour toutes les données ECMWF et les heures de galère consacrées à l'installation de WRF-Chem, NCL et autres librairies aux « requirements » toujours plus complexes. Merci également à Cécile Y. pour son aide dans toutes les formalités administratives.

Je voudrais également remercier ceux avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours de ma thèse : Jean-Christophe R., Jenny T. et Boris Q. (LATMOS) pour l'intégration des inventaires d'émission au modèle WRF-Chem et plus spécialement Alexandre B. et Maud L. (LA) pour l'intercomparaison des modèles MésoNH et WRF-Chem et les riches discussions qui en ont découlées.

Un travail de thèse, c'est aussi de nombreux moments de doute. Je remercie donc tous ceux qui, par leur soutien, leurs encouragements et les activités « intra et extra-labo », ont contribué à rendre cette période plus agréable. Il s'agit tout d'abord de mes collègues de bureau : Nanan, pour ces pauses cigarettes où nous partageons nos galères respectives ou similaires, Lolo L., pour ces quelques courses « rapides » autour du Campus ou pire sur le plateau de Gergovie, pour les codages de scripts et décodages de publis, pour avoir contribué au changement climatique en omettant ma présence, Elise,

pour avoir fait que des spectacles tels que « Les Enfoirés », « Céline Dion » ou autres aient pu être partagés dans ce bureau, Camille, pour avoir instauré un rituel de visite hebdomadaire du Nota. Merci également à Cécé, pour m'avoir initié aux pots de thèse (avec tout ce qu'ils comportent ...) mais aussi pour tous les conseils pré-soutenance (avec du recul tu avais pris les choses à l'envers !), Fred, pour les post-its sous la souris, débranchement d'écran et autres blagues pourries dont tu as le secret, Bobo pour cet accent belge parfaitement maîtrisé, Carole, pour cette soirée Wii, Aura, pour cette dégustation de Palinka. Je n'oublie pas Maxime, Manu (et ses shooters !), Clémence, Aurélien, Gweno, Jimmy et Alexandre mais aussi les permanents : Marie, Guillaume, Olivier, Aurélie, Evelyn, Karine, Nadège, ... avec qui j'ai partagé d'agréables moments autour d'un café ou en soirée. Merci encore à Lolo D. pour ces footings acharnés dans la vallée de Chanonat, ce stage effrayant de copilottage en Mégane R.S., ces barbecues improvisés ou repas des voisins, ... mais surtout pour ces heures et soirées passées à enchaîner jusqu'à usure répétitions-modifications.

Je ne pourrais pas ne pas remercier tous ceux qui, hors contexte du labo, ont su me rassurer, me remotiver ou tout simplement me changer les idées. Tout d'abord les « anciens » qui me supportent depuis tellement d'années que je n'oserai les compter : Claire, joggeuse passionnée sauf en cas de pluie ou de beau temps, Marion, doublure occasionnelle de Cristina dans « Nouveau look pour une ... soutenance de thèse », Crum, référence scolaire par excellence et Elsa, aventurière contre son gré « eh eh », pour tellement de choses que je pourrais (mais ne le ferais pas !) en écrire 262 pages de plus, Gibus pour ces petits repas improvisés qui me forçaient à abandonner tout pizaiolo, Flo pour ces répétitions d'avant conf^o que lui seul avait la patience d'écouter, Ju et Seb pour ces discussions souvent très philosophiques. Et aussi les « récents » : Mado et Dieguette, sages parmi les moins sages, Laetis, mi-psy mi-« chérie-chérie », Marie, fan inconditionnelle de Superman, Bonnard, comique inégalable souvent malgré elle, Emma, mémère de famille, ...

Dans les périodes les plus dures d'une thèse il est primordial de trouver un moyen de décompresser. Dans mon cas, la manière la plus efficace fut avec un ballon ovale en mains ... Merci donc à toutes celles qui ont foulé et/ou foulent encore avec moi les terrains de rugby, j'ai nommé « Les Joffrettes », mais aussi, et surtout, à ceux sans qui cette aventure n'aurait été possible, Jo et Titus.

Je remercie mon père, mon frère et mon grand-père, ils n'ont jamais trop compris en quoi consisté ce que je faisais mais ont su, à leur manière, me soutenir durant ces années. Un merci particulier à mes « tatas/tontons » (Brigitte, Jacotte, Titi, Pierrot), à ma cousine Claire (once again), qui ont toujours été présents, ont pris soin de moi pendant toutes ces années et m'ont aidé à surmonter les moments de découragement.

Enfin, mon plus grand « Merci » s'adresse à celle qui n'est plus là mais sans qui moi je n'en serais jamais arrivée là : ma maman. Elle ne le sait pas, ne le saura jamais, mais ce fut ma plus grande source de motivation, celle pour et grâce à qui j'ai trouvé la force de mener ce projet à terme.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES	7
1.1 Composition chimique et granulométrie.....	9
1.1.1 Les particules d'aérosol grossières.....	13
1.1.2 Les particules d'aérosol fines	15
1.2 Les aérosols organiques secondaires	20
1.2.1 Précurseurs gazeux des aérosols organiques secondaires.....	20
1.2.2 Processus de formation des AOS	22
1.2.3 Caractérisation des aérosols organiques par la mesure	30
1.3 Paramétrisations de la formation des aérosols organiques secondaires.....	33
1.3.1 Modèle à deux produits	34
1.3.2 Modèle Volatility Basis Set (VBS)	37
1.3.3 Modèle Volatility Basis Set à deux dimensions (VBS-2D).....	44
1.4 Conclusions	47
CHAPITRE 2 LE MODELE WRF-CHEM	49
2.1 Initialisation météorologique du modèle	54
2.2 Émissions primaires.....	56
2.2.1 Emissions anthropiques	56
2.2.2 Emissions biogéniques (MEGAN)	69
2.2.3 Emissions feux de biomasse (FINN)	77
2.3 Conditions aux limites (MOZBC)	81
2.4 Configuration du modèle	82
2.5 Description des mécanismes chimiques.....	85
2.5.1 Aérosols (MADE)	87
2.5.2 Aérosols organiques secondaires (VBS)	94
2.6 Conclusions	97
CHAPITRE 3 LES SITUATIONS ETUDIEES AU PUY DE DOME.....	99
3.1 La station d'observations du puy de Dôme	101
3.2 Description des situations étudiées	102
3.3 Configuration du modèle	106
3.4 Origine des masses d'air et conditions météorologiques.....	108
3.4.1 Origine des masses d'air	108
3.4.1 Hauteur de la couche limite	109
3.4.2 Conditions météorologiques.....	114

CHAPITRE 4 SIMULATION DES SITUATIONS PAR LE MODELE WRF-CHEM	117
4.1 Les polluants gazeux.....	119
4.1.1 Les oxydes d'azote (NO _x).....	121
4.1.2 L'ozone.....	132
4.1.3 Le dioxyde de soufre	138
4.1.4 Le monoxyde de carbone.....	139
4.1.5 Les composés organiques volatils	140
4.2 Les particules d'aérosol	147
4.2.1 Particules grossières et origine des masses d'air	148
4.2.2 Les aérosols organiques sur la France.....	149
4.2.3 Les aérosols au puy de Dôme.....	156
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	177
ANNEXE A : LES ESTIMATEURS STATISTIQUES.....	183
ANNEXE B : SITUATION HIVERNALE DE 2009	184
ANNEXE C : MODELLING OF GAS AND AEROSOL CHEMISTRY OVER EUROPE : INTERCOMPARISON OF MESO-NH AND WRF/CHEM MODELS	188
BIBLIOGRAPHIE.....	235

Liste des figures

Figure 1 : Sources et principaux processus de formation des aérosols atmosphériques.....	9
Figure 2 : Représentation de la distribution en taille des aérosols et mécanismes de formation des différents modes. D'après <i>Whitby (1978)</i>	11
Figure 3 : Contribution relative des différents constituants chimiques sur la masse des PM _{2,5} sur 6 sites : Dui : Duisburg (Allemagne), Pra : Prague (République Tchèque), Ams : Amsterdam (Pays-Bas), Hel : Helsinki (Finlande), Bar : Barcelone (Espagne) et Ath : Athènes (Grèce). Extraite de <i>Sillanpää et al. (2006)</i>	13
Figure 4 : Mécanismes d'oxydation de l'isoprène en phase gazeuse. Formation d'espèces chimiques semi-volatiles et solubles. Adaptée de <i>Carlton et al. (2009)</i> par <i>Deguillaume (2013)</i>	21
Figure 5 : Schéma simplifié des voies d'oxydation de la matière organique par le radical HO [•] en phase gazeuse. D'après <i>Hallquist et al. (2009)</i> , adaptée par <i>Deguillaume (2013)</i>	24
Figure 6 : Rapport de branchement pour la perte d'atomes de carbone (fragmentation) en rapport du rapport O/C de la matière organique particulaire. Adaptée de <i>Kroll et al. (2009)</i>	28
Figure 7 : Voies mécanistiques possibles de formation d'oligomères et de composés à haut poids moléculaire observés dans les AOS. Adaptée de <i>Hallquist et al. (2009)</i>	30
Figure 8 : Schéma de principe d'un AMS.	31
Figure 9 : Confrontation des évolutions temporelles des fractions organiques hydrocarbonée HOA (a) et oxygénée OOA (b) à celles d'espèces primaires et secondaires. Extraite de <i>Haddad (2011)</i> , d'après <i>Zhang et al. (2005)</i>	32
Figure 10 : Rendement en AOS pour l' α -pinène en fonction de la masse d'aérosols organiques formée C _{om} . Chaque symbole représente le rendement obtenu pour une expérience d'oxydation donnée. La ligne continue représente la courbe du modèle à deux produits (courbe d'Odum déterminée de façon empirique pour reproduire les données expérimentales). D'après <i>Odum et al. (1996)</i>	36
Figure 11 : a) Fraction de COSV _i dans la phase particulaire en fonction de la concentration saturante C _i [*] pour une concentration massique totale en aérosols organiques C _{om} = 1 µg m ⁻³ , et b) en fonction de C _{om} pour C _i [*] = 1 µg m ⁻³ . L'intervalle approximatif de C _{om} observées sur des sites ruraux et urbains est représenté par les lignes droites. Les différents chiffres présents sur la figure a) sont détaillés ci dessous. Adaptée de <i>Kroll and Seinfeld (2008)</i>	38
Figure 12 : Distribution des produits d'ozonolyse de l' α -pinène selon la distribution VBS. L'axe des ordonnées représente la fraction massique d'aérosol (ou rendement). Les carrés gris représentent les fractions massiques déterminées expérimentalement. L'histogramme rouge correspond à la concentration massique initiale en précurseur. Les histogrammes verts clairs sont les fractions massiques des 6 premières classes de volatilité déterminées sur la base des résultats expérimentaux. Les histogrammes verts foncés sont les fractions massiques des 3 autres classes de volatilité dont les valeurs sont déterminées afin d'assurer un équilibre de masse avec le précurseur. Issue de <i>Hallquist et al. (2009)</i>	40
Figure 13 : Schématisation du processus de vieillissement des espèces organiques intégré dans le modèle VBS. C* représente les classes de concentrations saturantes pour groupe d'AOS formés. Issue de <i>Tsimpidi et al. (2010)</i>	44
Figure 14 : A) Représentation des produits d'oxydation de l' α -pinène en fonction de leur rapport O/C et de leur concentration saturante (log ₁₀ (C [*])). B) Evolution du rapport O/C en fonction du vieillissement chimique. C) Impact des différents processus atmosphériques sur la volatilité et le rapport O/C des espèces organiques. Etoiles bleue et jaune: propriétés moyennes des produits de première oxydation de l' α -pinène et des produits formés suite à 1,5 heures d'exposition à HO [•] . Pour une description plus détaillée des différentes figures, se reporter au texte ci-dessous. Issue de <i>Jimenez et al. (2009)</i>	45
Figure 15 : Représentation schématique des couplages « offline » et « online » utilisés dans les modèles de chimie-transport. Adaptée de <i>Kukkonen et al. (2012)</i>	51
Figure 16 : Schéma de principe du modèle de chimie-transport à méso-échelle WRF-Chem.	54
Figure 17 : Etapes de la préparation des données d'entrée du modèle WRF-Chem. Adaptée de <i>Wang et al. (2012)</i>	54

Figure 18 : Niveaux verticaux en coordonnées hybrides. Issue de <i>Skamarock et al. (2008)</i>	55
Figure 19 : Exemple d'agrégation des alcanes émis dans l'espèce de regroupement HC3 du mécanisme chimique RACM.	57
Figure 20 : Profils temporels par secteur appliqués à l'ensemble des émissions gazeuses anthropiques dans les inventaires d'émissions du projet MACC (Monitoring atmospheric composition and climate, http://www.gmes-atmosphere.eu/). Sur l'axe principal figurent les facteurs des secteurs représentés individuellement. La somme de tous les secteurs, représentée par la courbe rouge, correspond aux facteurs indiqués sur l'axe secondaire.	66
Figure 21 : Exemple d'évolution mensuelle de l'intensité des émissions de NH ₃ (a) et NO _x (b). Issue de <i>van der Gon et al. (2011)</i>	67
Figure 22 : Distribution spatiale des facteurs d'émission standards ϵ d'isoprène pour les différents types de végétation (PFT) de MEGAN, d'après <i>Guenther et al. (2006)</i> . Dans la version de MEGAN utilisée dans WRF-Chem, les arbres à aiguilles caduques et persistantes sont regroupés ainsi que les pelouses et cultures.	70
Figure 23 : Estimation de l'évolution du potentiel d'émission γT en réponse à la température, d'après <i>Guenther et al. (2006)</i>	72
Figure 24 : Températures mensuelles de l'air en surface simulées par MEGAN dans le modèle WRF-Chem pour Septembre 2008 (a), Mars 2009 (b) et Juin 2010 (c).	73
Figure 25 : Estimation de l'évolution du potentiel d'émission γP en réponse à la PPFD transmise, d'après <i>Guenther et al. (2006)</i>	73
Figure 26 : Rayonnement solaire incident issu de MEGAN pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).	74
Figure 27 : Estimation de l'évolution du potentiel d'émission γLAI en réponse à l'indice de surface foliaire LAI, d'après <i>Guenther et al. (2006)</i>	75
Figure 28 : Indices de surface foliaire mensuels issus de MEGAN pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).	75
Figure 29 : Résultats de MODIS montrant la carte mondiale de la couverture du sol en fonction de la classification IGBP, d'après <i>Friedl et al. (2002)</i>	78
Figure 30 : Distributions en taille des aérosols : approche sectionnelle à 8 classes de taille utilisée dans le module d'aérosols MOSAIC (a) et modale à 3 modes utilisée dans le module d'aérosols MADE (b).	86
Figure 31 : Représentation schématique de la composition chimique de la fraction fine des aérosols (modes Aitken et accumulation) et des précurseurs gazeux dans le module d'aérosols MADE.	92
Figure 32 : Sectorisation des masses d'air arrivant au puy de Dôme en fonction de leur origine d'après <i>Frenay et al. (2011)</i>	103
Figure 33 : Evolutions temporelles des concentrations en masse des composantes organiques et inorganiques des aérosols mesurées au puy de Dôme durant l'automne 2008, l'hiver 2009 et l'été 2010. Les graphiques circulaires illustrent la contribution relative de chaque composante de l'aérosol à la masse totale. Les barres de couleur en haut de chaque graphique indiquent l'origine des masses d'air. Issue de <i>Frenay et al. (2011)</i>	104
Figure 34 : Composition chimique moyenne des aérosols suivant les saisons et l'origine des masses d'air. Les LV-OOA et SV-OOA représentent les aérosols organiques oxygénés faiblement volatils et semi-volatils. La somme des LV-OOA et SV-OOA représente l'ensemble des aérosols organiques. Issue de <i>Frenay et al. (2011)</i>	105
Figure 35 : a) Représentation des différents domaines utilisés pour simuler les événements observés au puy de Dôme. b) Niveaux verticaux et altitude au point de grille correspondant au puy de Dôme dans le domaine le plus fin (domaine n°2).	107
Figure 36 : Rétro-trajectoires pour les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme dans le modèle (rouge) et à l'altitude de 1465 m (bleu) pour la situation d'automne 2008. Les barres de couleur sur la droite de chaque figure indiquent l'origine des masses d'air (bleu marine : « marine », bleu ciel : « marine modifiée », vert : « méditerranéenne » et rouge « continentale »).	110
Figure 37 : Rétro-trajectoires pour les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme dans le modèle (rouge) et à l'altitude de 1465 m (bleu) pour la situation d'hiver 2009. Les barres de couleur sur la droite de chaque figure indiquent l'origine des masses d'air (bleu marine : « marine », bleu ciel : « marine modifiée », vert : « méditerranéenne » et rouge « continentale »).	111

Figure 38 : Rétro-trajectoires pour les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme dans le modèle (rouge) et à l'altitude de 1465 m (bleu) pour la situation d'été 2010. Les barres de couleur sur la droite de chaque figure indiquent l'origine des masses d'air (bleu marine : « marine », bleu ciel : « marine modifiée », vert : « méditerranéenne » et rouge « continentale »).	112
Figure 39 : Séries temporelles de la hauteur de couche limite simulée par WRF-Chem (rouge) pour les situations d'automne 2008 (a), d'hiver 2009 (b) et d'été 2010 (c) 2010. L'altitude réelle du puy de Dôme est représentée par la ligne continue noire et celle simulée par le modèle par la ligne discontinue noire. Variation journalière moyenne simulée par le modèle de la hauteur de couche limite pour les 3 situations (d). Les traits pleins représentent la médiane et les barres l'écart type.	114
Figure 40 : Mesures réalisées au puy de Dôme (bleu) et sorties du modèle (rouge) pour la température. Sorties du modèle obtenues en se plaçant au niveau du sol (a) et à l'altitude de 1465m (b).	115
Figure 41 : Mesures réalisées au puy de Dôme (bleu) et sorties du modèle (rouge) pour l'humidité relative. Sorties du modèle obtenues en se plaçant au niveau du sol (a) et à l'altitude de 1465m (b).	115
Figure 42 : Mesures réalisées au puy de Dôme (bleu) et sorties du modèle (rouge) pour la pression à l'altitude de 1465m.	116
Figure 43 : Comparaison des évolutions temporelles de la concentration en NO_y simulée par le modèle WRF-Chem et de la somme des $(\text{NO})_{\text{obs}}$ et $(\text{NO}_2)_{\text{obs}}$ observés à la station du puy de Dôme pour les situations (a) d'automne 2008 et (b) d'été 2010 .	123
Figure 44 : Evolutions temporelles des concentrations en oxydes d'azote dans le modèle WRF-Chem (haut) et de la contribution de chacun des composés à la famille des NO_y (bas) pour la situation d'automne 2008.	124
Figure 45 : Evolutions temporelles des concentrations en oxydes d'azote dans le modèle WRF-Chem (haut) et de la contribution de chacun des composés à la famille des NO_y (bas) pour la situation d'été 2010.	125
Figure 46 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO_x simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme pour les situations (a) d'automne 2008 et (b) d'été 2010 .	126
Figure 47 : Taux de photolyse du NO_2 simulés par le modèle WRF-Chem et le modèle TUV pour les situations d'automne 2008 (a) et d'été 2010 (b).	128
Figure 48 : Fraction nuageuse en fonction de l'altitude simulée par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a) et d'été 2010 (b). La ligne rouge représente l'altitude du sommet du puy de Dôme (1465 m).	128
Figure 49 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO simulées par le modèle WRF-Chem et mesurées à la station du puy de Dôme (a) et des concentrations en NO_2 simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme (b) pour la situation d'automne 2008.	130
Figure 50 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO simulées par le modèle WRF-Chem et mesurées à la station du puy de Dôme (a) et des concentrations en NO_2 simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme (b) pour la situation d'été 2010 .	131
Figure 51 : Evolutions temporelles des concentrations en O_3 simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour les situations (a) d'automne 2008 et (b) d'été 2010.	136
Figure 52 : Rose des vents représentant la direction et la vitesse des vents au pdD simulés par le modèle WRF-Chem (a,c) et observés à la station du pdD (b,d). Les résultats obtenus pour la journée du 16/09/2008 sont représentés sur la ligne supérieure et ceux pour la journée du 17/09/2008 sur la ligne inférieure. Points numérotés : heures de la journée ; chiffres bleus : vitesse du vent en m s^{-1} .	137
Figure 53 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en dioxyde de soufre observées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a) et été 2010 (b).	138
Figure 54 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en monoxyde de carbone observées au puy de Dôme et simulée par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a) et été 2010 (b).	140
Figure 55 : Concentrations moyennes (en ppbv) d'isoprène sur 5 jours simulées par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).	142

Figure 56 : Evolution temporelle des concentrations (en ppbv) en précurseurs gazeux biogéniques : API (a) et LIM (b) mesurées et simulées par le modèle WRF-Chem pour la situation d'été 2010.	144
Figure 57 : Evolution temporelle des concentrations en précurseurs gazeux anthropiques: HC8 (a), TOL (b) et XYL (c) mesurées et simulées par le modèle WRF-Chem pour la situation d'été 2010. La courbe rouge correspond à la simulation de référence et la courbe violette à la simulation où les taux d'émission des espèces gazeuses ont été augmentés par 50 (HC8), 10 (TOL) et 10 (XYL).	146
Figure 58 : Concentrations moyennes simulées d'aérosols primaires d'origine anthropique (a), de sels de mer (b) et de poussières minérales (c) pour les journées 18/09/2008 (automne), 03/03/2009 (hiver) et 25/06/2010 (été).	148
Figure 59 : Concentrations moyennes d'aérosols organiques sur 5 jours simulées par le modèle WRF-Chem avec prise en compte de l'ensemble des émissions pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c) et sans émission biogénique pour la situation d'été 2010 (d).	151
Figure 60 : Localisation des différents sites à travers la France : Paris (48.83°N, 2.3°E), Florac (44.32°N, 3.59°E) et puy de Dôme (45.77°N, 2.97°E).	152
Figure 61 : Cycle diurne moyen sur 5 jours des concentrations en aérosols organiques simulé en milieu urbain (a), en milieu rural (b) et au puy de Dôme (c) pour la situation d'été 2010.	153
Figure 62 : Evolutions temporelles des concentrations en aérosols organiques le 27/02/2009 (a) et le 28/02/2009 (c) et des émissions de carbone organique le 27/02/2009 (b) et le 28/02/2009 (d)... ..	155
Figure 63 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols mesurée au puy de Dôme (gauche) et simulée par le modèle WRF-Chem (droite) pour les situations d'automne 2008 (haut), hiver 2009 (centre) et été 2010 (bas).	157
Figure 64 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem (droite) pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).	158
Figure 65 : Contributions relatives moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol à la masse particulaire totale mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem (droite) pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).	160
Figure 66 : Evolutions temporelles des concentrations en aérosols organiques simulées en surface par le modèle REMOTE et mesurées à la station du puy de Dôme (bleu marine) durant le mois de Juin 2010. Jaune: modèle à deux produits ; Vert : transport et élimination des composés organiques gazeux secondaires ; Orange : transport et élimination des composés organiques gazeux secondaires + émissions biogéniques multipliées par 5 ; rouge : vieillissement MVOC →SVOC 1% ; noir : vieillissement MVOC →SVOC et SVOC →LVOC 1% ; bleu ciel : vieillissement MVOC →SVOC et SVOC →LVOC 10% ; Violet : vieillissement MVOC →SVOC et SVOC →LVOC 10% + émissions biogéniques multipliées par 5.	162
Figure 67 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux rendements en AOS des COVA pour la situation d'été 2010.	166
Figure 68 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux rendements en AOS de l'isoprène pour la situation d'été 2010.	167
Figure 69 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des rendements en AOS des précurseurs anthropiques gazeux et de l'isoprène, pour la situation d'été 2010.	167
Figure 70 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions d'HC8 pour la situation d'été 2010.	168
Figure 71 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions de TOL pour la situation d'été 2010.	169
Figure 72 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions de XYL pour la situation d'été 2010.	169
Figure 73 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des émissions de précurseurs anthropiques gazeux, pour la situation d'été 2010.	170
Figure 74 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions de NH ₃ pour la situation d'été 2010.	171

Figure 75 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des émissions de précurseurs anthropiques gazeux et d'ammoniac, pour la situation d'été 2010.	172
Figure 76 : Contributions relatives moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol à la masse particulaire totale mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem avant (centre) et après modification des émissions (droite) pour la situation été 2010.....	173
Figure 77 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des émissions de COVA, d'ammoniac et des rendements en AOS des COVA, pour la situation d'été 2010.	174
Figure 78 : Contributions relatives moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol à la masse particulaire totale mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem avant (centre) et après modification des émissions et rendements en AOS (droite) pour la situation été 2010.....	175
Figure 79 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO simulées par le modèle WRF-Chem et mesurées à la station du puy de Dôme (a) et des concentrations en NO ₂ simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme (b) pour la situation d'hiver 2009.....	185
Figure 80 : Evolutions temporelles des concentrations en O ₃ simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009.	186
Figure 81 : Evolutions temporelles des concentrations en SO ₂ simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009.	187
Figure 82 : Evolutions temporelles des concentrations en CO simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009.	187

Liste des tableaux

Tableau 1 : Estimation des émissions annuelles (en Tg an^{-1}) des principaux types d'aérosols et de leurs précurseurs gazeux (Source : <i>IPCC, 2013</i>). ⁽¹⁾ TgS an^{-1} ⁽²⁾ TgC an^{-1}	10
Tableau 2 : Modifications de la pression de vapeur des composés organiques lors de l'ajout d'un groupement fonctionnel. Les valeurs indiquées correspondent à un facteur multiplicatif appliqué à la pression de vapeur du composé (en atm). L'ajout d'un carbone sur le squelette de la molécule est donné à titre indicatif. D'après <i>Kroll and Seinfeld (2008)</i>	25
Tableau 3 : Distribution VBS implémentée dans le modèle de chimie-transport WRF-Chem (concentrations saturantes fixées à 1, 10, 100 et 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$ à 300K) des fractions massiques α des régimes haut et bas- NO_x pour chaque espèce de regroupement du mécanisme chimique en phase gaz RACM. Issu des travaux de <i>Ahmadov et al. (2012)</i>	42
Tableau 4 : Modèles régionaux de chimie-transport « online » développés et/ou utilisés en Europe. Adapté de <i>Baklanov et al. (2014)</i>	53
Tableau 5 : Catégories d'émissions et espèces de regroupement correspondantes pour le mécanisme chimique RACM, d'après <i>Stockwell et al. (1997)</i> . Le facteur d'agrégation est également indiqué dans ce tableau. Il s'agit du rapport entre la fraction d'espèce émise et la fraction de l'espèce de regroupement réagissant avec le radical $\text{HO}^\bullet$. En orange figurent les espèces chimiques de l'inventaire MACCity qui appartiennent à une seule catégorie d'émission.	59
Tableau 6 : Attribution des espèces disponibles dans l'inventaire MACCity aux espèces de regroupement du mécanisme chimique RACM. * <i>Middleton et al. (1990)</i> ; ** <i>Stockwell et al. (1997)</i>	63
Tableau 7 : Contribution des différentes espèces alcanes et aromatiques sur l'ensemble des COV d'origine anthropique émis dans l'atmosphère, d'après le troisième rapport d'évaluation du GIEC (2001). 64	
Tableau 8 : Correspondance entre les espèces gazeuses des mécanismes chimiques RACM (<i>Stockwell et al., 1997</i>) et MOZART-4 (<i>Emmons et al., 2010</i>). Les pourcentages correspondent à la fraction des émissions des espèces MOZART-4 attribuée aux espèces RACM. En orange sont représentées les espèces de regroupement du mécanisme chimique MOZART qui nécessitent d'être dissociées en vue de les affecter aux espèces de regroupement du mécanisme chimique RACM.....	80
Tableau 9 : Configuration du modèle WRF-Chem.....	82
Tableau 10 : Composés organiques volatils d'origines anthropique (rouge) et biogénique (vert) du mécanisme chimique gazeux RACM contribuant à la formation d'aérosols organiques secondaires. Adapté de <i>Ahmadov et al. (2012)</i>	96
Tableau 11 : Paramètres météorologiques : température et humidité relative moyennes pour chaque situation issues des observations, des sorties du modèle au niveau du sol et à 1465 m, altitude du puy de Dôme. Les erreurs représentent l'écart type.	115
Tableau 12 : Comparaison entre les résultats de simulation du modèle WRF-Chem et les mesures réalisées à la station d'observation du puy de Dôme pour la situation d'automne 2008 (14/09/2008 au 18/09/2008).....	120
Tableau 13 : Comparaison entre les résultats de simulation du modèle WRF-Chem et les mesures réalisées à la station d'observation du puy de Dôme pour la situation d'été 2010 (23/06/2010 au 25/06/2010).....	120
Tableau 14 : Oxydes d'azote du mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem appartenant à la famille des NO_y	123
Tableau 15 : COV d'origine biogénique mesurés à la station du puy de Dôme et espèces du mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem correspondantes.	143
Tableau 16 : COV d'origine anthropique mesurés à la station du puy de Dôme et espèces du mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem correspondantes.	145
Tableau 17 : Comparaison entre les résultats de simulation du modèle WRF-Chem et les mesures réalisées à la station d'observation du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009 (03/03/2009).....	184

INTRODUCTION

Dans l'atmosphère, les particules d'aérosol jouent un rôle clef sur le climat : elles affectent directement le bilan radiatif terrestre en absorbant et diffusant les rayonnements solaires et telluriques et indirectement en modifiant les propriétés des nuages et leur durée de vie (*Meier et al., 2012*). A l'échelle globale, le forçage radiatif induit par ces particules est estimé à $-0,27 \text{ W m}^{-2}$ (*IPCC, 2013*). Par leur action sur la qualité de l'air, elles ont également un impact néfaste sur la santé publique : des études épidémiologiques ont mis en évidence qu'une exposition des populations à de fortes concentrations en particules d'aérosol pouvait être à l'origine d'une hausse des problèmes respiratoires et cardiovasculaires (*Kappos et al., 2004 ; Dominici et al., 2006*). L'impact réel des aérosols sur le climat et la santé demeure à l'heure actuelle toujours entaché de nombreuses incertitudes notamment en raison d'un manque de connaissances concernant leurs sources, leurs compositions, leurs propriétés et leurs mécanismes de formation (*Pöschl, 2005*).

Les particules d'aérosol sont formées à partir d'une grande variété de sources à la fois d'origines biogénique et anthropique. Elles peuvent être primaires, émises directement dans l'atmosphère depuis la surface du sol, ou secondaires, formées suite à des processus de conversion de gaz en particules. Ces particules de tailles variées sont composées d'un mélange d'espèces inorganiques et organiques qui rend leur caractérisation particulièrement difficile. Si les mécanismes de production des espèces inorganiques particulières sont désormais relativement bien connus, les sources, processus de formation et de vieillissement de la fraction organique des aérosols restent incertains (*Hallquist et al., 2009*). Pourtant, les aérosols organiques (AO) représentent la fraction prédominante (20 à 90%) de la masse des particules d'aérosol submicroniques (*Kanakidou et al., 2005 ; Jimenez et al., 2009*). Une part de ces aérosols organiques est secondaire : elle résulte de l'oxydation des composés organiques volatils (COV) présents en phase gazeuse qui entraîne la production de COV plus oxydés et moins volatils susceptibles de partitionner entre les phases gazeuses et particulaires. Des études récentes ont montré que les aérosols organiques secondaires (AOS) ainsi formés sont à l'origine de 63 à 95% de la masse totale des aérosols organiques (*Ng et al., 2010 ; Zhang et al., 2011*).

Caractériser les propriétés chimiques des aérosols organiques par la mesure est encore difficile, notamment en raison de la myriade de COV, précurseurs d'AOS, susceptibles de condenser sur les particules d'aérosol et des nombreuses transformations physico-chimiques (réactions d'oxydation hétérogènes, oligomérisation, réactions en phase aqueuse, ...) impliquées dans leur formation et leur vieillissement. Les observations ont toutefois permis de mettre en évidence la prédominance de la fraction organique dans la masse totale des aérosols mesurée que ce soit en milieu rural ou urbain (*Zhang et al., 2007 ; Putaud et al., 2010 ; Lanz et al., 2010*). Les émissions de précurseurs gazeux et de particules primaires liées aux activités anthropiques (usage de combustibles fossiles et combustion de biomasse) ont été identifiées comme les principales sources d'aérosols organiques en hiver, tandis que les sources biogéniques sont dominantes pendant l'été (*Szidat et al., 2006 ; Gelencsér et al., 2007*). Une fraction hydrocarbonée, caractéristique d'émissions primaires (AOP : aérosols organiques primaires), et une fraction très oxygénée plus ou moins volatile et oxydée dont l'évolution temporelle

indique une formation due à des transformations chimiques (AOS), ont été identifiées dans les aérosols organiques (*Zhang et al., 2005 ; Zhang et al., 2007 ; Aiken et al., 2008 ; Ng et al., 2010*). Il a été observé que cette fraction hydrocarbonée, principalement formée suite à la combustion de bois, est plus importante en hiver par rapport à l'été et inversement concernant la fraction oxygénée (*Zhang et al., 2007 ; Lanz et al., 2010*). La présence de ces composés oxygénés au sein des aérosols indique que la matière organique particulaire subit des transformations chimiques. Ces transformations sont étudiées en laboratoire dans des chambres de simulation atmosphérique où les conditions expérimentales sont contrôlées. Dans ces chambres, seules les transformations physico-chimiques influencent l'évolution temporelle des espèces chimiques et leur partitionnement entre les phases gazeuse et particulaire, et la masse d'AOS formée est directement détectable. Par exemple, *Kroll et al. (2009)* ont montré que des processus de fonctionnalisation (addition de groupements fonctionnels sur les molécules) et de fragmentation (scission de liaisons C-C) avaient lieu au sein des aérosols organiques. Ces mesures chimiques en laboratoire sont précieuses car elles facilitent la compréhension des mécanismes de formation et de transformation des AOS.

Dans l'atmosphère, les composés chimiques sont mélangés et transportés ce qui rend la compréhension de l'évolution des propriétés physico-chimiques des aérosols organiques encore plus complexe. Afin de caractériser la phase particulaire organique, la communauté scientifique met régulièrement en place des campagnes de mesures. Par exemple, dans le cadre du projet EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) visant à caractériser le transport des polluants atmosphériques en Europe, des mesures de la composition chimique des aérosols ont été effectuées simultanément dans plusieurs stations de recherche (*Crippa et al., 2013a*). Ces mesures au sol sont complétées par des mesures aéroportées telles que celles réalisées lors des campagnes MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) et SAMBBA (South AMERICAN Biomass Burning Analysis) visant respectivement à caractériser les propriétés des aérosols urbains et de ceux issus des feux de biomasse. Ces mesures aéroportées apportent des informations sur la distribution verticale des particules. Les mesures, au sol et en altitude, ont permis de mettre en évidence que les concentrations en aérosols organiques sont plus fortes dans la couche limite atmosphérique par rapport à la troposphère libre (*Morgan et al., 2009 ; McMeeking et al., 2012 ; Crumeyrolle et al., 2013*) ou encore que l'origine des masses d'air a une forte influence sur les concentrations massiques en aérosols organiques mesurées : ces concentrations étant plus importantes dans le cas de masses d'air ayant traversé durant leur transport des régions caractérisées par d'importantes activités anthropiques (*Frenay et al., 2011 ; Freutel et al., 2013*). Cependant, même si ces observations aident à identifier les sources et comprendre les processus physico-chimiques impliqués dans la formation des aérosols organiques, elles ne renseignent pas avec précision la distribution spatio-temporelle de ces particules. Il est par ailleurs particulièrement difficile de comprendre la variabilité temporelle des aérosols organiques en se limitant aux mesures puisque cette variabilité est régie par des phénomènes distincts (transport, transformations physico-chimiques) difficiles à discriminer par l'observation seule.

Pour palier à ces limites, les modèles sont devenus des outils indispensables permettant de mieux comprendre les processus complexes de formation des aérosols organiques dans l'atmosphère. Dans les modèles tridimensionnels de chimie-transport, les processus atmosphériques complexes sont traités de manière simplifiée à travers des équations décrivant l'évolution des émissions, de la chimie et du transport des polluants dans l'atmosphère. Dans ces modèles, il n'est pas envisageable à l'heure

actuelle de représenter les transformations chimiques subies par la myriade de composés organiques volatils identifiés dans l'atmosphère (entre 10^4 et 10^5 ; *Goldstein and Galbally, 2007*). Ces transformations chimiques sont étudiées dans des modèles de boîte où l'oxydation en phase gazeuse des COV est traitée explicitement via des schémas chimiques détaillés (*Aumont et al., 2005*). Or, la dimension importante de ces schémas ne permet pas de les intégrer dans des modèles tridimensionnels de chimie-transport. De ce fait, dans les modèles 3D la complexité des paramétrisations chimiques traitant les phases gazeuse et particulaire est réduite en regroupant les espèces présentant des caractéristiques similaires (réactivité, groupements fonctionnels, volatilité, ...) au sein d'une même espèce modélisée. Les paramétrisations dédiées à la formation des AOS implémentées dans ces modèles sont développées de manière empirique sur la base d'expériences menées en chambre de simulation. Ces outils numériques intègrent les mesures de laboratoire et permettent de reproduire les mesures *in situ*.

Actuellement, il existe encore de fortes différences entre les concentrations en AOS simulées et mesurées : la majorité des études de modélisation, que ce soit à l'échelle régionale ou globale, fait état d'une sous-estimation des concentrations en AOS observées par les modèles, et plus spécifiquement durant l'été (*Yu et al., 2007* ; *Carlton et al., 2010*). Les modèles sous-estiment la masse d'AOS formée par un facteur variant de 8 à 100 à la fois dans la couche limite atmosphérique (*Volkamer et al., 2006* ; *Kleinman et al., 2008*), et dans la troposphère libre (*Heald et al., 2005*). Cette sous-estimation est plus importante dans les régions polluées (*Heald et al., 2005* ; *Volkamer et al., 2006* ; *Hodzic et al., 2010*) par rapport aux régions reculées des sources d'émissions anthropiques où les concentrations en AOS simulées sont plus en accord avec les observations (*Hodzic et al., 2009* ; *Chen et al., 2009* ; *Slowik et al., 2010*). Dans les régions où les COV précurseurs d'AOS sont émis à la fois par des sources anthropiques et biogéniques, la modélisation des AOS est plus délicate. *Carlton et al. (2010)* et *Spracklen et al. (2011)* montrent qu'entre 50 et 70% des AOS biogéniques formés sont dus à l'influence des COV émis par les activités anthropiques sur les transformations chimiques des COV biogéniques. Ces études mettent en évidence l'importance des émissions de COV à la fois anthropiques et biogéniques dont le mélange a tendance à augmenter les niveaux d'AOS. La communauté scientifique s'attache à identifier l'origine des différences entre les modèles et les mesures afin de mieux comprendre et évaluer les sources et mécanismes impliqués dans la formation de ces particules. Récemment, des sources d'AOS supplémentaires ont été incluses dans les modèles. Plusieurs études de modélisation (*Dzepina et al., 2009* ; *Hodzic et al., 2010* ; *Pye and Seinfeld, 2010*) ont analysé l'impact des composés organiques semi-volatils et modérément volatils, précurseurs d'AOS issus des gaz d'échappement et de la combustion de biomasse, sur les AOS simulés (*Robinson et al., 2007*). Ces études ont montré que ces précurseurs gazeux, jusqu'alors négligés dans les modèles, constituaient une importante source d'AOS. Cependant, les émissions, taux de réaction et rendements en AOS de ces espèces restent encore incertains (*Pye and Seinfeld, 2010* ; *Spracklen et al., 2011*).

Malgré d'incontestables progrès dans la compréhension et la modélisation des processus physico-chimiques liés à la matière particulaire, les cadastres d'émissions anthropiques et biogéniques, les transformations chimiques ayant lieu à la surface ou au sein des particules d'aérosol, les interactions avec la phase aqueuse du nuage, le vieillissement de la matière organique particulaire ou encore les mécanismes de formation des composés organiques volatils secondaires et leur partitionnement entre les phases gazeuse et particulaire soulèvent encore de nombreuses interrogations auxquelles la communauté scientifique s'attache actuellement à répondre (*Hallquist et al., 2009*). Cependant, avant

d'améliorer les paramétrisations de formation des AOS déjà implémentées dans les modèles de chimie-transport, il est nécessaire en premier lieu d'effectuer une évaluation de leur performance afin d'identifier les potentielles sources d'erreur et les paramètres sensibles liés aux émissions et paramétrisations. La validation des modèles constitue une étape clef qui ne peut être effectuée qu'à l'aide d'observations.

Cette thèse a pour but de contribuer à l'évaluation de la capacité d'un modèle tridimensionnel de chimie-transport à reproduire les niveaux de concentration en aérosols organiques observés. Cette évaluation porte sur le modèle tridimensionnel de chimie-transport WRF-Chem (Weather Research and Forecasting – Chemistry ; *Grell et al., 2005*). Développé il y a une dizaine d'années aux Etats-Unis, ce modèle est le plus utilisé à l'échelle internationale mais le nombre d'études visant à le valider sur l'Europe est encore à ce jour limité (*Schürmann et al., 2009* ; *Tuccella et al., 2012* ; *Ritter et al., 2013*). Pourtant, ce modèle disponible en ligne est régulièrement mis à jour par l'implémentation des dernières paramétrisations développées par la communauté scientifique et, par sa structure modulaire, permet de choisir entre de nombreuses options et d'effectuer de nombreux tests de sensibilité. Dans cette étude, la paramétrisation « Volatility Basis Set » récemment implémentée dans le modèle WRF-Chem par *Ahmadov et al. (2012)* est utilisée. Dans cette paramétrisation, à la fois la formation et le vieillissement des aérosols organiques secondaires sont traités. Le partitionnement entre les phases gazeuse et particulaire des COV oxydés est défini sur la base de la volatilité des espèces. Pour évaluer les performances du modèle WRF-Chem, les résultats de simulation seront comparés à des mesures réalisées à la station d'observations du puy de Dôme. Situé au centre de la France à une altitude de 1465 m, cet observatoire a la spécificité de pouvoir se trouver, selon l'heure de la journée et la saison, soit dans la couche limite atmosphérique soit dans la troposphère libre. Les masses d'air échantillonnées sur ce site peuvent donc être sous l'influence des sources d'émission situées à proximité et/ou avoir été transportées sur de longues distances. Cette station est équipée de nombreux instruments permettant par exemple de documenter de manière continue les propriétés des espèces chimiques gazeuses (concentrations), et les conditions météorologiques (température, humidité relative, pression, ...). Durant plusieurs campagnes de mesures intensives, la station du puy Dôme a été équipée d'un spectromètre de masse (AMS : Aerosol Mass Spectrometer) permettant de déterminer de manière détaillée la composition chimique des aérosols et leur concentration massique. Ces mesures, effectuées au cours de différentes saisons et pour des masses d'air de diverses origines (*Freney et al., 2011*), vont permettre d'évaluer la capacité du modèle WRF-Chem à prévoir les concentrations en aérosols et plus particulièrement en aérosols organiques. Une étude des variations saisonnières de la composition chimique des aérosols ainsi que l'impact de l'origine des masses d'air sur cette dernière sera également menée.

Cette thèse s'organise en quatre chapitres. Dans le chapitre 1, le cadre de l'étude est brièvement rappelé avec une description de la composition chimique et de la distribution en taille des particules d'aérosol présentes dans l'atmosphère. Un intérêt particulier est porté aux aérosols organiques secondaires qui sont plus particulièrement étudiés au cours de cette thèse. Pour cela, une description des précurseurs gazeux des AOS, les composés organiques volatils, suivant leur origine ainsi que des processus de formation et de vieillissement des AOS est présentée. Les techniques de mesure permettant de caractériser la composition chimique des aérosols sont également brièvement décrites.

Ce chapitre s'achève sur un état de l'art des paramétrisations dédiées à la formation des AOS implémentées dans les modèles tridimensionnels de chimie-transport.

Le deuxième chapitre consiste en une description du modèle tridimensionnel de chimie-transport WRF-Chem utilisé au cours de cette thèse. Les données d'entrée nécessaires au bon fonctionnement du modèle (données météorologiques, cadastres d'émissions, conditions aux limites) sont décrites ; les émissions anthropiques sont présentées plus précisément puisqu'elles ont été optimisées au cours de ce travail : un nouveau cadastre d'émissions a été intégré dans le modèle en rendant les données fournies par ce cadastre cohérentes avec le mécanisme chimique en phase gazeuse du modèle. La configuration du modèle est par la suite présentée en détaillant le fonctionnement des modules d'aérosols et d'aérosols organiques secondaires.

Le chapitre 3 est consacré à la description des cas d'études. Il débute par une présentation de la station d'observations du puy de Dôme où ont été réalisées les mesures utilisées pour évaluer le modèle WRF-Chem et plus spécifiquement le module de formation des AOS. Cette présentation est accompagnée d'une description détaillée de l'étude menée sur la composition chimique des aérosols au puy de Dôme par *Frenay et al. (2011)* ; ces travaux servant de référence pour définir trois périodes d'étude caractérisées par des masses d'air aux origines différentes et correspondant à trois saisons distinctes. Les premiers résultats de simulation permettent d'évaluer la capacité du modèle à simuler l'origine des masses d'air, les variations de la hauteur de couche limite et les paramètres météorologiques (humidité relative, température, pression).

Le chapitre 4 présente les résultats obtenus au cours de cette thèse avec pour objectif final d'évaluer les capacités du modèle WRF-Chem à simuler les variations saisonnières des concentrations en aérosols organiques observées sur le site d'altitude du puy de Dôme. Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, consacrée aux polluants gazeux, les résultats de simulation sont confrontés aux mesures gazeuses effectuées à la station du puy de Dôme (oxydes d'azote, ozone, dioxyde de soufre et monoxyde de carbone, composés organiques volatils). Ces comparaisons modèle/mesures permettent d'évaluer l'aptitude du modèle à correctement simuler les émissions, la réactivité chimique ou le transport. Dans la seconde partie, dédiée aux particules d'aérosol, l'impact de l'origine des masses d'air sur la composition chimique des aérosols simulée puis les variations saisonnières des concentrations en aérosols organiques sur la France et au puy de Dôme sont étudiées. Par confrontation avec les mesures de composition chimique des aérosols effectuées au puy de Dôme, les performances du modèle à simuler les aérosols organiques sont évaluées. Des tests de sensibilité sur les paramètres contrôlant la formation d'AOS sont réalisés afin de mieux reproduire, avec le modèle, les niveaux de concentration observés *in situ*.

Le dernier chapitre résume les conclusions de ce travail et présente les perspectives.

CHAPITRE 1

LES AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES

En sciences de l'atmosphère, l'appellation « particules d'aérosol » désigne l'ensemble des particules liquides et/ou solides en suspension dans l'air à l'exception des hydrométéores (gouttelettes de nuage, cristaux de glace, gouttes de pluie). Ces particules d'aérosol sont, au même titre que les gaz, des constituants majeurs de l'atmosphère puisqu'ils impactent le bilan radiatif terrestre (Meier *et al.*, 2012) et provoquent une dégradation de la qualité de l'air entraînant un impact néfaste sur la santé humaine (Zhou *et al.*, 2011). Leur diversité, tant au niveau de leur taille qui peut varier de l'ordre du nanomètre à quelques micromètres que de leur composition chimique, en fait des constituants complexes de l'atmosphère dont le rôle demeure difficile à appréhender (IPCC, 2013). La Figure 1 présente les sources des aérosols atmosphériques (1) ainsi que leurs principaux processus de formation à partir de précurseurs chimiques inorganiques (2) ou organiques (3). Pour simplification, dans la suite du manuscrit, les termes « particule » ou « aérosol » pourront être utilisés à la place de « particule d'aérosol ».

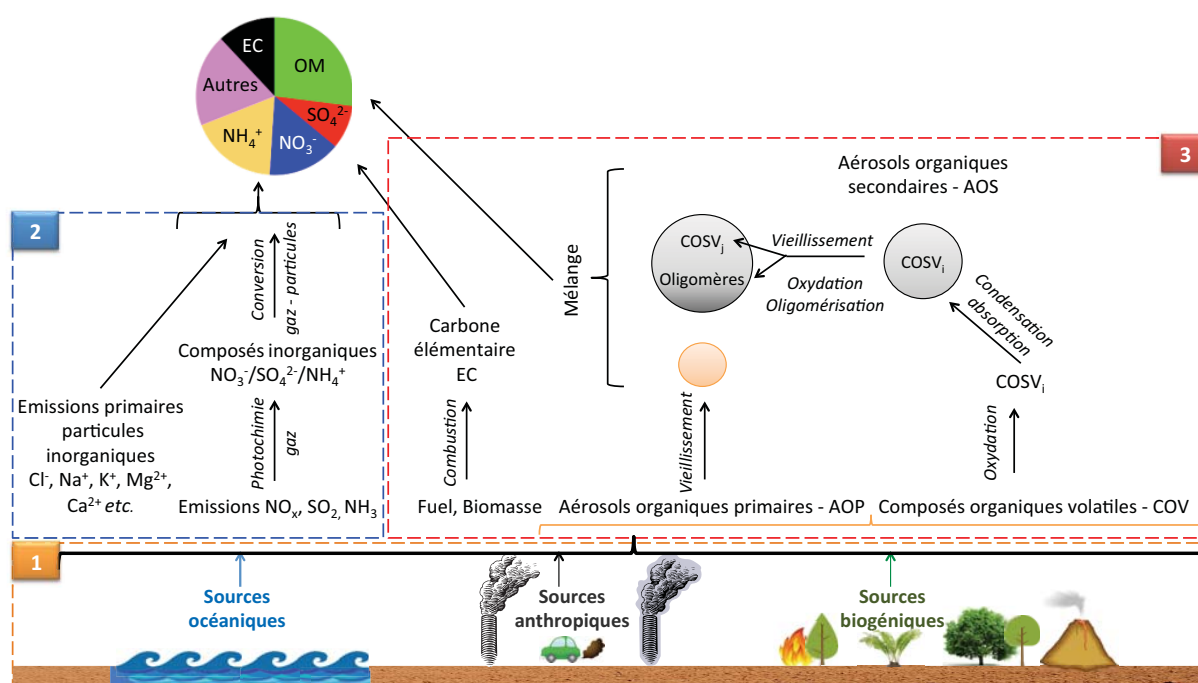


Figure 1 : Sources et principaux processus de formation des aérosols atmosphériques.

1.1 COMPOSITION CHIMIQUE ET GRANULOMÉTRIE

La composition chimique des particules d'aérosol dans l'espace comme dans le temps est tout aussi variable que sa distribution en taille (Zhang *et al.*, 2007). Elle dépend à la fois de la proximité et de la nature des sources d'émissions et des transformations chimiques subies par les particules au cours de leur vieillissement dans l'atmosphère (« Aging »). Les aérosols se distinguent suivant leur origine (sources naturelles ou anthropiques) ou suivant leur mode de formation (aérosols primaires ou secondaires).

Les aérosols dits primaires sont les particules émises directement dans l'atmosphère. Leurs sources sont d'origines naturelles ou anthropiques. Les principales sources d'aérosols primaires naturels proviennent de l'érosion des sols et de la resuspension de poussières minérales, du soulèvement des

Chapitre 1 - Les aérosols atmosphériques

embruns marins ou des déchets végétaux induits par l'effet mécanique des vents à la surface terrestre, marine et sur les végétaux ou encore des feux de biomasse (Tableau 1). Les aérosols primaires anthropiques sont issus principalement des rejets industriels, des trafics routier et aérien, de la combustion incomplète de combustibles fossiles (chauffage domestique, usines,...) et de l'incinération des ordures ménagères.

Les aérosols secondaires sont formés dans l'atmosphère par des processus de conversion de gaz en particules (*Seinfeld and Pandis, 2006*). Pour certaines conditions thermodynamiques, les précurseurs gazeux sont amenés à changer de phase entraînant la formation d'embryons de très petite taille ($<0,01 \mu\text{m}$) qui peuvent ensuite grossir ; ces composés gazeux peuvent également venir condenser à la surface de particules préexistantes. Les gaz impliqués dans ces processus proviennent à la fois d'émissions par le sol, la végétation ou des activités humaines.

Le Tableau 1 représente les estimations des émissions massiques des principaux aérosols présents dans l'atmosphère et de leurs précurseurs gazeux. Ces estimations mettent en évidence que, sur la masse d'espèces émise par an, environ 5% seulement est issue des activités liées à l'homme tandis que les émissions naturelles représentent près de 95% des émissions de particules et de leurs précurseurs gazeux. La masse des particules d'aérosol est constituée en grande majorité de poussières désertiques et de sels de mer. Les émissions anthropiques sont davantage impliquées dans la formation, par conversion de gaz en particules, d'aérosols secondaires.

Source	Global
Anthropiques	
<i>- Précurseurs gazeux</i>	
Composés organiques volatils	98,2 - 157,9
Dioxyde de soufre (SO_2)	43,3 - 77,9 ⁽¹⁾
Ammoniac (NH_3)	34,5 - 49,6
<i>- Aérosols primaires</i>	
Carbone-suie	3,6 - 6
Aérosols organiques primaires	6,3 - 15,3
Biogéniques	
<i>- Précurseurs gazeux</i>	
Diméthyl sulfide (DMS)	10 - 40
Monoterpènes	30 - 120 ⁽²⁾
Isoprène	410 - 600 ⁽²⁾
<i>- Aérosols primaires</i>	
Sels de mer	1400 - 6800
Poussières minérales	1000 - 4000
Aérosols biologiques primaires	50 - 1000
<i>- Aérosols organiques secondaires</i>	
Issus des COV biogéniques	20 - 380
Pourcentage sources anthropiques	~ 5 %
Pourcentage sources naturelles	~ 95 %

Tableau 1 : Estimation des émissions annuelles (en Tg an^{-1}) des principaux types d'aérosols et de leurs précurseurs gazeux (Source : IPCC, 2013). ⁽¹⁾ TgS an^{-1} ⁽²⁾ TgC an^{-1} .

Les aérosols ont une morphologie très variable mais sont, en théorie, décrits comme des particules sphériques de diamètre « D_p ». La diversité de leurs sources et mécanismes de formation font que les

populations d'aérosol sont composées de particules de tailles très variables allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. Leurs temps de résidence dans l'atmosphère, variant de quelques secondes à plusieurs semaines, dépend directement de la taille des particules (Williams *et al.*, 2002; Papastefanou, 2006). Les impacts sanitaire et climatique des aérosols varient également en fonction de leur taille (Ramgolam *et al.*, 2009). Par exemple, les organismes de surveillance de la qualité de l'air classifient généralement les particules suivant leur diamètre. Des mesures relatives aux concentrations (massique et en nombre) et à la composition chimique des $PM_{2,5}$ et PM_{10} (PM : « Particulate Matter ») faisant référence aux particules dont le diamètre est respectivement inférieur à $2,5\ \mu m$ et $10\ \mu m$, sont fréquemment réalisées en raison de leur impact sanitaire (Pope, 2000). En effet, si les particules de diamètre supérieur à $10\ \mu m$ sont retenues par les voies aériennes supérieures, les PM_{10} peuvent pénétrer dans les bronches et les $PM_{2,5}$ dans les alvéoles pulmonaires.

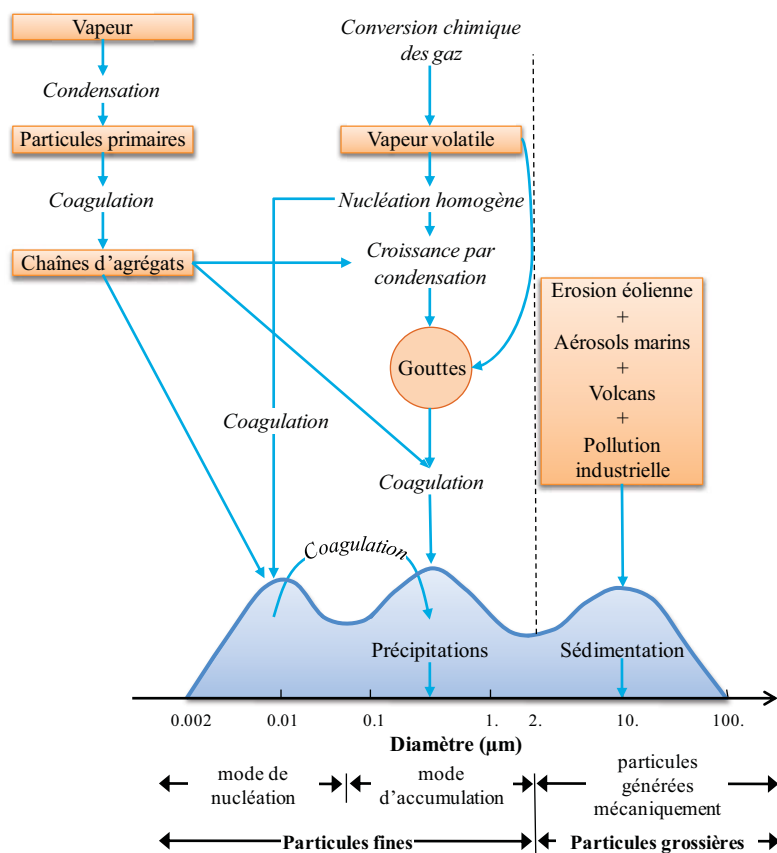


Figure 2 : Représentation de la distribution en taille des aérosols et mécanismes de formation des différents modes. D'après Whitby (1978).

La distribution en taille (ou granulométrie), qui représente la répartition des aérosols en fonction de leur diamètre, résulte de l'adjonction de plusieurs courbes log-normales qualifiées de modes. L'aspect multi-modal de l'aérosol dans l'atmosphère a été mis en évidence par Junge (1963). Whitby (1978) a, par la suite, proposé une distribution en taille tri-modale (Figure 2) :

- le mode nucléation ou Aitken, constitué de particules fines dont le diamètre est compris entre $0,001\ \mu m$ et $0,1\ \mu m$, est principalement constitué de particules générées par la condensation de gaz « chauds » lors des processus de combustion ou par nucléation homogène. Ces particules

fraichement formées ont un temps de vie court de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes (*Williams et al., 2002*) car, soumises à l'agitation brownienne, elles peuvent s'entrechoquer entre elles ou avec des particules de diamètre plus important et s'agglomérer jusqu'à atteindre un diamètre suffisamment important pour être incorporées au mode accumulation. Le processus alors engagé est la coagulation. Sur l'ensemble de la distribution, le mode nucléation représente la plus forte contribution en terme de nombre d'aérosols. Cependant, le petit diamètre dont disposent les particules le composant ne lui confère qu'une faible contribution en terme de masse.

- le mode accumulation est composé de particules dont le diamètre varie de 0,1 à 2 μm . Les aérosols présents dans ce mode résultent de la condensation de vapeur à la surface de particules préexistantes ainsi que de la coagulation des particules du mode nucléation. L'élimination de ces particules de l'atmosphère est due aux processus de dépôts sec et humide (lessivage par les précipitations) ce qui leur confère un temps de résidence dans l'atmosphère plus élevé que les particules des autres modes : de l'ordre du jour à la semaine.

Ces deux modes constituent la partie fine de l'aérosol. Sous certaines conditions environnementales, le processus de nucléation peut être favorisé entraînant l'apparition d'un grand nombre de nouvelles particules de faibles diamètres. Le mode nucléation, représentant les particules ultrafines, est alors décliné en deux modes : un mode dit de nucléation ($D_p < 0,02 \mu\text{m}$) et le mode Aitken ($0,02 < D_p < 0,1 \mu\text{m}$).

- le mode grossier ou de sédimentation, dont la délimitation avec le mode accumulation n'est pas précisément définie, comprend les particules dont le diamètre inférieur est arbitrairement fixé à 2 μm . Il est majoritairement composé de particulaires primaires (sels de mer, poussières minérales, déchets végétaux, *etc.*), les échanges avec les deux autres modes de la distribution étant quasiment inexistantes. Le grand diamètre de ces particules les rendant beaucoup plus sensibles aux forces gravitationnelles, elles sont efficacement retirées de l'atmosphère, après quelques heures ou jours, par le processus de dépôt sec. Généralement moins nombreuses que les particules fines, les particules grossières ont une faible contribution dans la concentration en nombre mais représentent en revanche la part la plus importante de la concentration massique des aérosols.

Pérez et al. (2008), qui définissent le mode grossier des aérosols comme la différence entre PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$, estiment que respectivement 67 et 77% de la masse des poussières minérales et des sels de mer se trouve dans ce mode. Par ailleurs, d'après une étude portant sur la composition chimique des aérosols menée dans différentes villes européennes (Figure 3 ; *Sillanpää et al., 2006*), la contribution des poussières minérales (fractions soluble et insoluble cumulées) à la masse totale des $\text{PM}_{2,5}$ est comprise entre 2,5 et 6,4% et celle des sels de mer varie de 1,3 à 10%. Ces contributions sont nettement plus marquées dans le mode grossier où les poussières minérales et les sels de mers peuvent contribuer respectivement jusqu'à 65 et 34% de la masse totale. Ces particules d'aérosol, caractéristiques du mode grossier, ont des mécanismes de formation (Figure 2) et une composition chimique qui leur sont spécifiques.

Dans la section suivante, les mécanismes de formation et la composition chimique des particules d'aérosol grossières sont brièvement décrits. Par la suite, nous présenterons les particules d'aérosol fines suivant leur composition chimique inorganique ou organique. Les sources gazeuses et les

processus chimiques aboutissant à la formation des aérosols inorganiques puis les principales sources d'émission d'aérosols organiques primaires seront décrits.

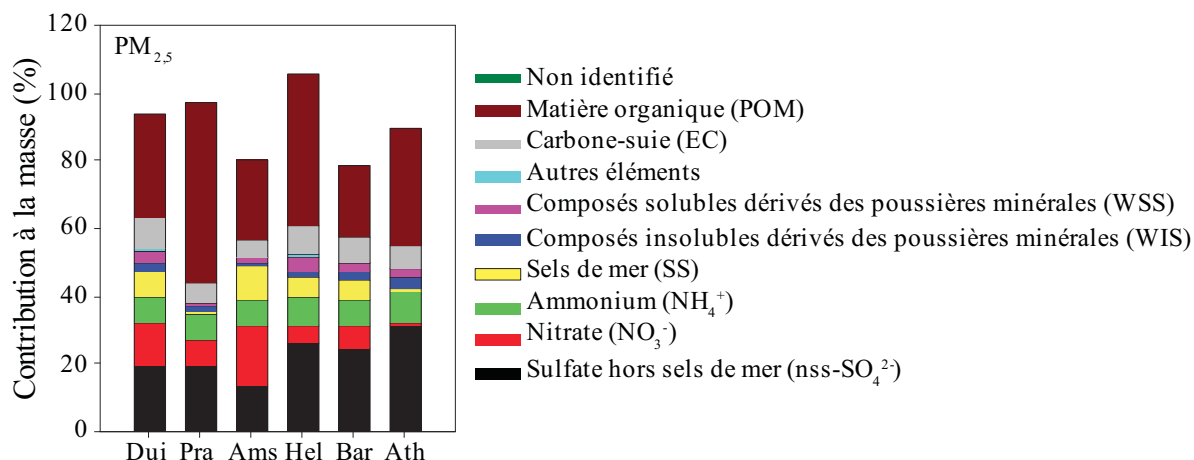


Figure 3 : Contribution relative des différents constituants chimiques sur la masse des PM_{2,5} sur 6 sites : Dui : Duisburg (Allemagne), Pra : Prague (République Tchèque), Ams : Amsterdam (Pays-Bas), Hel : Helsinki (Finlande), Bar : Barcelone (Espagne) et Ath : Athènes (Grèce). Extraite de Sillanpää et al. (2006).

1.1.1 Les particules d'aérosol grossières

Comme nous l'avons vu précédemment, les particules d'aérosol grossières, d'un diamètre supérieur à environ 2 µm, proviennent principalement de processus mécaniques (érosion éolienne, déferlement des vagues, remise en suspension de particules déposées au sol, ...). Parmi ces particules se trouvent les aérosols désertiques et les sels de mer qui représentent la fraction majoritaire des aérosols du mode grossier.

a) Les aérosols désertiques

La présence d'aérosols minéraux terrigènes dans l'atmosphère est principalement liée à l'action du vent sur la surface des sols dans les régions aride ou semi-aride de la planète (Sow et al., 2009 ; Pierre et al., 2012 ; Marticorena and Formenti, 2013). Au cours du processus d'érosion éolienne, le vent peut entraîner les agrégats libres de la surface du sol. La mise en mouvement de ces particules est conditionnée par la vitesse du vent qui, en fonction de la nature et plus particulièrement de la taille des particules, doit excéder une valeur seuil pour décoller les particules du sol. Les agrégats se déplacent alors à la surface du sol par « sauts successifs » (processus de saltation) et rentrent en collision avec le sol. Des particules de tailles très variées, initialement présentes dans les agrégats, sont alors libérées (processus dit de « sandblasting »). Les plus fines d'entre elles sont entraînées dans l'atmosphère par les vents où leur durée de vie dépend alors de leur taille. Les particules les plus grosses se redéposent rapidement au sol tandis que les particules les plus fines peuvent rester en suspension dans l'atmosphère plusieurs semaines.

A l'échelle globale, les émissions de poussières minérales, estimées entre 1000 et 4000 Tg an⁻¹ (IPCC, 2013), proviennent à 85% de l'hémisphère nord (désert du Sahara, déserts asiatiques, ...). D'après une étude réalisée via le modèle Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD ; Zender et al., 2003), il est estimé que dans les régions africaines approximativement 80% de la masse de ces particules

appartient au mode grossier de la distribution des aérosols. Le désert du Sahara constitue la plus importante source de particules minérales pouvant être transportées sur de longues distances et observées en Europe (*Bègue et al.*, 2012).

Les poussières désertiques sont composées d'un mélange de minéraux parmi lesquels figurent principalement les quartz, les feldspaths, les argiles (chlorite, kaolinite, illite, smectite, palygorskite), les carbonates de calcium (calcite ou dolomite), les gypses (*Formenti et al.*, 2011). La présence d'oxydes de fer a également été mise en évidence (*Lafon et al.*, 2006). Les compositions minéralogiques de ces particules étant fortement dépendantes de la localisation des régions où elles sont produites, *Caquineau et al.* (2002) proposent d'utiliser le rapport illite/kaolinite (I/K) pour identifier les sources. Ils mettent ainsi en évidence que ce rapport décroît progressivement de 2,3 à 0,1 des sols du nord Sahara aux sols sahéliens. Une étude menée sur les poussières désertiques africaines durant la campagne GERBILS (Geostationary Earth Radiation Budget Intercomparisons of Longwave and Shortwave radiation) (*Klaver et al.*, 2011) montre que les argiles sont prédominantes dans la composition des poussières désertiques (entre 80 et 90% du volume), le reste étant composé de quartz, de minéraux riches en calcium (calcite, dolomite, gypse) et de feldspaths. Les principaux éléments constitutifs de ces particules sont le silicium (Si), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le calcium (Ca), le potassium (K) et le titane (Ti) qui peuvent représenter plus de 70% de la masse totale. Le fer, qui constitue entre 2 et 6% de la masse des aérosols désertiques derrière le silicium et l'aluminium (*Lafon et al.*, 2004), est un élément important par ses effets radiatifs (*Alfaro et al.*, 2004 ; *Moosmüller et al.*, 2012), par son rôle en chimie atmosphérique (*Deguillaume et al.*, 2005 ; *Parazols et al.*, 2007) et pour l'étude des cycles biogéochimiques (*Mahowald et al.*, 2005 ; *Wagener et al.*, 2008). Il se trouve sous deux formes : soit piégé dans le réseau cristallin de minéraux aluminosilicatés (fer structural) ; soit sous forme d'oxydes ou hydroxydes qui sont majoritairement de l'hématite (Fe_2O_3) ou de la goéthite ($\text{FeO}(\text{OH})$) (*Lafon et al.*, 2004). La détermination de sa solubilité en phase aqueuse constitue un paramètre clef notamment dans l'étude de la chimie du nuage. *Desboeufs et al.* (2005) ont montré que cette dernière est dépendante du type de liaison par lequel il est lié dans les minéraux et de l'acidité de la phase aqueuse du nuage.

b) Les aérosols marins

Les aérosols marins présents dans l'atmosphère sont issus des vagues créées sous l'action des vents à la surface des océans. Lorsque la vitesse du vent excède 7 à 11 m s^{-1} (*Andreas et al.*, 1995), des aérosols marins sont mis en suspension dans l'atmosphère. Ces aérosols, nommés embruns marins, ont des tailles allant de quelques dizaines de micromètres au millimètre.

Les éléments constitutifs des aérosols marins sont semblables à ceux dissous dans l'eau de mer. Ils sont donc principalement constitués de chlorure de sodium (NaCl) mais la présence d'autres ions chimiques qui se trouvent dans l'eau de mer (sulfate, potassium, calcium, magnésium, ...) est également observée (*Piazzola et al.*, 2012). De la matière organique a également été identifiée dans les aérosols marins mais le manque de mesures rend l'estimation de sa contribution à l'aérosol marin délicate (*O'Dowd and de Leeuw*, 2007 ; *Piazzola et al.*, 2012). Des études réalisées en Atlantique Nord montrent une forte variation saisonnière des propriétés chimiques de l'aérosol marin en lien avec l'activité biologique : la contribution de la matière organique à la masse de l'aérosol marin est plus importante durant les périodes de floraison du phytoplancton (*Cavalli et al.*, 2004). *O'Dowd et al.* (2004) montrent que la fraction organique des aérosols marins est principalement constituée de

composés organiques solubles (WSOC : « water soluble organic compounds »). Même si il est désormais reconnu que la matière organique présente dans les aérosols marins peut être d'origine primaire ou secondaire, les contributions relatives de chacune de ces composantes, leurs mécanismes de formation et leurs compositions chimiques détaillées demeurent mal compris (*O'Dowd and de Leeuw, 2007*).

1.1.2 Les particules d'aérosol fines

Les principales espèces chimiques constitutives des modes fins de la distribution en taille des aérosols (modes Aitken et accumulation) se déclinent en deux grandes familles : une fraction inorganique (ions inorganiques : sulfate, SO_4^{2-} ; nitrate, NO_3^- ; ammonium, NH_4^+ ; chlore, Cl^- ; sodium, Na^+ ; calcium, Ca^{2+} ; ...) et une fraction organique (carbones élémentaire, EC et organique, OC). Dans cette section, les sources gazeuses et les processus chimiques impliqués dans la formation des aérosols inorganiques seront tout d'abord présentés puis les principales sources d'émission d'aérosols organiques primaires seront décrites. Les aérosols organiques secondaires feront l'objet d'une section spécifique où leur sources et mécanismes de formation seront décrits de manière plus détaillée.

a) Les aérosols inorganiques

Sources gazeuses

La formation d'aérosols inorganiques secondaires dans l'atmosphère est initiée par l'oxydation de précurseurs gazeux tels que le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x) et l'ammoniac (NH_3). Les sources principales de ces composés sont rappelées brièvement ci-dessous.

Les rejets de SO_2 relèvent principalement de l'utilisation de combustibles fossiles. En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) estime pour l'année 2011 que l'industrie manufacturière et la transformation d'énergie (raffinage du pétrole et production d'électricité) sont responsables respectivement de 45 et 40% des émissions de SO_2 . Le secteur résidentiel/tertiaire, les transports non routiers et l'agriculture/sylviculture sont respectivement à l'origine de 10, 3 et 2% de ces émissions. Le trafic routier ne représente quant à lui qu'une faible contribution (0,3%). Suite au protocole de Göteborg, mis en place en 1999 par la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies (CEE-NU), la France et 26 autres pays européens se sont engagés à respecter des plafonds nationaux d'émission de SO_2 , NO_x , NH_3 et composés organiques volatils (COV). Les émissions de SO_2 ont alors diminué sur l'ensemble des pays signataires du protocole de 56% entre 1990 et 2010. En France, les émissions de SO_2 estimées à 1333 kt en 1990 ne s'élevaient en 2010 plus qu'à 400 kt, soit une baisse de 70% (*Vestreng et al., 2007*). A l'échelle globale, les émissions de SO_2 sont majoritairement d'origine anthropique (70%), les émissions naturelles (*Heue et al., 2011*) contribuant à 30% des émissions (*Chin and Jacob, 1996*). Les émissions naturelles sont principalement d'origine marine (27%), elles résultent de l'oxydation en SO_2 du diméthylsulfure (DMS), composé gazeux produit par le phytoplancton marin ; l'activité volcanique ne représente que 7% des émissions naturelles de SO_2 .

Les NO_x constituent une famille chimique regroupant deux espèces chimiques : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Ils sont principalement émis dans l'atmosphère sous forme de NO mais vont rapidement se convertir en NO_2 et contribuer au cycle catalytique de formation de l'ozone troposphérique (O_3). *Delmas et al. (1997)* présentent un inventaire des diverses sources de NO_x ainsi que leurs intensités d'émission au niveau global. D'après cette étude, la combustion d'énergies fossiles

(charbon, pétrole, gaz naturel, ...) liée au transport, à la production d'électricité et au chauffage résidentiel représente la part la plus importante des émissions de NO_x (58%), soit 22 TgN an^{-1} . Les émissions par les feux de biomasse, estimées à 17%, sont principalement dues aux activités humaines de déforestation (95%). Au niveau des sols, les processus de nitrification-dénitrification entraînent des émissions de NO_x à hauteur de $5,5 \text{ TgN an}^{-1}$ sous forme de NO (14%) (*Yienger and Levy, 1995*). La nitrification consiste, en présence de dioxygène (O_2) dans les sols, en la transformation d'ammonium (NH_4^+) en nitrate (NO_3^-) par l'intermédiaire de bactéries. En l'absence de dioxygène, les bactéries agissent afin de réduire les nitrates en NO et protoxyde d'azote (N_2O) qui sont alors émis dans l'atmosphère. Il s'agit du processus de dénitrification. Dans la troposphère, les éclairs constituent également une source de NO (*Tie et al., 2002*). Ils fournissent l'énergie nécessaire à la formation de NO par réaction du diazote (N_2) et du dioxygène (O_2) et produisent ainsi $2,0 \text{ TgN an}^{-1}$ (5%). Dans la haute troposphère, les émissions de NO_x dues au trafic aérien et les échanges avec la stratosphère où une production de NO se fait par oxydation de N_2O sont estimées respectivement à $0,5 \text{ TgN an}^{-1}$ (1%) et $0,55 \text{ TgN an}^{-1}$ (1%). L'oxydation de l'ammoniac en NO est à l'origine de $1,0 \text{ TgN an}^{-1}$ soit 3% des émissions globales.

La principale source d'ammoniac (NH_3) au niveau global provient de l'hydrolyse de l'urée produite par les animaux (*Galloway et al., 2004; Philippe et al., 2011; Sutton et al., 2008*). *Bouwman et al. (1997)* proposent un inventaire global des principales sources d'émission de NH_3 . Les déchets des animaux domestiques sont à l'origine d'environ $21,6 \text{ TgN an}^{-1}$ sous forme de NH_3 tandis que ceux des animaux sauvages ne produisent que $0,1 \text{ TgN an}^{-1}$; l'ensemble de ces deux groupes représente 40% des émissions totales. La volatilisation de NH_3 présent dans les engrais utilisés lors de la fertilisation des sols est également une source d'émission de NH_3 dans l'atmosphère. Bien que l'intensité de ces émissions soit dépendante des propriétés du sol, des conditions météorologiques et de la manière dont l'application des engrais est faite, il n'en demeure pas moins que ces pratiques représentent une source de NH_3 de l'ordre de $9,0 \text{ TgN an}^{-1}$ (17%). Les océans constituent également une source significative estimée à $8,2 \text{ TgN an}^{-1}$ (15%). Les feux dus à la déforestation, les feux de savane, le brûlage des déchets animaux et la combustion de biocarburants contribuent quant à eux aux émissions de NH_3 à hauteur de $5,9 \text{ TgN an}^{-1}$ (11%). Les émissions par les champs cultivés sont dépendantes de nombreux facteurs comme le type de plante, les stress biotique et abiotique ou encore la température et contribuent à 7% des émissions globales ($3,6 \text{ TgN an}^{-1}$). Une autre source relève des activités humaines dont la production de NH_3 résulte de la transpiration, de la respiration et des excréments. En associant les animaux domestiques que sont les chiens et les chats à cette catégorie, la quantité de NH_3 émise s'élève à $2,6 \text{ TgN an}^{-1}$ (5%). Au niveau des sols, $2,4 \text{ TgN an}^{-1}$ (4%) de NH_3 est produit suite à la transformation de matière organique azotée sous l'action des microorganismes du sol (minéralisation ou ammonification). Des sources mineures résultent de l'activité industrielle ($0,2 \text{ TgN an}^{-1}$, <1%) et de la combustion d'énergies fossiles par les véhicules ou à des fins de chauffage ($0,1 \text{ TgN an}^{-1}$, <1%).

Mécanismes de formation

Le sulfate est une espèce secondaire produite essentiellement dans l'atmosphère à partir de l'oxydation de son précurseur gazeux, le SO_2 . Cette réaction peut se dérouler en phase aqueuse ou en phase gazeuse, mais avec une cinétique plus lente. En phase aqueuse (*Leriche et al., 2003*), le SO_2 dissout aboutit à la formation d'acide sulfureux (H_2SO_3). Bien que plusieurs voies d'oxydation de ce composé aient été mises en évidence (*Seinfeld and Pandis, 1998*), les réactions les plus efficaces dans la formation de sulfates s'avèrent être les réactions en phase aqueuse des ions sulfite HSO_3^- et bisulfite

SO_3^{2-} avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3) et l'acide pernitrique (HNO_4). Des voies indirectes de formation d'acide sulfurique à partir de l'acide sulfureux existent également *via* un ensemble de réactions en chaîne catalysé par les métaux de transition dont principalement le fer et le manganèse (*Brandt and van Eldik, 1995 ; Deguillaume et al., 2004*). Le sulfate particulaire résulte par la suite de l'évaporation des gouttelettes. En phase gazeuse (*Atkinson et al., 1997*), durant la journée, SO_2 est oxydé par les radicaux hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$) entraînant la formation d'acide sulfurique (H_2SO_4).

Le NO_2 est à l'origine de la formation du nitrate. Durant la journée, l'oxydation du NO_2 en acide nitrique (HNO_3) par les radicaux $\text{HO}^\bullet$ constitue un puits de NO_x dans l'atmosphère (*Seinfeld and Pandis, 2006*). Durant la nuit, le NO_2 est principalement consommé lors de sa réaction avec O_3 aboutissant à la formation de radicaux nitrates ($\text{NO}_3^\bullet$). Ces derniers peuvent réagir à leur tour avec NO_2 pour former du pentoxyde d'azote (N_2O_5). Thermiquement instable, N_2O_5 peut se dissocier de nouveau en ses précurseurs, NO_2 et $\text{NO}_3^\bullet$. Il peut par ailleurs être hydrolysé par H_2O pour former HNO_3 en phase gazeuse. Cette réaction reste cependant relativement lente et n'apporte qu'une faible contribution à la formation de HNO_3 . A l'inverse, l'hydrolyse hétérogène de N_2O_5 avec H_2O liquide à la surface des particules d'aérosol suivant la réaction $\text{N}_2\text{O}_{5(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightarrow 2 \text{HNO}_{3(aq)}$, s'avère beaucoup plus rapide (*Riemer et al., 2003 ; Chang et al., 2011*).

Le H_2SO_4 gazeux, en raison de sa faible pression de vapeur saturante ($< 10^{-5}$ Pa à 20°C ; *Seinfeld and Pandis, 2006*), passe rapidement en phase particulaire par nucléation (binaire avec H_2O ou ternaire avec H_2O et NH_3) ou par condensation à la surface de particules préexistantes. Dans les aérosols humides (*i.e.* qui absorbent la vapeur d'eau ; *Varutbangkul et al., 2006*), H_2SO_4 se dissocie en ions bisulfate (HSO_4^-) et sulfate (SO_4^{2-}). NH_3 agit alors comme agent de neutralisation sur H_2SO_4 ce qui aboutit à la formation de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) de bisulfate d'ammonium (NH_4HSO_4) ou de létovicite ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$). HNO_3 possède quant à lui une pression de vapeur saturante relativement élevée (6,4 kPa à 20°C). Son passage en phase particulaire ne peut s'effectuer que par sa dissolution dans des aérosols humides où il s'associe avec NH_3 pour former une espèce semi-volatile, le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3). Du nitrate peut se trouver dans les aérosols du mode grossier par réaction de HNO_3 avec le chlorure de sodium (NaCl) des aérosols marins ou avec le carbonate de calcium (CaCO_3) des particules minérales (*Pakkanen et al., 1996 ; Myhre et al., 2006 ; Li and Shao, 2009*).

b) Les aérosols organiques primaires

Par définition, toute molécule dans l'aérosol contenant au moins un atome de carbone contribue à sa composante organique. Cette composante se divise en deux fractions : le carbone élémentaire (EC, Elemental Carbon) et le carbone organique (OC, Organic Carbon).

L'EC peut également être nommé « Black Carbon » (BC) en raison de sa capacité à absorber la lumière visible, carbone-suie ou carbone réfractaire en raison de sa résistance aux hautes températures. Il possède une structure qui s'apparente à celle du graphite impur. Ses émissions sont généralement apparentées aux émissions de suie induites par les processus de combustion. Ces particules, bien que composées majoritairement de carbone élémentaire, contiennent également une part de matière organique adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion. Au niveau global, *Bond et al. (2004)* estiment ses émissions annuelles à hauteur de 8,0 Tg avec 38% émanant de la combustion d'énergies fossiles, 20% de celle de biocarburants et 42% de celle de biomasse végétale. Considéré comme chimiquement inerte et non-volatile (*Seinfeld and Pandis, 2006*), il constitue un excellent

traceur d'émissions anthropiques. Une étude menée sur différents sites en Espagne par *Querol et al.* (2013) a montré que les concentrations en EC au niveau des villes fortement industrialisées comme Madrid pouvaient être jusqu'à 50 fois supérieures à celles observées dans des sites isolés des sources de pollution.

L'OC représente la fraction majoritaire de l'aérosol carboné (*Zhang et al.*, 2007) et peut être défini comme la portion de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés. Bien que la plupart des mesures de OC renseignent uniquement sur la masse de carbone associée aux composés organiques particulaires, la masse de matière organique particulaire (OM pour « Organic Matter ») peut être déduite en appliquant un facteur correctif (OM/OC). Ce facteur, classiquement compris entre 1,2 et 2,2 (*Turpin and Lim*, 2001 ; *Mohr et al.*, 2009 ; *El-Zanan et al.*, 2009), permet de tenir compte de la masse des autres atomes constitutifs de l'aérosol organique (hydrogène, oxygène, azote, ...). Cependant, grâce à l'émergence de nouvelles techniques de mesures, il est désormais possible d'accéder directement à la masse de OM. Il s'agit notamment de la spectrométrie de masse (*Canagaratna et al.*, 2007 ; *Pratt and Prather*, 2012) qui sera décrite de manière plus détaillée ultérieurement (§1.2.3).

Les espèces organiques particulières peuvent être primaires (AOP : Aérosol organique primaire), c'est à dire émises directement dans l'atmosphère par de multiples sources rappelées brièvement ci-dessous.

Combustion de biomasse

A l'échelle globale, la combustion de biomasse est à l'origine de l'injection de 20,0 à 40,0 Tg de carbone par an dans l'atmosphère (*Bond et al.*, 2004 ; *Hallquist et al.*, 2009). En été, ces émissions sont principalement dues aux feux naturels de biomasse (savanes et forêts) et, durant l'hiver, aux combustions de bois à usage domestique.

Les émissions par les feux naturels sont variables selon la localisation et le type de biomasse impliqué. Les feux localisés en Asie du Sud, Amérique du Sud et Afrique du Sud, sont responsables de l'injection dans l'atmosphère respectivement de 5,3 ; 5,1 et 4,7 Tg d'OC par an, contribuant à eux seuls à 70% des émissions annuelles de OC par les feux naturels (*Akagi et al.*, 2011 ; *Wiedinmyer et al.*, 2011). En Europe, la quantité émise est estimée à 0,1 Tg an⁻¹ ce qui ne constitue qu'une source mineure. L'amplitude des rejets d'OC dans ces régions du monde est corrélée aux formations végétales dominantes dans ces zones qui s'avèrent être la savane et les forêts tropicales. En effet, les feux de savanes et prairies libèrent 10,0 Tg d'OC par an constituant ainsi 45% des émissions totales par les feux (*Andreae and Merlet*, 2001). Les feux de forêts tropicales (7,0 Tg an⁻¹) et les feux de forêts localisés hors des tropiques (5,8 Tg. an⁻¹) seraient quant à eux respectivement à l'origine de 30% et 25% de ces émissions.

L'utilisation intensive de bois dans les pays industrialisés en hiver à des fins de chauffage, notamment en Europe, représente une source très importante d'OC (*Puxbaum et al.*, 2007 ; *Sandradewi et al.*, 2008). Bien que les facteurs d'émission de ce combustible soient dépendants du type de bois utilisé, du taux d'humidité ou de la nature de la combustion, sa contribution aux émissions de OC peut atteindre 50% durant les périodes hivernales (*Lanz et al.*, 2007 ; *Favez et al.*, 2009).

Sources naturelles

Les émissions naturelles d'aérosols organiques primaires sont estimées à 8,0 Tg de OC par an (*Lioussé et al., 1996*). Sur les continents, ces émissions relèvent de la photosynthèse ou de l'abrasion mécanique du vent sur leurs feuilles qui entraînent la mise en suspension de cires composées de longues chaînes carbonées (*Rogge et al., 1993b ; Alves et al., 2012*). Une étude menée dans une région du monde dont la couverture végétale est caractérisée par des forêts tropicales (Inde) a montré que la contribution à la matière organique particulaire de ces cires végétales n'était pas négligeable : entre 6 et 11% (*Fu et al., 2010*). Une autre source consiste en la resuspension d'aérosols biologiques primaires comme les débris végétaux, les pollens, les spores fongiques, les bactéries ou les champignons (*Elbert et al., 2007 ; Winiwarter et al., 2009 ; Heald and Spracklen, 2009 ; Després et al., 2012*). Bien que l'existence de ces sources soit désormais avérée, la diversité des formes sous lesquelles elles peuvent apparaître rend la détermination de leur contribution aux émissions de OC encore incertaine (*Deguillaume et al., 2008*).

Les émissions à la surface des océans constituent une source d'AOP estimée à environ 10,0 Tg par an (*Gantt and Meskhidze, 2013*). Bien que la fraction massique de l'aérosol marin soit dominée par les sels inorganiques, la matière organique pourrait participer de manière significative à cet aérosol (*O'Dowd and de Leeuw, 2007*). En raison d'un manque de mesures, la caractérisation de cette composante dans les aérosols marins demeure relativement incertaine. Cependant, *Cavalli et al. (2004)* ont montré qu'elle serait prépondérante dans les particules les plus fines alors que celles de diamètre super-micronique serait majoritairement constituées de sels inorganiques. L'activité biologique océanique semble dicter la composition chimique des particules marines. Durant l'hiver, période où l'activité biologique est faible, la composante inorganique représente entre 90 et 100% de la masse des particules alors que durant l'été la contribution de la matière organique devient majoritaire, variant de 60 à 70% (*O'Dowd et al., 2008*).

Emissions véhiculaires

Les émissions par les véhicules sont responsables du rejet dans l'atmosphère de 5,0 à 15,0 Tg de carbone par an (*Hallquist et al., 2009*). Même si des efforts considérables ont été mis en œuvre ces dernières années afin de réduire les émissions de gaz et de particules, le trafic routier demeure une source primaire d'OC prépondérante notamment en milieux urbains (*Stier et al., 2006*). Une distinction existe cependant entre les types de véhicules : les moteurs diesel accusent des émissions jusqu'à 13 fois supérieures à celles des moteurs essence (*Ban-Weiss et al., 2008*). En raison de leur faible consommation et de leur durabilité, la part des véhicules diesel dans le parc automobile mondial, et notamment en Europe, ne cesse d'augmenter. *Chirico et al. (2011)* ont mené une étude sur cette fraction du parc automobile et rapportent des facteurs d'émission variables en fonction de la catégorie de véhicule considérée. Les véhicules lourds (bus, poids lourds) présentent des facteurs d'émissions environ 6 fois supérieurs à ceux des véhicules légers, respectivement de l'ordre de 34,0 mg km⁻¹ et 6,0 mg km⁻¹. La mise en suspension de débris de pneus et de plaquettes de frein ainsi que de poussières des routes constituent également une source de matière organique particulaire dont l'estimation demeure complexe (*Keuken et al., 2010*).

Autres sources anthropiques

D'autres sources anthropiques sont impliquées dans la production d'aérosols organiques primaires dans l'atmosphère mais leurs contributions sont peu significatives ou encore difficiles à quantifier.

Parmi ces sources se trouvent par exemple les sources industrielles impliquées dans la fabrication du coke (*Weitkamp et al., 2005*) et dans la métallurgie (*Tsai et al., 2007*), la combustion de charbon (*Zhang et al., 2008*) et de gaz naturel par les appareils ménagers (*Rogge et al., 1993a*). La préparation de la nourriture est également émettrice de particules organiques (*Robinson et al., 2006*).

Dans l'atmosphère, l'émission directe d'aérosols organiques est complétée par la formation d'aérosols organiques dits secondaires (AOS pour Aérosol Organique Secondaire), formés par condensation de composés peu volatils formés suite à l'oxydation de composés organiques volatils (COV) ou semi-volatils (COSV) par les différents oxydants de l'atmosphère. L'OM est constituée d'une grande diversité de composés organiques mais en raison des incertitudes persistantes concernant ses sources et processus de transformation, elle se situe actuellement au cœur de nombreuses recherches au plan international (*Hallquist et al., 2009*).

1.2 LES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES

1.2.1 Précurseurs gazeux des aérosols organiques secondaires

Les COV sont les acteurs primordiaux des processus de conversions gaz/particules aboutissant à la formation d'AOS. Une grande variété de ces composés sont émis dans l'atmosphère à la fois par les activités anthropiques et biogéniques (*Steinbrecher et al., 2009*) et après réactivité dans l'atmosphère, ils aboutissent à la formation d'une myriade d'autres composés (entre 10^4 et 10^5) présentant des temps de vie hautement variables (*Goldstein and Galbally, 2007*).

a) Composés organiques volatils biogéniques (COVB)

A l'échelle globale, les émissions de composés organiques volatils biogéniques (COVB), principalement par les végétaux, sont estimées à 1150 TgC an^{-1} (*Guenther et al., 1995*). Ils contribuent à 90% des émissions totales de COV. Les composés les plus abondamment émis sont l'isoprène (C_5H_8), les monoterpènes ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) et les sesquiterpènes ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) dont les taux d'émission sont estimés respectivement à 500 TgC an^{-1} ($250\text{-}750 \text{ TgC an}^{-1}$), 125 TgC an^{-1} et 15 TgC an^{-1} (*Wiedinmyer et al., 2004 ; Guenther et al., 1995 ; Pye et al., 2010*).

L'isoprène est constitué de deux doubles liaisons $\text{C} = \text{C}$ qui lui confèrent une forte réactivité avec les principaux oxydants de l'atmosphère ($\text{HO}^\bullet$, O_3 et $\text{NO}_3^\bullet$). Son oxydation en phase gazeuse par les radicaux $\text{HO}^\bullet$ conduit à la formation de radicaux hydroxyperoxydes (Figure 4). Ces radicaux réagissent avec NO , $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ ou $\text{HO}_2^\bullet$ pour former des produits de première génération : méthacroléine, méthyle vinyle cétone, hydroxynitrates, hydroxycarbonyles, *etc.* Les produits de seconde génération issus de l'oxydation de ces composés par $\text{HO}^\bullet$ sont des composés carbonylés tels que le glyoxal, le méthylglyoxal, le glycolaldéhyde, l'hydroxyacétone ou encore des composés à 4 et 5 atomes de carbone comme des tétrols et l'acide 2-méthylglycérique (*Carlton et al., 2009*). Les produits de première génération étant très volatils, il fut longtemps considéré que l'isoprène ne contribuait pas à la formation d'aérosols organiques secondaires (*Pandis et al., 1991*). Or, suite à une analyse menée sur la composante organique d'aérosols prélevés en forêt amazonienne, *Claeys et al. (2004)* observent la présence de produits de seconde génération de l'isoprène dans les particules. Les études en chambre de simulation ont permis de déterminer des rendements en AOS (rapport entre la masse d'AOS formée et la masse de précurseur consommée) résultant de l'oxydation de l'isoprène ainsi que les mécanismes de

formation impliqués. Ces rendements se situeraient entre 1 et 5% (Edney *et al.*, 2005 ; de Meij *et al.*, 2006; Kleindienst *et al.*, 2007 ; Ng *et al.*, 2008) soit une production d'AOS annuelle de l'ordre de 5 à 25 TgC.

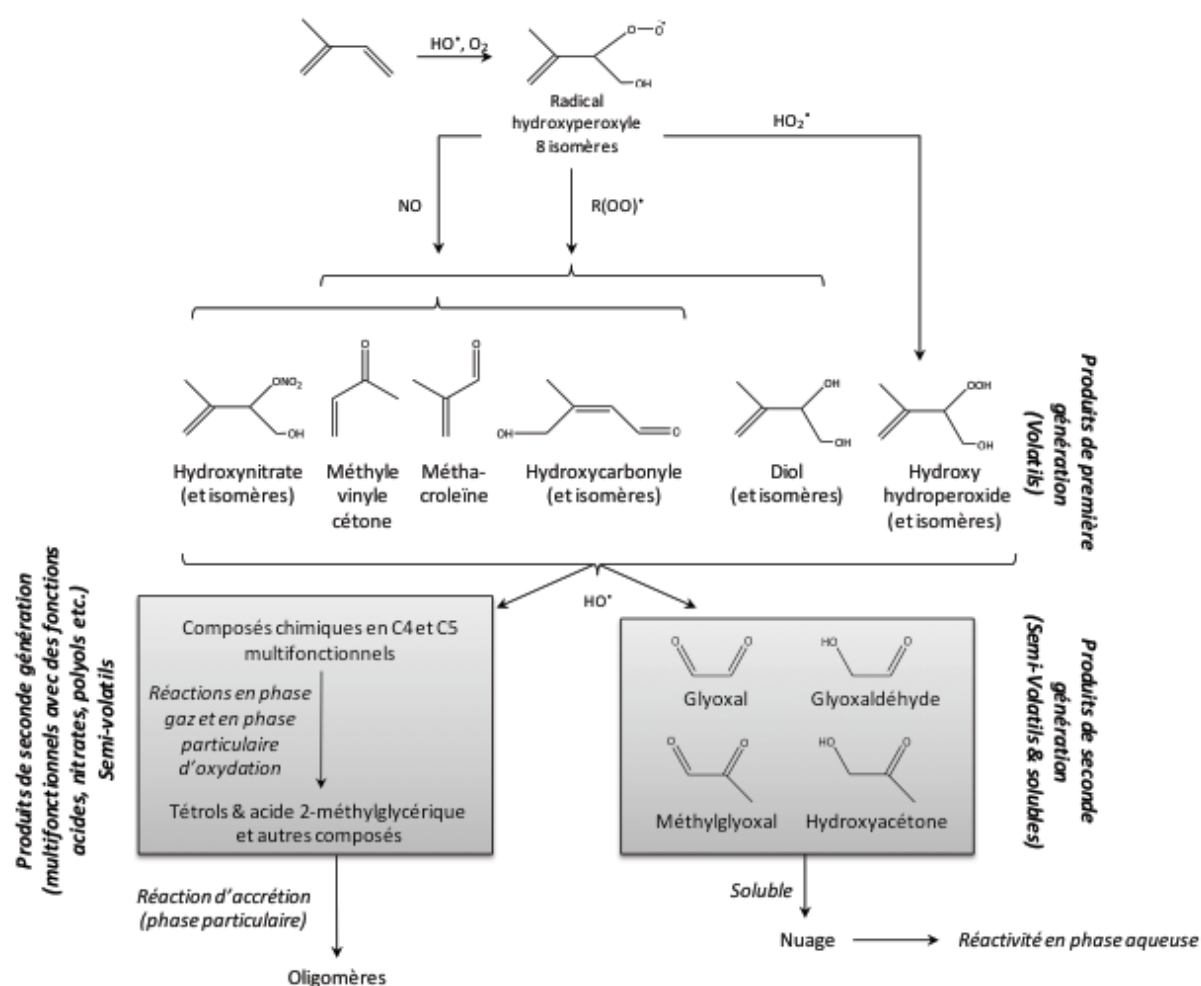


Figure 4 : Mécanismes d'oxydation de l'isoprène en phase gazeuse. Formation d'espèces chimiques semi-volatiles et solubles. Adaptée de Carlton *et al.* (2009) par Deguillaume (2013).

Les émissions de monoterpènes, bien que variables en fonction du type de végétation, constituent entre 10 et 50% des émissions de COV biogéniques par la végétation (Guenther *et al.*, 2000). Ils sont principalement constitués d' α -pinène, de β -pinène et de limonène dont les émissions globales sont respectivement de 50 TgC an^{-1} , 33 TgC an^{-1} et 33 TgC an^{-1} (Guenther *et al.*, 1995). En raison de son abondance dans l'atmosphère et de son implication dans la formation d'AOS, la principale voie d'oxydation de l' α -pinène, son ozonolyse, constitue le système le plus étudié (Kanakidou *et al.*, 2005 ; Hallquist *et al.*, 2009). Cette voie de dégradation de l' α -pinène serait responsable de 80% des AOS formés à partir de ce composé (Griffin *et al.*, 1999a; 1999b). Le rendement en AOS des monoterpènes est très variable, de 1 à 54%, selon le précurseur et les conditions d'oxydation (Lee *et al.*, 2006). Par exemple, les expériences menées sur l'ozonolyse de l' α -pinène par Presto *et al.* (2005a ; 2005b) ont montré que le rendement en AOS de l' α -pinène diminuait avec le rapport COV/NO_x , en présence de rayonnement UV et à de hautes températures.

Les sesquiterpènes, bien qu'émis en quantités nettement inférieures par rapport aux autres composés biogéniques, s'avèrent représenter une source importante d'AOS étant donné que leur oxydation conduit à un rendement en AOS pouvant avoisiner les 100% (*Lee et al., 2006 ; Hallquist et al., 2009*).

Finalement, avec un rendement global estimé entre 0,8 et 4,3% (*Kanakidou et al., 2005*), les composés organiques volatils biogéniques seraient à l'origine de la formation dans l'atmosphère de 9 à 50 TgC an⁻¹ d'AOS.

b) Composés organiques volatils anthropiques (COVA)

Les émissions mondiales de COV d'origine anthropique (COVA) sont estimées à 90-120 TgC an⁻¹ (*Müller, 1992 ; Guenther et al., 1995*). Elles proviennent principalement de la combustion fossile et de biomasse, de l'activité industrielle et du trafic routier. Elles sont constituées d'une grande variété d'espèces telles que les alcanes, les alcènes, les composés aromatiques, les COV oxygénés à chaîne courte. Parmi ces espèces, les composés aromatiques sont particulièrement reconnus comme précurseurs d'AOS (*Odum et al., 1997*). *Kanakidou et al. (2005)* rapportent que les émissions globales de composés aromatiques précurseurs d'AOS sont de 15,8 Tg an⁻¹, représentant ainsi 10 à 15% des émissions totales de COVA. Elles sont constituées principalement de toluène (6,7 Tg an⁻¹), de xylène (4,5 Tg an⁻¹) et de triméthylbenzène (0,8 Tg an⁻¹). Cependant, ces valeurs proviennent d'estimations fournies pour l'année 1990 et ne tiennent pas compte de l'évolution des émissions d'hydrocarbures selon les différents pays du monde. A titre d'exemple, au niveau de l'Europe, les émissions de COVA ont diminué de 17 Tg an⁻¹ en 1990 à 10 Tg an⁻¹ en 2002 (*Jonson et al., 2006*) alors qu'au niveau de la Chine elles auraient augmenté. Les alcanes et les alcènes sont également précurseurs d'AOS. Une étude menée par *Volkamer et al. (2006)* sur les AOS formés à Mexico, zone très urbanisée, mis en évidence que les composés aromatiques, les alcanes et les alcènes étaient respectivement responsables de 80, 4 et 16% de la masse d'aérosol formée. Certaines de ces espèces, comme les hydrocarbures à longue chaîne carbonée (C>10) peuvent toutefois se trouver dans la matière organique particulaire issue des combustions fossiles ou de biomasse et rapidement se volatiliser pour retourner en phase gazeuse (*Robinson et al., 2007*). A l'échelle globale, avec une production d'AOS estimée entre 3 et 25 TgC an⁻¹, les COVA sont approximativement à l'origine d'un tiers de la masse d'AOS formée sur l'ensemble du globe chaque année (*Sakulyanontvittaya et al., 2008*).

c) Autres sources

Les surfaces océaniques participent également à l'émission de COV qui sont principalement des alcènes, du diméthylsulfure (DMS), de l'isoprène et des amines aliphatiques (*Myriokefalitakis et al., 2010*). Le phytoplancton (*Broadgate et al., 1997 ; Shaw et al., 2003*) et les embruns marins (*Broadgate et al., 2004*) constituent les principales sources d'isoprène à l'échelle océanique. Les estimations issues de mesures *in situ* (*Bonsang et al., 1992 ; Milne et al., 1995*) et de données satellitaires (*Palmer and Shaw, 2005*) fixent ces émissions à hauteur de 0,1-0,2 TgC an⁻¹. Les émissions océaniques apparaissent donc comme nettement minoritaires face aux émissions continentales et ne contribuent donc à la formation d'AOS que dans une moindre mesure.

1.2.2 Processus de formation des AOS

Seinfeld et Pandis (2006) définissent la formation de l'aérosol organique secondaire dans l'atmosphère comme « un transfert de masse vers la phase particulaire des produits d'oxydation, à faible tension de vapeur, des composés organiques volatils ». La réactivité et les mécanismes d'oxydation de ces COV

et la capacité de transfert des produits d'oxydation formés de la phase gazeuse vers la phase particulaire aboutissent à la formation des AOS et déterminent leur composition chimique.

a) Oxydation des COV en phase gazeuse

En phase gazeuse, l'oxydation des COV est initiée par les principaux oxydants de l'atmosphère : le radical hydroxyle ($\text{HO}^\bullet$) (*Atkinson and Arey, 2003*), l'ozone (O_3) (*Johnson and Marston, 2008*) et le radical nitrate ($\text{NO}_3^\bullet$) (*Wayne et al., 1991*). Après avoir fait l'objet de nombreuses investigations, le mécanisme d'oxydation atmosphérique des COV est aujourd'hui relativement bien identifié (*Atkinson et al., 2006*). Il se décline en trois étapes clefs gouvernant la distribution des produits réactionnels (Figure 5) : (1) attaque initiale de l'oxydant, (2) évolution des radicaux peroxy ($\text{R}(\text{OO}^\bullet)$) et (3) évolution des radicaux alkoxy ($\text{R}(\text{O}^\bullet)$).

(1) Le mécanisme réactionnel est initié par la réaction d'un COV avec un des oxydants atmosphériques ($\text{HO}^\bullet$, O_3 , $\text{NO}_3^\bullet$). Cette première étape conduit à la formation d'un radical alkyle $\text{R}^\bullet$ qui va rapidement réagir avec de l'oxygène (O_2) pour produire un radical peroxy $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$.

(2) Les conditions photochimiques et les concentrations en NO_x vont alors contrôler l'évolution des radicaux peroxy :

- en présence de NO_x , $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ réagit préférentiellement avec le monoxyde d'azote (NO) pour former un radical alcoxy $\text{R}(\text{O}^\bullet)$ et un nitrate organique RONO_2 (R2). Parallèlement, $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ peut réagir avec NO_2 entraînant la production de peroxy nitrates ROONO_2 mais cette réaction est négligeable devant les autres voies car, à température ambiante, ces espèces ont tendance à se décomposer thermiquement pour redonner du $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ et du NO_2 (E1) ;
- à faibles concentrations en NO_x (sub-ppb), $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ évolue par self-réaction avec un autre radical peroxy vers des composés stables comme un alcool ou un carbonyle ou vers un radical alcoxy $\text{R}(\text{O}^\bullet)$ (R3). Il peut également être impliqué dans une réaction avec le radical hydroperoxy $\text{HO}_2^\bullet$ qui conduit à la formation d'un hydroperoxyde $\text{R}(\text{OOH})$ (R4) ;
- en condition de jour, le radical $\text{NO}_3^\bullet$, formé par la réaction de NO_2 avec O_3 , est rapidement photolysé ce qui réduit considérablement sa concentration dans l'atmosphère. En revanche, en condition nocturne, il est présent en grande quantité et réagit avec $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ pour former lui aussi un radical alcoxy $\text{R}(\text{O}^\bullet)$ et redonner du NO_2 (R5).

(3) Les radicaux $\text{R}(\text{O}^\bullet)$ ainsi formés peuvent évoluer selon trois voies réactionnelles différentes :

- $\text{R}(\text{O}^\bullet)$ réagit avec O_2 pour former un produit stable caractérisé par la présence d'un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone). Cette réaction n'est favorisée que dans le cas de composés très peu ramifiés (linéaires) et disposant d'un faible poids moléculaire (*Atkinson and Arey, 2003*) (R6) ;
- ils peuvent entraîner la production d'un nouveau radical peroxy et d'un composé de type carbonyle par rupture d'une liaison C-C (R7) ;
- dans le cas de composés à longue chaîne carbonée (plus de 5 atomes de carbones), la migration d'un atome d'hydrogène (phénomène d'isomérisation) aboutit à la production d'un radical hydroxyalkyle $\text{R}^\bullet(\text{OH})$ et ultérieurement d'un composé hydroxycarbonylé (R8).

La probabilité qu'un de ces trois mécanismes réactionnels soit favorisé aux dépens des autres (rapport de branchement) est fonction de la structure du radical peroxy (*Atkinson and Arey, 2003*). Il définit par ailleurs le devenir des produits formés : soit leur chaîne carbonée est amenée à se fragmenter

entraînant la formation de composés à au poids moléculaire plus faible est donc plus volatils (processus de fragmentation), soit de nouveaux groupements fonctionnels sont ajoutés, diminuant ainsi leur volatilité (processus de fonctionnalisation) (Atkinson *et al.*, 2006).

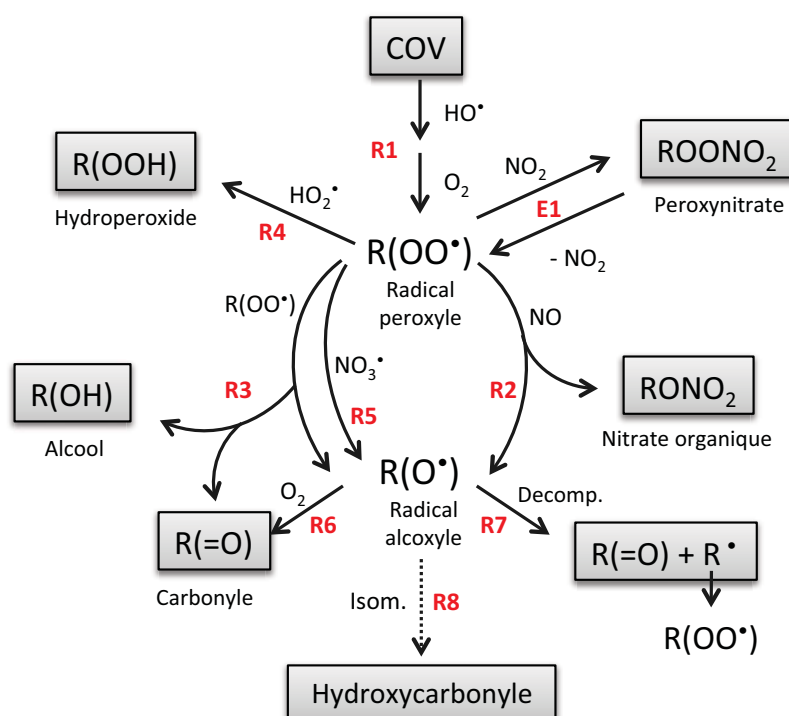


Figure 5 : Schéma simplifié des voies d'oxydation de la matière organique par le radical HO• en phase gazeuse. D'après Hallquist *et al.* (2009), adaptée par Deguillaume (2013).

L'ozone, relativement bien connu pour sa capacité à oxyder les composés insaturés (disposant d'une double liaison C=C) tels que les alcènes (Atkinson and Arey, 2003), s'avère aussi être une source de radicaux hydroxyles HO• et peroxydes R(OO•) (Anglada *et al.*, 2002 ; Ariya *et al.*, 2000). En effet, dans ce mécanisme d'oxydation, un alcène se retrouve clivé par O₃ résultant en la formation d'un intermédiaire de Criegee (intermédiaire bi-radicalaire) qui peut se décomposer pour former HO• et un composé organique qui, par réaction avec O₂ va former le radical R(OO•). L'intermédiaire de Criegee peut par ailleurs réagir avec l'eau pour produire des acides carboxyliques ou des hydroxyalkyle hydroperoxydes (RCH(OH)OOH) (Johnson and Marston, 2008 ; Hallquist *et al.*, 2009).

L'ensemble de ces mécanismes d'oxydation conduit à la formation de composés organiques présentant une ou plusieurs fonctions oxygénées : aldéhyde (-CHO), cétone (-CO-), alcools (-C(OH)), nitrate (-ONO₂), PAN (-CO(OONO₂)) (PeroxyAcyl Nitrate), acide carboxylique (-CO(OH)), hydroperoxyde (-C(OOH)) et acide percarboxylique (-CO(OOH)).

b) Transfert vers la phase particulaire

Les mécanismes d'oxydation précédemment décrits aboutissent à la formation d'une grande variété de produits d'oxydation de première génération disposant soit d'un nombre identique d'atomes de carbone que leur COV parent, soit d'un nombre inférieur si un phénomène de fragmentation s'est produit. Lorsque le squelette carboné n'est pas modifié, la présence de groupements fonctionnels sur les espèces formées tend à diminuer leur volatilité et ainsi favoriser leur transfert vers la phase

particulaire. Ces produits de première génération peuvent par ailleurs subir à leur tour des processus d'oxydation résultant en la formation de nouveaux composés polyfonctionnels.

L'identité du groupement fonctionnel ajouté à une espèce lors des mécanismes d'oxydation joue un rôle important dans sa volatilité. Le Tableau 2 représente les effets de divers groupements fonctionnels sur la pression de vapeur des composés organiques (*Kroll and Seinfeld, 2008*). Cette étude met en évidence que l'ajout d'un groupement fonctionnel oxygéné a un effet plus marqué sur la pression de vapeur du composé que si un atome de carbone supplémentaire est ajouté. Ce changement, modéré pour les aldéhydes et les cétones, s'avère beaucoup plus important pour les groupements hydroxyle, hydroperoxyde ou carboxylique qui peuvent abaisser la pression de vapeur de plus de deux ordres de grandeur. Ainsi, les voies réactionnelles qui conduisent à l'addition de ces groupements fonctionnels, avec peu ou pas de fragmentation par la rupture des liaisons C = C, sont les plus susceptibles de conduire à la formation de composés organiques ayant une pression de vapeur suffisamment faible pour partitionner entre la phase gazeuse et particulaire.

Groupe ment fonctionnel	Structure	Facteur correctif (298K)
Cétone	-C(O)-	0,10
Aldéhyde	-C(O)H-	0,085
Hydroxyle	-OH	5,7 10 ⁻³
Hydroperoxyde	-OOH	2,5 10 ⁻³
Nitrate	-ONO ₂	6,8 10 ⁻³
Acide carboxylique	-C(O)OH	3,1 10 ⁻⁴
Peroxyacide	-C(O)OOH	3,2 10 ⁻³
Peroxyacylnitrate	-C(O)OONO ₂	2,7 10 ⁻³
Carbone	-CH ₂ -, etc.	0,35

Tableau 2 : Modifications de la pression de vapeur des composés organiques lors de l'ajout d'un groupement fonctionnel. Les valeurs indiquées correspondent à un facteur multiplicatif appliqué à la pression de vapeur du composé (en atm). L'ajout d'un carbone sur le squelette de la molécule est donné à titre indicatif. D'après *Kroll and Seinfeld (2008)*.

Les espèces ainsi formées sont généralement qualifiées de composés organiques semi-volatils (COSV). Plusieurs processus de condensation régissent le passage des COSV depuis la phase gazeuse vers la phase particulaire : ils peuvent être adsorbés à la surface de particules préexistantes ou absorbés au sein même de ces particules. Le partage d'un COSV_i entre la phase gazeuse (g) et la phase particulaire (p) peut être représenté selon le modèle de *Pankow (1994)* qui définit une constante de partage K_i de la manière suivante :

$$K_i = \frac{C_i^{(p)} / M_p}{C_i^{(g)}} \quad (1.1)$$

avec K_i ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$), $C_i^{(g)}$ la concentration massique du COSV_i en phase gazeuse ($\mu\text{g m}^{-3}$), $C_i^{(p)}$ la concentration massique du COSV_i en phase particulaire ($\mu\text{g m}^{-3}$) et M_p la concentration massique totale d'aérosols ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Cette équation montre le rôle déterminant de la masse totale d'aérosols sur la distribution du COSV_i entre les phases gazeuses et particulaires. En effet, à K_i constant, une augmentation de la masse d'aérosols M_p tend à déplacer l'équilibre entre ces deux phases au profit de la phase particulaire. Cependant, la nature du processus de condensation engagé (adsorption/absorption) n'est pas prise en compte. Bien que la distinction entre ces deux mécanismes soit délicate, de nombreuses études ont mis en avant le caractère dominant du processus d'absorption dans la partition des COSV_i entre les différentes phases (Pankow, 1994 ; Odum et al., 1996 ; Camredon et al., 2007 ; Kroll and Seinfeld, 2008).

Ainsi, en émettant l'hypothèse que seule de la matière organique constitue la phase particulaire, l'équation (1.1) peut alors s'écrire sous la forme :

$$K_{om,i} = \frac{C_i^{(p)} / C_{om}}{C_i^{(g)}} \quad (1.2)$$

où $K_{om,i}$ représente la constante de partage entre la phase gazeuse et la phase organique ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) et C_{om} la concentration massique totale de la phase organique ($\mu\text{g m}^{-3}$) de telle sorte que $C_{om} = \sum C_i^{(p)}$.

La loi de Raoult régit l'équilibre thermodynamique qui s'établit entre les différentes phases :

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (1.3)$$

avec P_i la pression de vapeur partielle du COSV_i (atm) en équilibre avec la phase particulaire, P_i^{vap} la pression de vapeur saturante du COSV_i (atm), γ_i et x_i (sans unité) respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire du COSV_i dans la phase condensée.

La valeur du coefficient d'activité γ_i détermine le comportement du composé vis-à-vis de la phase dans laquelle il se trouve. Ainsi, un composé sera d'autant plus stable dans la phase particulaire et aura d'autant plus d'affinités avec les autres composés présents dans cette phase que γ_i sera faible. A l'inverse, sa stabilité et ses affinités avec les autres composés seront d'autant plus réduites que γ_i sera élevé. La présence de certains composés dans le mélange stabilise le composé si γ_i est inférieur à 1 mais dans le cas où il est supérieur à 1, il se trouve « déstabilisé ».

De la loi des gaz parfaits résulte :

$$P_i = \frac{C_i^{(g)} RT}{M_i} \cdot 10^{-6} \quad (1.4)$$

avec R la constante des gaz parfaits ($8,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la température (K), M_i la masse molaire du COSV_i (g mol^{-1}) et P_i la pression de vapeur partielle (atm).

En définissant la masse molaire moyenne de la phase organique telle que :

$$M_{om} = \frac{\sum n_i^{(p)} M_i}{n_{tot}^{(p)}} \quad (1.5)$$

où $n_i^{(p)}$ représente le nombre de moles de COSV_i dans la phase condensée et $n_{tot}^{(p)}$ le nombre de moles total présent dans cette phase.

La fraction molaire de COSV_i présente en phase particulaire peut s'exprimer par :

$$x_i = \frac{n_i^{(p)}}{n_{tot}^{(p)}} = \frac{C_i^{(p)} M_{om}}{C_{om} M_i} \quad (1.6)$$

La combinaison des équations (1.1) à (1.6) aboutit à l'expression générale de la constante de partage des COSV_i :

$$K_{om,i} = \frac{RT}{\gamma_i P_i^{vap} M_{om}} \cdot 10^{-6} \quad (1.7)$$

Ainsi, en première approche, la distribution des COSV_i entre la phase gazeuse et la phase particulaire est régie par la pression de vapeur saturante qui définit la volatilité d'un composé et son coefficient d'activité dans la phase particulaire. Plus un composé disposera d'une pression de vapeur saturante basse, moins il sera volatil et plus il aura tendance à être absorbé par la phase particulaire.

c) Vieillessement chimique de la matière organique particulaire

Au sein de la phase particulaire, la matière organique subit de nouvelles transformations désignées par le terme générique de « vieillissement » (« aging » en anglais). Récemment, la communauté scientifique s'est attachée à identifier les réactions responsables de cette modification de la composition chimique des aérosols organiques. Plusieurs types de réactions apparaissent alors : les réactions d'oxydation hétérogènes entre la phase gazeuse et la phase condensée ; les réactions d'oxydation en phase gazeuse ; les réactions non-oxydatives au sein des particules (oligomérisation/accrétion) et enfin les réactions en phase aqueuse (aérosol humide et gouttelette de nuage) (Hallquist *et al.*, 2009).

Oxydation hétérogène

Des processus d'oxydation hétérogènes (par exemple, par les radicaux HO• produits en phase gazeuse) sont susceptibles d'intervenir en surface ou au sein de la phase particulaire régissant ainsi le vieillissement chimique de la matière organique présente en phase particulaire. Les processus prépondérants affectant la volatilité des espèces organiques sont : la fonctionnalisation qui consiste en l'addition de groupements fonctionnels sur les espèces organiques et la fragmentation du squelette carboné *via* la scission des liaisons C-C. Ces processus affectent la volatilité des espèces organiques. En effet, la fonctionnalisation entraîne la formation d'espèces organiques de plus faibles pressions de vapeur qui s'accumulent dans l'aérosol alors que de la fragmentation aboutit à une augmentation de la pression de vapeur des espèces qui vont alors retourner en phase gazeuse par dégazage.

Kroll *et al.* (2009) ont mis en évidence l'importance des processus de fonctionnalisation et de fragmentation en étudiant les réactions hétérogènes d'oxydation entre un composé organique de type hydrocarbure lourd (C₃₀H₆₂) et le radical hydroxyle HO• produit en phase gazeuse. Les auteurs observent que les premiers processus d'oxydations successifs de C₃₀H₆₂ par HO• sont caractérisés par une augmentation du contenu en atomes d'oxygène du composé organique ce qui indique que la fonctionnalisation domine (1, Figure 6). A partir d'un certain nombre d'oxydations, le contenu en oxygène se stabilise. Dans le même temps le contenu en carbone diminue témoignant d'une

importance croissante du processus de fragmentation (2). Une fois que le rapport O/C atteint la valeur de 0,4 ; la fragmentation devient l'unique processus impliqué (3) et l'augmentation de ce rapport est alors régie par la perte d'atomes de carbone plutôt que par l'addition d'atomes d'oxygène.

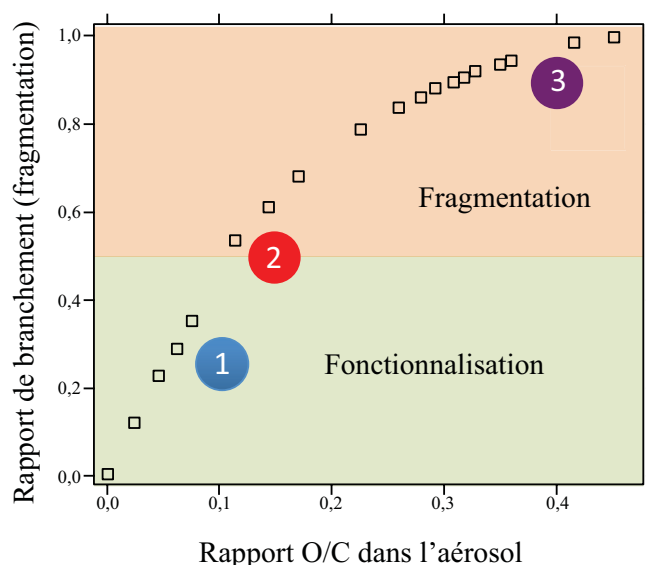


Figure 6 : Rapport de branchement pour la perte d'atomes de carbone (fragmentation) en rapport du rapport O/C de la matière organique particulaire. Adaptée de Kroll et al. (2009).

Les réactions hétérogènes entre la phase gazeuse et particulaire, catalysées en milieu acide, ont fait l'objet de nombreuses expériences en laboratoire qui ont mis en avant l'importante implication des composés carbonylés (Li et al., 2010 ; Trainic et al., 2012). Ces études rapportent par exemple que les réactions hétérogènes impliquant des espèces de type aldéhydes, telles que l'hexanal ou l'octanal, contribuent de manière plus conséquente à la formation d'AOS que celles faisant intervenir des cétones telles que le 2-octanone et le 2,4-pentanedione (Jang et al., 2003b). De manière plus spécifique, les aldéhydes α,β -insaturés et le glyoxal sont nettement plus réactifs dans ce type de réactions que les autres composés carbonylés aliphatiques (Jang et al., 2003a ; Jang et al., 2005). Un des paramètres sensibles régissant la production d'aérosol par ces voies est la proportion d'acide sulfurique dans la particule. Pour exemple, Liggio and Li (2006a ; 2006b) ont montré qu'un des produits d'oxydation de l' α -pinène, le pinonaldéhyde, contribuait d'autant plus à la formation de matière organique dans l'aérosol que le milieu était acide.

Oxydation en phase gazeuse homogène

Le COSV est en équilibre entre la phase gazeuse et la phase aérosol; une consommation du COSV en phase gazeuse va entraîner un déplacement de l'équilibre dans le sens aérosol vers gaz. Ainsi, une espèce organique qui aurait condensée peut retourner en phase gazeuse pour être à nouveau oxydée. Ce COSV en phase gazeuse va ensuite être oxydé. Si la nouvelle molécule formée est plus fonctionnalisée, alors elle va condenser et le degré d'oxydation de la matière organique particulaire va au final augmenter. Par contre, si la fragmentation domine, l'espèce organique ne retourne pas dans la phase particulaire et la masse d'aérosol décroît par conséquent. La masse et le degré d'oxydation de l'aérosol organique dépend donc de la compétition entre fonctionnalisation et fragmentation en phase gazeuse (Donahue et al., 2006).

Oligomérisation

L'intérêt porté aux processus d'oligomérisation pouvant avoir lieu en phase particulaire découle d'études par spectrométrie de masse d'AOS générés en chambres de simulation qui mirent en avant la présence de molécules à haut poids moléculaires au sein de ces particules (*Surratt et al., 2006 ; Heaton et al., 2007 ; Iinuma et al., 2007*). Ces molécules, qualifiées d'oligomères, correspondent à de petits polymères constitués d'environ 2 à 10 unités monomériques portant de nombreuses fonctions chimiques qui leur confèrent une masse moléculaire comprise entre 200 et plus de 1000 g mol⁻¹. Les mécanismes classiques d'oxydation des COV en phase gazeuse et de transfert des composés à faible pression de vapeur saturante vers la phase condensée ne peuvent expliquer la présence dans les AOS de ces macromolécules. Des processus non-oxydatifs (oligomérisation/accrétion) au sein de ces particules pourraient avoir lieu. Ces molécules sont caractérisées par un nombre important d'atomes d'oxygène notamment lorsqu'ils sont issus de précurseurs biogéniques (α - et β -pinène, limonène, sabinène, cyclohexène): leur rapport oxygène sur carbone (O/C) oscillerait en moyenne entre 0,4 et 0,5 (*Hallquist et al., 2009*).

Bien que l'estimation de la contribution des oligomères à la masse des AOS demeure incertaine en raison du nombre et de la nature des précurseurs impliqués, elle est estimée entre 25 et 70% d'après des expériences menées en laboratoire (*Kalberer et al., 2004 ; Dommen et al., 2006 ; Denkenberger et al., 2007*). Parmi les précurseurs prépondérants de la formation d'oligomères ont été identifiées des espèces telles que les alcènes cycliques (*Müller et al., 2008 ; Hall and Johnston, 2011*), les alcènes à chaîne courte dans lesquels est inclus l'isoprène (*Carlton et al., 2009 ; Nguyen et al., 2010*) et les composés aromatiques (*Kalberer et al., 2004 ; Pye and Pouliot, 2012*). Le lévoglucosan, produit en grande quantité à partir de la pyrolyse et de la combustion de la cellulose et considéré comme marqueur des aérosols de feux de biomasse (*Holmes and Petrucci, 2006*) et l'acide oléique, composant notable de la fraction organique des aérosols dans de nombreux environnements (*Reynolds et al., 2006*), pourraient potentiellement être à la base de tels processus.

Afin d'expliquer les voies de formation des oligomères en phase condensée, plusieurs mécanismes d'oligomérisation ont été proposés dans la littérature. Comme présenté dans la Figure 7, ces réactions se déroulent préférentiellement en milieu acide (*Tolocka et al., 2004*). Parmi ces différentes voies se trouvent la réaction d'addition aldolique (1) et la formation d'acétals (2) impliquant des précurseurs de type aldéhyde et cétone (*Surratt et al., 2006 ; Nozière et al., 2007*). D'autres voies de formation d'oligomères ont par ailleurs été reconnues comme la formation d'organosulfates (3) (*Gómez-González et al., 2008 ; Perri et al., 2010*) ou l'estérification d'alcools et d'acides carboxyliques (4) (*Szmigielski et al., 2007 ; Hamilton et al., 2008*).

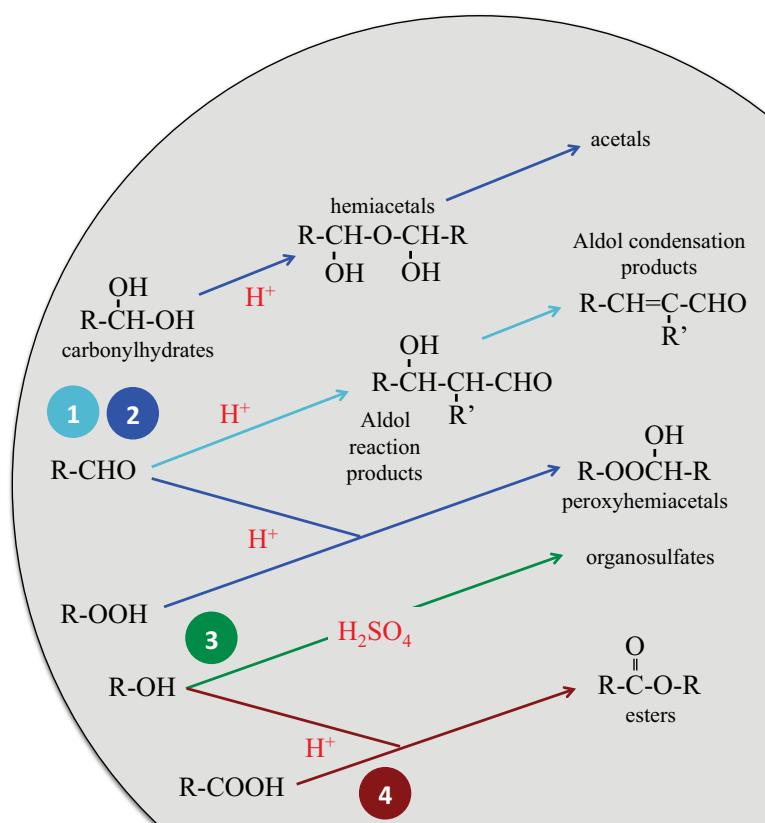


Figure 7 : Voies mécanistiques possibles de formation d'oligomères et de composés à haut poids moléculaire observés dans les AOS. Adaptée de Hallquist *et al.* (2009).

Réactions aqueuses (aérosol humide et gouttelette de nuage)

Plus récemment, la contribution de réactions radicalaires en phase aqueuse à la formation d'oligomères a été mise en évidence. Ainsi des composés tels que le glyoxal (Lim *et al.*, 2010 ; Ervens and Volkamer, 2010), le méthylglyoxal (Tan *et al.*, 2010) ou encore l'acide acétique (Tan *et al.*, 2012) en phase aqueuse sont oxydés et produisent des radicaux alkyles $R^\bullet$. Les radicaux ainsi formés sont alors susceptibles de se recombiner entre eux afin de former des oligomères qui s'accumulent en phase particulaire et constituent un nouvel apport d'AOS (Chen *et al.*, 2011). Le rôle des nuages sur la formation des AOS demeure toutefois incertain et fait actuellement le sujet de nombreuses études scientifiques (Ervens *et al.*, 2011).

Afin de comprendre les mécanismes de formation et les processus de vieillissement des aérosols organiques qui viennent d'être décrits, il est nécessaire de disposer de mesures détaillées de la composition chimique des aérosols. Dans la section suivante, après avoir rappelé brièvement les principales techniques de mesure de la matière organique, nous présenterons en détails l'instrument dont les mesures ont été exploitées au cours de notre étude : l'Aerosol Mass Spectrometer (AMS).

1.2.3 Caractérisation des aérosols organiques par la mesure

La grande majorité des techniques de mesure de la matière organique particulaire sont des techniques « off-line » c'est à dire qu'elles nécessitent la collecte d'un échantillon. Suite à leur prélèvement ces échantillons sont analysés par diverses méthodes : chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS), chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse (LC/MS),

spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), résonance magnétique nucléaire (NMR), ... Ces techniques de mesure ont l'avantage de fournir des informations détaillées sur les espèces chimiques individuelles et les groupements fonctionnels présents dans les aérosols organiques mais nécessitent le prélèvement de grandes quantités d'espèces particulières et donnent ainsi accès à des informations sur la nature des AOS à une faible résolution temporelle (heures ou jours) (*Hallquist et al., 2009*). Afin de pouvoir étudier les processus rapides de formation et de transformation de l'aérosol, et de s'affranchir des problèmes de prélèvement, des techniques de mesure « on-line » de l'aérosol, basées sur la spectrométrie de masse, se sont développées ces 10 dernières années. Les instruments développés sur ce principe de mesure sont des « Aerosol Mass Spectrometer » (AMS). Bien qu'ils fournissent généralement des informations moins précises sur les espèces individuelles constituant les aérosols organiques, leur temps d'acquisition rapide leur procure l'avantage de fournir quasiment en temps réel des informations détaillées sur la composition chimique globale des aérosols (espèces inorganiques et organiques).

L'Aerosol Mass Spectrometer, dont un schéma est donné en Figure 8, comporte trois parties principales : une entrée pour les aérosols (1), une chambre granulométrique (2) et une chambre de détection (3) pour la détermination de la composition chimique des aérosols.

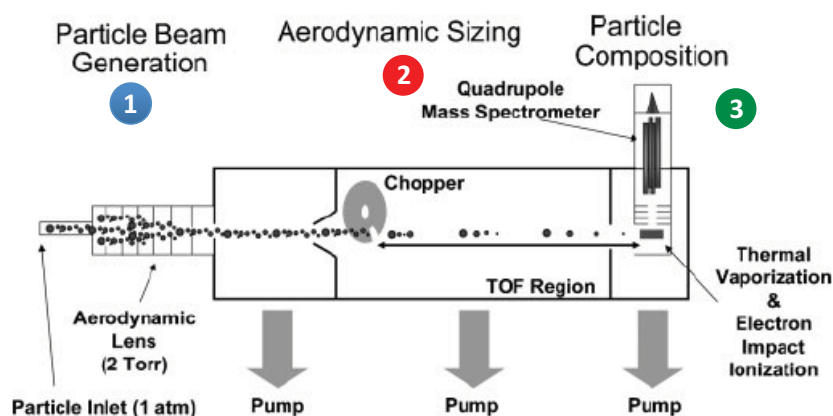


Figure 8 : Schéma de principe d'un AMS.

Les particules sont prélevées à travers une lentille aérodynamique qui les concentre dans un étroit faisceau. Une différence de pression entre l'entrée et la sortie de la lentille accélère les particules à travers cette dernière. Ainsi, les particules acquièrent une certaine vitesse qui dépend de leur diamètre aérodynamique (diamètre d'une sphère de densité 1 g cm^{-3}).

Une hélice placée près de la sortie de la lentille, intercepte le faisceau de particules et produit des impulsions de particules pour l'analyse des temps de vol (TOF). L'analyse du TOF consiste à mesurer le temps que met une particule à parcourir une certaine distance (TOF Région). La séparation des particules ne dépend que de la vitesse acquise lors de la phase d'accélération. Les particules ayant le plus petit diamètre aérodynamique parviendront au niveau de la chambre de détection les premières. Le TOF peut ensuite être converti en diamètre aérodynamique.

Une fois le faisceau arrivé au niveau de la chambre de détection, les particules heurtent une surface chauffée et, en fonction de la composition chimique et de la température de la surface, s'évaporent dans les 20 à 200 μs . Le panache de vapeur est alors ionisé par impact d'électrons et les ions qui en résultent sont analysés avec un spectromètre de masse qui se compose :

- d'une source d'ionisation qui évapore les molécules et les ionise. Dans le cas de l'AMS il s'agit d'une ionisation par un faisceau d'électrons (ionisation électronique),
- d'un analyseur qui sépare les ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z),
- d'un détecteur et d'un système de traitement : le détecteur transforme les ions en signal électrique et amplifie ce signal pour le traitement informatique. Plus les ions sont nombreux, plus le courant est important.

Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z . L'analyse des fragments m/z détectés et l'utilisation de tables de fragmentation (*Allan et al., 2004*), permet d'extraire la composition chimique complète de chaque type d'aérosols, à savoir les composés inorganiques (sulfate, nitrate, ammonium et chlore) et les composés organiques. Une analyse supplémentaire des spectres de masse de la matière organique peut être effectuée à travers une analyse statistique (PMF : Positive Matrix Factorization ; *Paatero and Tapper, 1994 ; Paatero, 1997*) qui permet classiquement de séparer la composante organique de l'aérosol en deux fractions : une hydrocarbonée (HOA : Hydrocarbon-like Organic Aerosol) et une très oxygénée (OOA : Oxygenated Organic Aerosol). Il a été mis en évidence que le spectre de masse de la fraction HOA était similaire à celui d'un aérosol émis par les véhicules et que son évolution dans l'atmosphère était comparable à des espèces anthropiques primaires telles que le EC, le CO ou les NO_x (Figure 9a). La fraction OOA, beaucoup plus oxygénée, présente quant à elle des variations caractéristiques des espèces secondaires comme par exemple le sulfate (Figure 9b). L'affinement de l'analyse de la fraction OOA permet désormais de la subdiviser en deux catégories : une part peu volatile et fortement oxydée (LV-OOA : Low Volatility OOA) et une autre plus volatile et moins oxydée (SV-OOA : Semi Volatility OOA) (*Ng et al., 2010*).

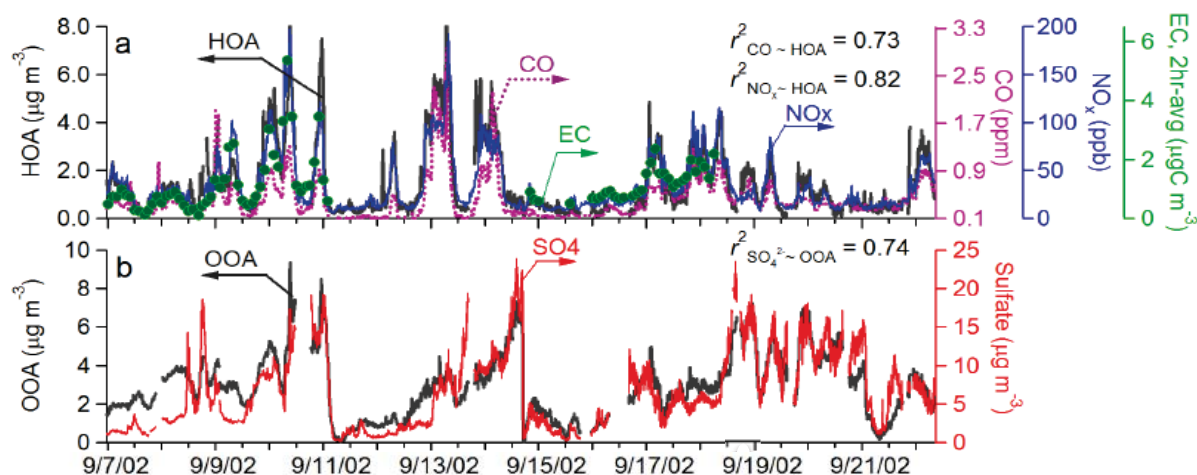


Figure 9 : Confrontation des évolutions temporelles des fractions organiques hydrocarbonée HOA (a) et oxygénée OOA (b) à celles d'espèces primaires et secondaires. Extraite de *Haddad (2011)*, d'après *Zhang et al. (2005)*.

Contrairement aux mesures sur filtres ou impacteurs en cascade, l'AMS offre l'avantage de fournir en temps réel la composition chimique des aérosols de diamètre inférieur à $1\ \mu\text{m}$ c'est pourquoi depuis une dizaine d'année, suite à l'émergence de ce nouvel instrument de mesure, de nombreuses études visant à caractériser la composition chimique des aérosols ont été réalisées. L'examen des données acquises au cours d'une quarantaine de campagnes de mesures à travers le monde par *Zhang et al. (2007)* montre que les espèces organiques contribuent à 45% à la masse totale de l'aérosol

submicronique suivies par les espèces inorganiques : sulfate (32%), ammonium (13%), nitrate (10%) et chlore (0,6%). Les auteurs rapportent également que ces composés organiques sont principalement d'origine secondaire (OOA) tant en milieu rural qu'en milieu urbain où ils représentent respectivement 95 et 64% de la masse totale de la composante organique. En Europe, *Lanz et al. (2010)* ont étudié les résultats d'une dizaine de campagnes ayant eu lieu sur le plateau suisse et en région alpine et ont relevé la variabilité saisonnière de la composition chimique des aérosols. Il est rapporté qu'en été au niveau du plateau suisse, la composante organique représente approximativement 66% de la masse des aérosols contre 33% pour la composante inorganique avec une répartition égale entre le sulfate, le nitrate et l'ammonium. En revanche, en hiver, la contribution de l'ensemble nitrate et sulfate s'élève à 50%, les composés organiques ne représentant plus que 33% de la masse. Des résultats similaires sont observés pour les autres sites situés en région alpine. Dans cette étude, l'inversion des tendances entre les deux saisons est attribuée à la formation de particules d'ammonium nitrate qui est favorisée lorsque les températures sont basses (*Seinfeld and Pandis, 1998*). Les auteurs rapportent également que les aérosols formés suite à la combustion de bois représentent une fraction considérable durant l'hiver (entre 17 et 49% des OA) tandis que durant le printemps et l'été les OOA et plus particulièrement les LV-OOA sont prédominants. Des résultats similaires ont été observés sur 3 sites de la région parisienne lors de la campagne hivernale de 2010 du projet MEGAPOLI (*Crippa et al., 2013b*) où la part des espèces organiques est prédominante (30-36%), celle du nitrate non négligeable (28-29%) et celle du sulfate (14-16%), de l'ammonium (12-14%) et du carbone élémentaire (7-13%) moins marquées. La contribution des AOS à la fraction organique est estimée entre 57 et 64% en fonction du site. Lors de la campagne d'été 2009, il a été constaté que l'origine des masses d'air avait une forte influence sur les concentrations massiques des espèces secondaires notamment le sulfate, le nitrate, l'ammonium et les AOS (*Freutel et al., 2013*). Des concentrations particulièrement élevées de ces espèces (respectivement d'environ $4 \mu\text{g m}^{-3}$, $2 \mu\text{g m}^{-3}$, $2 \mu\text{g m}^{-3}$ et $7 \mu\text{g m}^{-3}$) ont été mesurées dans le cas de masses d'air originaire d'Europe continentale tandis que pour des masses d'air en provenance de l'Atlantique des concentrations beaucoup plus faibles ont été observées (respectivement d'environ $1 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ et $1-3 \mu\text{g m}^{-3}$).

Par rapport aux techniques d'analyse « off-line », les mesures AMS constituent une base intéressante pour la modélisation de la chimie atmosphérique : elles permettent de disposer directement de la composition chimique détaillée des particules d'aérosol et ainsi de pouvoir évaluer les performances des paramétrisations implémentées dans les modèles à correctement simuler la formation des aérosols organique. Ces paramétrisations font l'objet de la partie suivante.

1.3 PARAMÉTRISATIONS DE LA FORMATION DES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES

La complexité des mécanismes de formation et de la composition chimique des aérosols organiques rend le développement de paramétrisations de formation des AOS particulièrement délicat. Actuellement, deux méthodes distinctes sont utilisées afin de traiter ces processus dans les modèles. Une de ces méthodes est explicite : la formation des AOS est traitée *via* des schémas chimiques détaillés (*i.e.* des schémas chimiques détaillés décrivant l'oxydation en phase gazeuse des COV sont couplés à un module d'équilibre de phase). Par exemple, le modèle GECKO-A (Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere ; *Aumont et al., 2005*) génère le schéma

chimique explicite d'un ensemble de précurseurs donné, le transfert gaz/particules de chaque espèce organique générée est ensuite représenté par un processus d'absorption suivant la loi de Raoult (Camredon *et al.*, 2007). En raison de leur très grande dimension, il n'est pas, à l'heure actuelle, envisageable d'implémenter de tels schémas dans les modèles tridimensionnels de chimie-transport, ils sont plutôt dédiés à l'étude de processus. Pour palier à cette contrainte et simuler la formation des AOS, une méthode empirique est utilisée pour développer des paramétrisations dans les modèles 3D. Il s'agit d'une représentation simplifiée où la formation des AOS résulte de l'oxydation d'un précurseur gazeux par un oxydant de l'atmosphère (radical hydroxyle : HO^{*}, ozone : O₃ ou radical nitrate : NO₃^{*}) en terme de masse. La contribution de chaque précurseur gazeux à la formation d'AOS est paramétrée sur la base d'expériences menées en chambres de simulation atmosphériques. Dans cette partie, les principales paramétrisations empiriques utilisées pour la modélisation régionale de formation des AOS sont présentées.

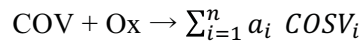
1.3.1 Modèle à deux produits

Sur la base de résultats d'expériences réalisées en chambres de simulation atmosphérique, la première méthode empirique visant à développer des paramétrisations de formation d'aérosols organiques secondaires à partir de précurseurs gazeux fut proposée par Odum *et al.* (1996). Ils introduisent la notion de rendement massique Y . En faisant l'hypothèse que la condensation des COSV_{*i*} sur les particules préexistantes se fait majoritairement par un processus d'absorption, la paramétrisation du rendement de formation Y , dépendante de la masse d'aérosols organiques C_{om} présente dans le système, s'écrit de la façon suivante:

$$Y = \frac{C_{om}}{\Delta COV} \quad (1.8)$$

où C_{om} représente la masse d'aérosols organiques formée et ΔCOV la masse de précurseur ayant été consommée.

La formation d'AOS à partir de l'oxydation d'un précurseur gazeux peut être schématisée de la manière suivante :



où COV est le composé précurseur, Ox un des oxydants atmosphériques et a_i la fraction molaire (coefficient stoechiométrique) du COV impliqué dans la formation du COSV_{*i*}.

En supposant que la concentration des différents produits d'oxydation d'un COV est proportionnelle à la quantité de COV ayant réagi, la fraction massique α_i s'exprime par :

$$\alpha_i = \frac{C_i}{\Delta COV} = a_i \frac{M_i}{M_{COV}} \quad (1.9)$$

avec C_i la concentration massique totale du COSV_{*i*} (μg m⁻³) qui correspond à la somme des concentrations du COSV_{*i*} dans la phase gaz et dans la phase particulaire de telle sorte que $C_i = C_i^{(g)} + C_i^{(p)}$, ΔCOV la concentration massique de COV ayant réagi (μg m⁻³), a_i la fraction molaire (coefficient stoechiométrique) du précurseur engagé dans la formation du COSV_{*i*}, M_i et M_{COV} respectivement les masses molaires du COSV_{*i*} et du COV précurseur (g mol⁻¹).

La réaction d'oxydation d'un précurseur gazeux met par ailleurs en avant l'implication de divers COSV_i dont il convient de tenir compte dans la paramétrisation du rendement massique global Y qui s'exprime alors comme :

$$Y = \sum_{i=1}^n Y_i = \sum_{i=1}^n \frac{C_i^{(p)}}{\Delta \text{COV}} \quad (1.10)$$

où Y_i représente la contribution individuelle de chaque composé i à la formation d'AOS.

En imposant la conservation de la masse $C_i = C_i^{(g)} + C_i^{(p)}$ et en combinant les équations (1.7), (1.9) et (1.10), la contribution Y_i de chaque espèce s'exprime en fonction de la constante de partage entre les différentes phases $K_{om,i}$ définie selon le modèle de *Pankow (1994)* (Eq. (1.7)), de la fraction massique α_i et de la concentration massique en aérosols organiques C_{om} :

$$Y_i = \frac{\alpha_i K_{om,i} C_{om}}{1 + K_{om,i} C_{om}} \quad (1.11)$$

D'après cette équation, il apparaît que:

- si la concentration en aérosols organiques C_{om} est infiniment forte ou si la constante de partage $K_{om,i}$ est élevée alors Y_i est égal à α_i ;
- si la concentration en aérosols organiques C_{om} avoisine zéro ou si la constante de partage $K_{om,i}$ est faible alors Y_i est proportionnel à C_{om} .

Pour déterminer les paramètres de cette équation (α_i , $K_{om,i}$), *Odum et al. (1996)* utilisent les résultats d'expériences réalisées en chambre de simulation avec différentes espèces chimiques organiques (m-xylène, 1,2,4-triméthylbenzène et α -pinène). Pour chaque précurseur gazeux, une série d'expériences est menée en faisant varier sa concentration initiale (COV_0). A la fin de chaque expérience, lorsque la masse d'aérosols n'évolue plus, la quantité de précurseur ayant été consommée (ΔCOV) et la masse totale d'aérosols organiques produite (C_{om}) sont relevées. Le rendement global Y est déduit de ces données en appliquant l'expression (1.8) et est reporté en fonction de C_{om} pour chaque expérience. Ces résultats permettent de déterminer de manière empirique les paramètres de l'équation (1.11) à savoir les constantes de partage $K_{om,i}$ et les fractions massiques α_i . *Odum et al. (1996)* supposent alors que l'oxydation de chaque précurseur peut former deux composés modèles ($i=2$). Les paramètres α_1 , α_2 , $K_{om,1}$ et $K_{om,2}$ sont déterminés afin de reproduire les données expérimentales. Par exemple, la Figure 10 représente la paramétrisation à deux produits pour l'oxydation de l' α -pinène. Les valeurs de α_1 , α_2 , $K_{om,1}$ et $K_{om,2}$ sont évaluées à respectivement à 0,038 ; 0,326 ; 0,171 et 0,004 afin d'ajuster le rendement massique des AOS aux données expérimentales.

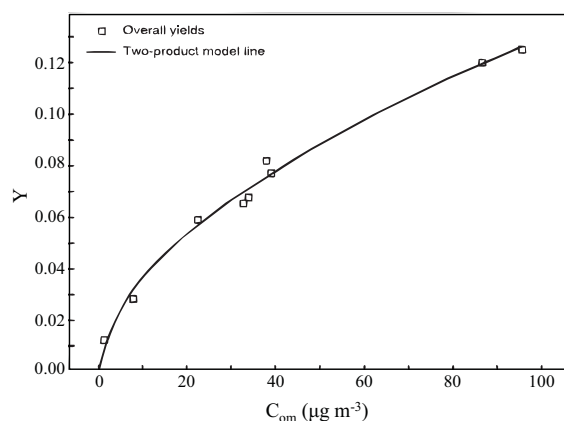


Figure 10 : Rendement en AOS pour l' α -pinène en fonction de la masse d'aérosols organiques formée C_{om} . Chaque symbole représente le rendement obtenu pour une expérience d'oxydation donnée. La ligne continue représente la courbe du modèle à deux produits (courbe d'Odum déterminée de façon empirique pour reproduire les données expérimentales). D'après *Odum et al. (1996)*.

Bien que la capacité du modèle à deux produits à reproduire les rendements massiques obtenus en laboratoire soit avérée pour de nombreuses espèces (*Odum et al., 1996*), l'extrapolation de résultats issus d'expériences en chambre de simulation aux conditions atmosphériques soulève quelques problèmes. Tout d'abord, cette approche limite l'oxydation d'un COV à la formation de deux produits alors qu'il est désormais bien établi que dans l'atmosphère l'oxydation de certaines espèces peut conduire à la formation d'un grand nombre de composés. Par ailleurs, les rendements massiques sont déterminés sur la base d'expériences conduites dans des conditions particulières : les niveaux de concentration des oxydants atmosphériques, la température ou encore l'humidité relative sont fixés lors des expériences alors qu'en atmosphère réelle leurs variations entraînent des modifications de la distribution des produits pouvant former des AOS. Par exemple, ces expériences sont généralement réalisées dans une gamme de température relativement restreinte se situant à proximité de 298K. En haute troposphère, où les températures sont nettement inférieures à 298K, certains produits d'oxydation qui pourraient résider totalement ou partiellement en phase gazeuse à 298K, sont susceptibles d'être transférés en phase particulaire (*Hallquist et al., 2009*).

L'utilisation de variables expérimentales est donc entachée de nombreuses incertitudes dont la réduction nécessite de réaliser une multitude d'expériences sous diverses conditions pour chaque précurseur. Ainsi, l'impact de la concentration initiale en COV (*Presto and Donahue, 2006 ; Shilling et al., 2009*), du niveau de NO_x (*Ng et al., 2007 ; Zhang et al., 2012*), du type d'oxydant (*Cai and Griffin, 2006 ; Fry et al., 2009*), de la température (*von Hessberg et al., 2009 ; Saathoff et al., 2009*), de l'humidité relative (*Seinfeld et al., 2001 ; von Hessberg et al., 2009*), de l'intensité lumineuse (*Hildebrandt et al., 2009*), sur les rendements en AOS ont fait l'objet de nombreuses études scientifiques. Par exemple, *Pathak et al. (2008)* ont étudié l'influence de la température sur la formation des aérosols organiques secondaires à partir de l'ozonolyse du β -pinène. Les auteurs observent une augmentation de la production d'aérosols organiques secondaires d'un facteur 2 à 3, suivant la concentration de β -pinène ayant réagi, lorsque la température diminue de 40 à 0°C. Ils attribuent ces changements à des modifications du partitionnement des espèces semi-volatiles produites entre la phase gazeuse et particulaire plutôt qu'à une distribution différente des produits d'oxydation du β -pinène avec la température. *Edney et al. (2000)*, qui ont mesuré l'effet de différentes

humidités relatives sur la quantité d'AOS formée à partir de l'oxydation du toluène en présence/absence de particules de sulfate d'ammonium, concluent que la variation d'humidité relative n'a pas d'incidence sur la quantité d'AOS formée. En revanche, *Seinfeld et al. (2001)* montrent que plus l'humidité relative est élevée et plus les quantités d'AOS formées suite à l'ozonolyse de l' α -pinène, du β -pinène, du 3-carène et du cyclohexène sont élevées. *Zhang et al. (2012)* ont examiné l'impact du niveau de NO et de l'humidité relative sur les AOS produits suite à la photo-oxydation de la méthacroléine (MACR), composé chimique issu de l'oxydation de l'isoprène. Ils rapportent que pour de faibles niveaux initiaux en NO ($[MACR]/[NO] \sim 2,7$), une quantité plus importante d'AOS est produite dans des conditions sèches (humidité relative : 5-20%) qu'en conditions humides (humidité relative : 30-80%). Or, pour des niveaux initiaux en NO plus élevés ($[MACR]/[NO] \sim 0,9$) la formation d'AOS est maximale dans des conditions humides. La formation des AOS à partir des composés organiques volatils est donc très complexe et particulièrement difficile à représenter dans les modèles de chimie-transport.

Les premiers modules de formation d'AOS sont basés sur cette paramétrisation à deux-produits qui se trouve désormais largement utilisée dans les modèles de chimie-transport. Parmi ces modules figure principalement le module Secondary Organic Aerosol Model (SORGAM ; *Schell et al., 2001*), implémenté dans des modèles européens tels que EURAD (*Memmesheimer et al., 2004*), LOTOS-EUROS (*Schaap et al., 2008*), REM-CALGRID (*Stern et al., 2007*), LM-MUSCAT (*Wolke et al., 2004a ; 2004b*) et américains comme WRF-Chem (*Grell et al., 2005*). Ce module est développé d'après l'approche à deux produits afin de paramétrer le rendement massique en AOS résultant de l'oxydation en régime haut-NO_x de précurseurs anthropiques (toluène, xylène, crésol, alcanes et alcènes à chaînes longues) et biogéniques (α -pinène et limonène).

L'accroissement des connaissances concernant la nature des AOS et la complexité de leurs mécanismes de formation, mis en lumière la nécessité de reconsidérer le modèle à deux produits. Il convient de noter que les rendements mesurés en laboratoires résultent d'expériences qui généralement n'excèdent pas quelques heures. Cette approche ne tient donc pas compte du processus de vieillissement des COSV_i observé plus récemment en laboratoire après quelques heures de réaction (*Donahue et al., 2006 ; Hallquist et al., 2009*). De plus, des études ont montré que l'oxydation successive des aérosols organiques et de leurs précurseurs entraîne la formation d'espèces moins volatiles et plus hygroscopiques (*Jimenez et al., 2009*). Afin de tenir compte du vieillissement des AOS dans l'atmosphère, de nouvelles paramétrisations décrivant de manière plus détaillée la volatilité des espèces et leur partitionnement entre la phase gazeuse et la phase particulaire, furent développées et sont présentées dans la section suivante.

1.3.2 Modèle Volatility Basis Set (VBS)

Comme souligné dans la section 1.2.3, le développement de techniques de mesure de pointe telles que l'AMS a permis de caractériser plus finement la fraction organique des aérosols. La composante organique de l'aérosol peut être subdivisée en deux fractions : une hydrocarbonée (HOA) assimilable à des AOP, et une plus oxygénée (OOA) correspondant à des AOS. Ces espèces sont caractérisées par leur niveau d'oxydation défini par le rapport O/C, plutôt que par leur origine (primaire vs. secondaire). Les HOA disposent d'un rapport O/C inférieur à 0,2 et les OOA supérieur à 0,2 (*Aiken et al., 2008*). Les OOA sont séparés en deux catégories suivant leur volatilité : les LV-OOA et SV-OOA (§ 1.2.3).

Suite à cette nouvelle définition de l'aérosol organique, *Donahue et al. (2006)* ont introduit une nouvelle paramétrisation visant à représenter les composés organiques secondaires suivant leur volatilité : la « Volatility Basis Set » (VBS). Le coefficient de partitionnement (Y_i) décrit la répartition d'un COSV_i entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Pour rappel, la fraction d'un COSV_i présent en phase particulaire est exprimée par :

$$Y_i = \frac{C_i^{(p)}}{C_i^{(g)} + C_i^{(p)}} = \frac{K_{om,i} C_{om}}{1 + K_{om,i} C_{om}}; \quad Y = \sum_i \alpha_i Y_i \quad (1.12)$$

Donahue et al. (2006) définissent la concentration saturante C_i^* ($\mu\text{g m}^{-3}$) permettant de définir la volatilité d'un COSV_i telle que $C_i^* = 1/K_{om,i}$. L'équation devient :

$$Y_i = \frac{1}{1 + C_i^*/C_{om}} \quad (1.13)$$

Comme présenté sur la Figure 11a, la volatilité d'un COSV_i est d'autant plus importante et ainsi sa contribution à la formation d'AOS d'autant plus réduite que la concentration saturante C_i^* est forte. Par rapport à l'approche à deux-produits (§ 1.3.1), la paramétrisation VBS définit plusieurs classes de volatilité sur la base des concentrations saturantes C_i^* .

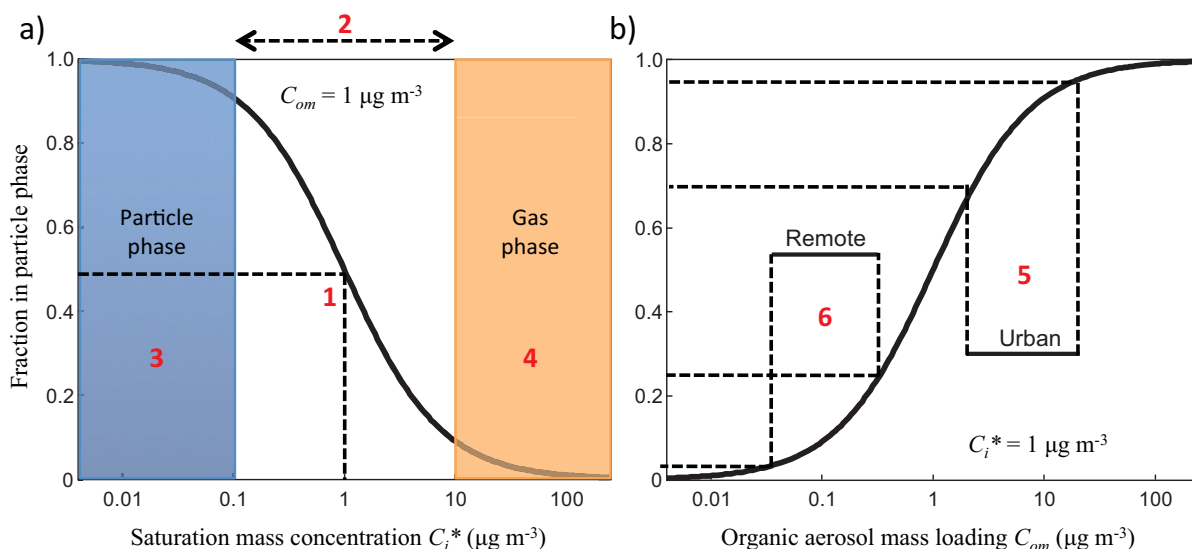


Figure 11 : a) Fraction de COSV_i dans la phase particulaire en fonction de la concentration saturante C_i^* pour une concentration massique totale en aérosols organiques $C_{om} = 1 \mu\text{g m}^{-3}$, et b) en fonction de C_{om} pour $C_i^* = 1 \mu\text{g m}^{-3}$. L'intervalle approximatif de C_{om} observées sur des sites ruraux et urbains est représenté par les lignes droites. Les différents chiffres présents sur la figure a) sont détaillés ci dessous. Adaptée de *Kroll and Seinfeld (2008)*.

La Figure 11a) permet d'expliquer le partitionnement des composés organiques entre les phases gazeuse et particulaire sur la base de la concentration saturante C_i^* :

- si C_i^* équivaut à la concentration massique totale de la phase organique C_{om} (1) alors le COSV_i est réparti de manière équitable entre les deux phases ($\xi_i = 0,5$) ;

- pour $C_i^* = 10^x$ (valeur pour laquelle la répartition entre les deux phases est équitable ; dans cet exemple $x=0$), Y_i suit une décroissance quasiment linéaire dans un intervalle de C_i^* compris entre 10^{x-1} et 10^{x+1} (2);
- en dehors de cet intervalle, la quasi-totalité du $COSV_i$ se trouve dans une seule phase : principalement en phase particulaire si $C_i^* < 0,1 C_{om}$ (3) et en phase gazeuse si $C_i^* > 10 C_{om}$ (4).

Les changements de C_{om} dans l'atmosphère entraînent des modifications du partitionnement du $COSV_i$ entre les différentes phases (Figure 11b). Pour une concentration saturante fixée ($C_i^*=1 \mu\text{g m}^{-3}$), C_{om} accusant des niveaux plus forts à proximité des sources d'émissions (environnements urbains), les $COSV_i$ résident principalement en phase particulaire (5). Inversement, dans les environnements ruraux, les niveaux de C_{om} sont moins marqués et les $COSV_i$ demeurent préférentiellement en phase gazeuse (6).

Donahue et al. (2006) ont proposé que la myriade de composés présents dans l'atmosphère soit décrite en regroupant les espèces aux volatilités similaires dans une dizaine de classes de volatilités différentes établies en fonction de la concentration saturante C_i^* . Ces classes s'étendent sur un intervalle allant de 10^{-2} à $10^6 \mu\text{g m}^{-3}$ et sont espacées d'un ordre de grandeur. Dans les conditions classiquement rencontrées dans l'atmosphère, ($1 < C_{om} < 100 \mu\text{g m}^{-3}$), elles permettent de définir des groupes de composés aux caractéristiques proches :

- les composés peu volatils (Low Volatil Organic Compounds, LVOC) ayant une valeur de C_i^* comprise entre $0,01$ et $1 \mu\text{g m}^{-3}$ qui résident majoritairement en phase particulaire ;
- les composés organiques semi-volatils (Semi Volatil Organic Compounds, SVOC) ayant une valeur de C_i^* comprise entre 10 et $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ qui peuvent se trouver en phase gazeuse comme en phase condensée ;
- les composés modérément volatils (Intermediate Volatil Organic Compounds, IVOC) ayant une valeur de C_i^* comprise entre 10^4 et $10^6 \mu\text{g m}^{-3}$ qui se retrouvent quasiment entièrement dans la phase gazeuse et ne contribuent donc pas à la formation d'AOS.

Deux autres groupes sont également définis et correspondent à des composés soient uniquement volatils, soient uniquement en phase particulaire et qui n'apparaissent pas dans l'intervalle défini par l'approche VBS:

- les composés non volatils (Non-Volatil Organic Compounds, NVOC) avec une valeur de C_i^* inférieure à $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ qui se situent exclusivement en phase particulaire. Certains études suggèrent de les associer à la première classe de volatilité (*Tsimpidi et al., 2010*) ;
- les composés volatils (Volatil Organic Compounds, VOC) avec une valeur de C_i^* supérieure à $10^6 \mu\text{g m}^{-3}$.

Dans le modèle VBS, les concentrations saturantes C_i^* , inversement proportionnelles aux constantes de partage $K_{om,i}$, sont fixées. Afin d'exprimer la fraction massique totale d'aérosols organiques Y , il est alors nécessaire d'évaluer les valeurs des fractions massiques α_i . Pour cela, des résultats expérimentaux sont utilisés. La Figure 12 illustre la manière dont les mesures expérimentales d'une réaction d'ozonolyse d'un composé biogénique modèle, l' α -pinène, sont utilisées pour paramétrer le rendement en aérosols organiques dans le modèle VBS (*Donahue et al., 2009*). Une série d'expériences est menée en faisant varier la concentration initiale d'isoprène (COV_0). A la fin de chaque expérience, la quantité d'isoprène ayant été consommée (ΔCOV) et la masse totale d'aérosols

organiques produite (C_{om}) sont relevées ce qui permet de calculer la fraction massique totale d'aérosols organiques (Y). Cette dernière est alors rapportée en fonction de la concentration d'aérosols organiques présents dans le système C_{om} et les fractions massiques α_i sont déterminées sur la base des valeurs expérimentales.

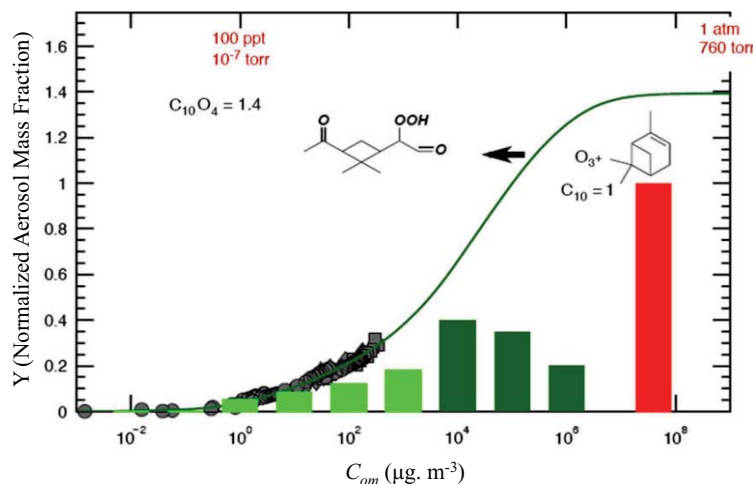
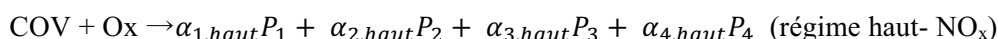
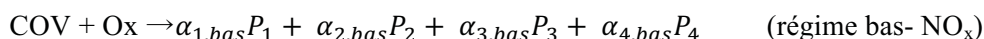


Figure 12 : Distribution des produits d'ozonolyse de l' α -pinène selon la distribution VBS. L'axe des ordonnées représente la fraction massique d'aérosol (ou rendement). Les carrés gris représentent les fractions massiques déterminées expérimentalement. L'histogramme rouge correspond à la concentration massique initiale en précurseur. Les histogrammes verts clairs sont les fractions massiques des 6 premières classes de volatilité déterminées sur la base des résultats expérimentaux. Les histogrammes verts foncés sont les fractions massiques des 3 autres classes de volatilité dont les valeurs sont déterminées afin d'assurer un équilibre de masse avec le précurseur. Issue de *Hallquist et al. (2009)*.

a) Régimes haut- NO_x et bas- NO_x

Dans l'atmosphère, les composés organiques volatils s'oxydent et forment des radicaux peroxy $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ (§ 1.2.2). Ces $\text{R}(\text{OO}^\bullet)$ réagissent avec eux-mêmes ou $\text{H}(\text{OO}^\bullet)$ pour former des composés organiques secondaires, caractérisés par leur pression de vapeur saturante. Lorsque les concentrations en NO_x sont élevées, les radicaux peroxy peuvent réagir avec NO pour former des produits secondaires différents (nitrate organique, ...) présentant des pressions de vapeur saturantes qui leur sont propres. Par conséquent, la quantité de NO_x influence les rendements en AOS. Une nouvelle paramétrisation de la fraction massique α_i pour chaque classe de concentration saturante dépendante des conditions de NO_x a été développée dans le modèle VBS (*Presto et al., 2005b; Lane et al., 2008a*).

Lane et al. (2008a) utilisent une distribution VBS composée de 4 classes de concentrations saturantes telles que C_i^* est comprise entre 1 et 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$ à 300K. La distribution massique des produits d'oxydation d'un COV de chaque classe de volatilité (P_1 , P_2 , P_3 et P_4) en régime bas et haut NO_x est décrite par :



Dans cette paramétrisation, les classes de concentration saturante des produits d'oxydation restent identiques en régimes haut- NO_x et bas- NO_x . Les fractions massiques de chacune de ces classes sont par contre différentes entre ces 2 régimes. Le régime est considéré comme bas- NO_x dès lors que le

rapport COV/ NO_x est supérieur à 10 ppbC ppb⁻¹ et haut-NO_x lorsqu'il est inférieur à 3 ppbC ppb⁻¹. Bien que les mêmes produits (P₁ à P₄) soient utilisés pour chaque voie réactionnelle, les fractions massiques α qui déterminent la distribution des produits sont dépendantes des conditions de NO_x. La combinaison des fractions massiques déterminées pour chaque régime permet d'exprimer la fraction massique totale α_i pour chaque produit :

$$\alpha_i = \alpha_{i,haut}B + \alpha_{i,bas}(1 - B) \quad (1.14)$$

avec B le rapport de branchement qui détermine la fraction de radicaux R(OO[•]) réagissant avec NO (régime haut-NO_x).

Le rapport de branchement B, défini comme le rapport entre le taux de réaction de R(OO[•]) avec NO et la somme des taux de réactions de R(OO[•]) avec NO et les autres peroxydes R(OO[•]) et H(OO[•]), s'exprime ainsi :

$$B = \frac{[R(OO^{\bullet}) + NO]}{[R(OO^{\bullet}) + NO] + [R(OO^{\bullet}) + R(OO^{\bullet})] + [R(OO^{\bullet}) + H(OO^{\bullet})]} \quad (1.15)$$

Les fractions massiques α_i évoluent de telle sorte que :

- pour un régime bas-NO_x, les radicaux R(OO[•]) réagissent en priorité avec R(OO[•]) et H(OO[•]), B $\approx$ 0 et par conséquent $\alpha_i = \alpha_{i,bas}$;
- pour un régime haut-NO_x, les radicaux R(OO[•]) réagissent avec NO, B $\approx$ 1 et par conséquent $\alpha_i = \alpha_{i,haut}$.

Cette nouvelle version du modèle VBS fut initialement implémentée dans le mécanisme chimique en phase gazeuse SAPRC99 du modèle de chimie-transport PMCAMx (*Lane et al.*, 2008a ; 2008b). Les fractions massiques α furent ensuite réévaluées par *Murphy and Pandis (2009)* sur la base de nouvelles mesures réalisées par spectrométrie de masse. Le Tableau 3 référence les différentes fractions massiques α pour chaque classe de volatilité d'espèces organiques pour des régimes haut- et bas-NO_x telles qu'elle furent implémentées dans le mécanisme chimique en phase gazeuse RACM par *Ahmadv et al. (2012)*. Dans de tels mécanismes, toutes les espèces ne sont pas représentées individuellement, certaines sont regroupées au sein d'une même espèce modélisée (§ 2.2.1b). Le rendement en aérosols organiques d'une espèce modélisée est déterminé par la même méthode que décrite précédemment mais au lieu de ne tenir compte que des valeurs expérimentales obtenues pour une espèce, les points expérimentaux disponibles pour les diverses espèces constituant l'espèce modélisée sont considérés. Pour l'ensemble des alcanes (HC5 et HC8), la paramétrisation pour le régime haut-NO_x prévoit des rendements en AOS 50% plus faibles que dans le cas du régime bas-NO_x sur l'ensemble des classes de volatilité. Bien que les différences soient moins marquées pour les autres précurseurs, la production d'AOS en régime bas-NO_x s'avère plus importante qu'en régime haut-NO_x pour la majorité des espèces. Les sesquiterpènes (SESQ) semblent être les seuls COV pour lesquels les rendements ne sont pas liés à la quantité de NO_x présente dans le système. Cependant, cette observation est controversée par *Ng et al. (2007)* qui rapportent que la production d'AOS suite à l'oxydation de sesquiterpènes (longifolène et l'aromadendrene) serait, à l'opposé des autres COV, plus efficace en régime haut-NO_x.

Espèces RACM	Régime haut-NOx				Régime bas-NOx			
	1	10	100	1000	1	10	100	1000
HC5	0,0000	0,0375	0,0000	0,0000	0,0000	0,0750	0,0000	0,0000
HC8	0,0000	0,1500	0,0000	0,0000	0,0000	0,3000	0,0000	0,0000
OLT	0,0008	0,0045	0,0375	0,1500	0,0045	0,0090	0,0600	0,2250
OLI	0,0030	0,0255	0,0825	0,2700	0,0225	0,0435	0,1290	0,3750
TOL	0,0030	0,1650	0,3000	0,4350	0,0750	0,2250	0,3750	0,5250
XYL, CSL	0,0015	0,1950	0,3000	0,4350	0,0750	0,3000	0,3750	0,5250
ISO	0,0003	0,0225	0,0150	0,0000	0,0090	0,0300	0,0150	0,0000
SESQ	0,0750	0,1500	0,7500	0,9000	0,0750	0,1500	0,7500	0,9000
API, LIM	0,0120	0,1215	0,2010	0,5070	0,1073	0,0918	0,3587	0,6075

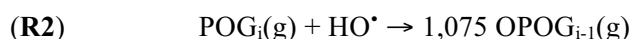
Tableau 3 : Distribution VBS implémentée dans le modèle de chimie-transport WRF-Chem (concentrations saturantes fixées à 1, 10, 100 et 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$ à 300K) des fractions massiques α des régimes haut et bas-NOx pour chaque espèce de regroupement du mécanisme chimique en phase gaz RACM. Issu des travaux de *Ahmadov et al. (2012)*.

b) Vieillessement chimique

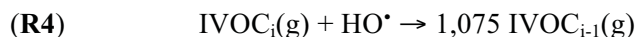
Les espèces organiques incluses dans le modèle VBS ne sont pas inertes dans l'atmosphère, elles sont susceptibles de subir des transformations par le biais de réactions chimiques constituant le « vieillissement chimique » des composés. Ces réactions chimiques altèrent la volatilité des produits, la quantité d'AOS et par conséquent le partitionnement des espèces entre les différentes phases. L'intégration dans le modèle VBS d'un processus de vieillissement permet de représenter de manière plus réaliste l'évolution des espèces organiques dans l'atmosphère (*Shrivastava et al., 2008 ; Donahue et al., 2009 ; Tsimpidi et al., 2010*).

Tsimpidi et al. (2010) propose une paramétrisation du vieillissement des espèces organiques en supposant que tous les composés sont susceptibles de réagir chimiquement. Les AOS sont répartis en 3 groupes dépendant de la volatilité de leur précurseur : les S-SOA dont les précurseurs sont des SVOC tels que $C^* \leq 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$, les I-SOA formés à partir des IVOC caractérisés par $10^3 \leq C^* \leq 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$ et les V-SOA issus de l'oxydation des VOC disposant de $C^* > 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$.

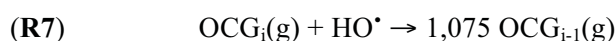
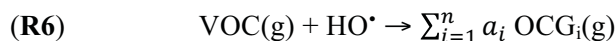
Cette paramétrisation est établie en considérant en premier lieu que l'évaporation d'une partie des aérosols organiques primaires (POA) entraîne la production (**R1**) d'espèces organiques gazeuses (POG), appartenant à la classe de volatilité « i », dont l'oxydation par les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ (**R2**) aboutit à la formation d'espèces plus oxygénées et donc moins volatiles (OPOG) affectées à la classe de volatilité « i-1 ». Ces produits d'oxydation se partitionnent alors entre les phases gazeuse et particulaire suivant leur volatilité (**R3**). Des aérosols organiques oxydés sont créés.



Les composés modérément volatils (IVOC) qui, lors de leur émission, résident totalement en phase gazeuse, subissent le même schéma de vieillissement aboutissant à la formation de I-SOA (**R4**, **R5**).



L'oxydation des composés organiques volatils (**R6**) génère quant à elle une multitude d'espèces organiques (OCG) susceptibles de subir à leur tour des processus d'oxydation (**R7**) et de condenser sur les particules d'aérosol (**R8**).



De manière générale, l'oxydation d'un composé organique gazeux (g) présent dans la classe de volatilité « i » aboutit à la formation d'un composé organique oxydé attribué à la classe de volatilité « i-1 » moins volatile (**R2**, **R4**, **R7**). Ces réactions supposent donc que chaque étape d'oxydation réduit la volatilité des espèces d'un ordre de grandeur comme présenté sur la Figure 13. Par ailleurs, une constante de réaction des espèces avec HO[•], classiquement de l'ordre de 10⁻¹¹ cm³ molec⁻¹ s⁻¹ (Atkinson and Arey, 2003 ; Seinfeld and Pandis, 2006 ; Murphy and Pandis, 2009), est utilisée et la masse du composé produit est augmentée de 7,5% dans le but de tenir compte du potentiel gain d'atomes d'oxygène sur les molécules durant le phénomène d'oxydation.

De nombreuses études ont porté sur l'impact de la prise en compte du processus de vieillissement dans le modèle VBS et s'accordent sur le fait qu'elle entraîne généralement une augmentation significative de la masse d'AOS simulée. Shrivastava et al. (2008) rapportent d'une étude menée sur les Etats-Unis que la prise en compte de ce processus entraîne une augmentation de 50% de la masse totale d'espèces organiques. Lane et al (2008b) observent quant à eux que la concentration maximale d'AOS simulée sur un domaine couvrant la partie Est des Etats-Unis est quasiment doublée en intégrant le vieillissement des espèces: elle passe de 6,8 à 10,1 µg m⁻³. L'apport supplémentaire d'AOS lorsque le vieillissement des précurseurs anthropiques est considéré est estimé par Farina et al (2010) entre 2,7 et 9,3 Tg an⁻¹.

De manière générale, il a été relevé que les simulations utilisant l'approche VBS dans laquelle l'évaporation des aérosols organiques primaires et le vieillissement chimique des IVOC et SVOC en phase gazeuse étaient pris en compte fournissaient des résultats plus en accord avec les mesures que l'approche de base. Des comparaisons entre les aérosols organiques simulés par la méthode VBS et ceux dérivés de mesures réalisées via à un spectromètre de masse ont par exemple été réalisées sur la ville de Mexico et ont mis en avant une meilleure estimation des concentrations en aérosols organiques par les modèles (Tsimpidi et al., 2010 ; Hodzic et al., 2010). En raison de son succès, l'approche VBS est implémentée dans de nombreux modèles de chimie-transport afin de modéliser les aérosols organiques primaires et secondaires sur les Etats-Unis (WRF-Chem : Shrivastava et al., 2011 ; Ahmadov et al., 2012), sur Mexico City (PMCAMx : Tsimpidi et al., 2011) et sur l'Europe (PMCAMx : Fountoukis et al., 2011 ; EMEP : Bergström et al., 2012 ; CHIMERE : Zhang et al., 2013).

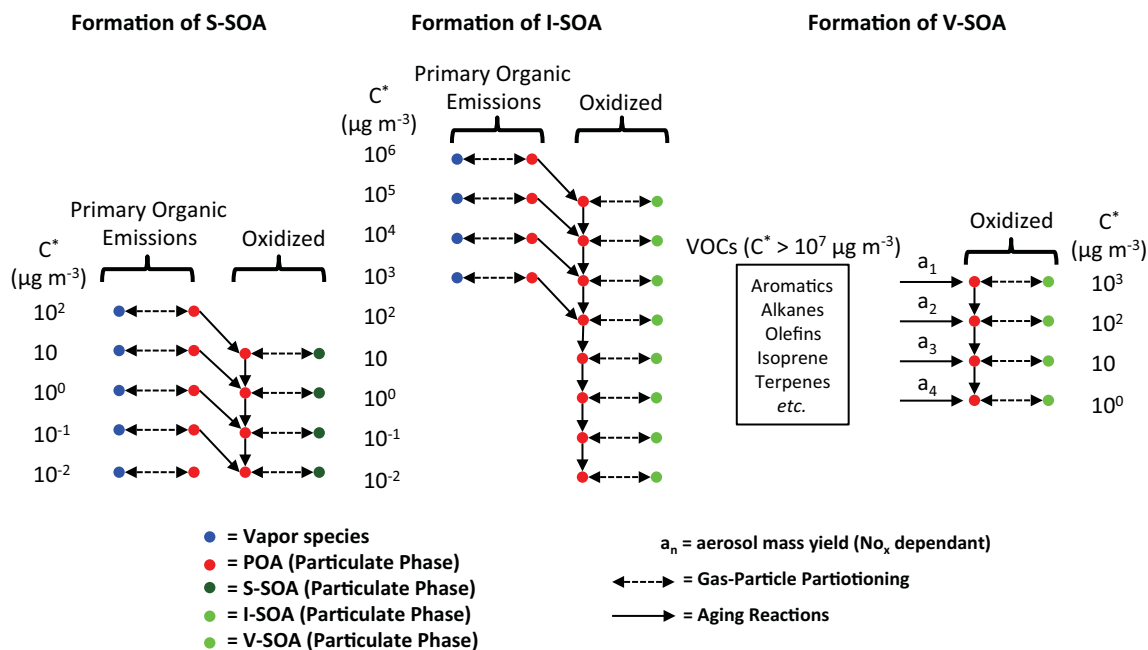


Figure 13 : Schématisation du processus de vieillissement des espèces organiques intégré dans le modèle VBS. C^* représente les classes de concentrations saturantes pour groupe d'AOS formés. Issue de *Tsimpidi et al. (2010)*.

1.3.3 Modèle Volatility Basis Set à deux dimensions (VBS-2D)

Les réactions d'oxydation ayant lieu dans l'atmosphère font évoluer la composition chimique des aérosols organiques. Ces réactions aboutissent à des modifications de la volatilité des composés que le modèle VBS classique vu précédemment (VBS-1D) vise à représenter. Cependant, parallèlement aux changements de volatilité (C^*), le contenu en atomes d'oxygène des espèces organiques est altéré. Ainsi, pour une classe de volatilité fixée, la composition chimique de la matière organique est fortement influencée par le rapport de la masse d'oxygène sur la masse de carbone des composés (rapport O/C). Le modèle VBS-1D a été amélioré afin de prendre en compte ce paramètre aboutissant ainsi au modèle VBS-2D (*Jimenez et al., 2009 ; Donahue et al., 2011 ; Donahue et al., 2012*).

Récemment, le développement des techniques de mesure des aérosols organiques et notamment de la spectrométrie de masse, ont permis de mettre en lumière la forte contribution des aérosols organiques oxygénés (OOA) à la masse totale d'aérosols organiques (*Zhang et al., 2007*). Ces espèces, caractérisées par un fort contenu en atomes d'oxygène, sont principalement d'origine secondaire et disposent d'un rapport O/C compris entre 0,25 et 1 pour les aérosols organiques les plus âgés (*Aiken et al., 2008*). Les OOA sont classiquement décomposés en deux sous-ensembles : les OOA faiblement volatils (LV-OOA), caractérisées par un fort rapport O/C (0,6 à 1) et donc représentatifs d'aérosols organiques particulièrement âgés et les OOA semi-volatils (SV-OOA), au rapport O/C amoindri (0,25 à 0,6) et représentatifs d'aérosols organiques plus récents. L'emplacement de ces deux ensembles dans l'approche VBS-2D telle qu'elle est proposée par *Jimenez et al. (2009)*, avec des classes de volatilité C^* , espacée d'un ordre de grandeur, s'étalant de 10^{-5} à $10^9 \mu\text{g m}^{-3}$ et un rapport O/C de 0 à 1 par pas de 0,1, est représenté sur la Figure 14A.

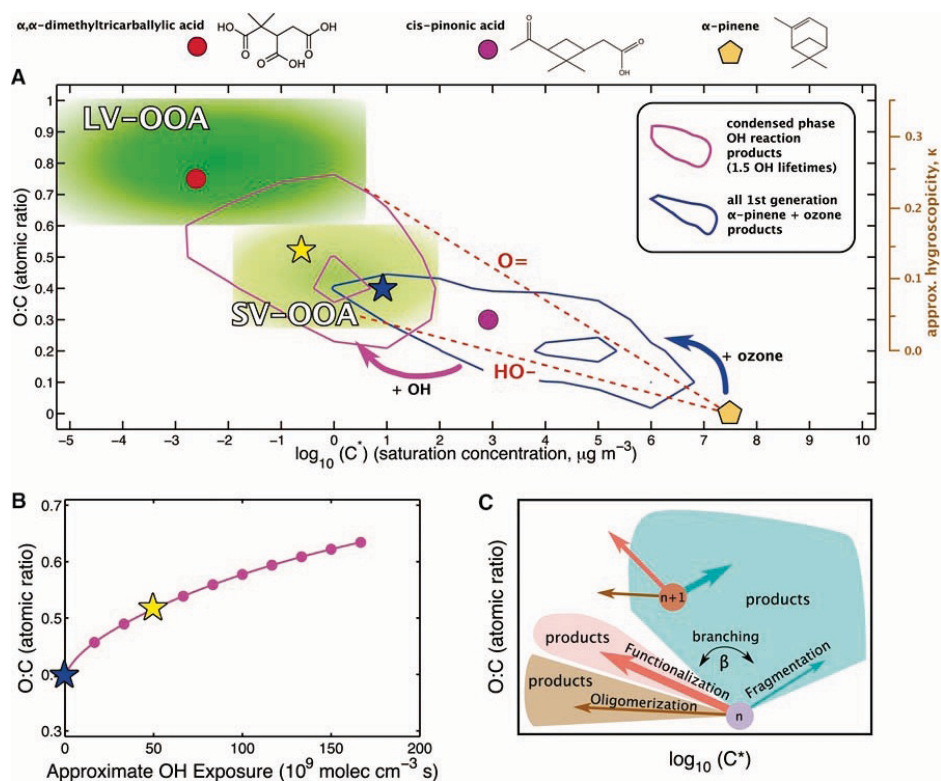


Figure 14 : A) Représentation des produits d'oxydation de l'α-pinène en fonction de leur rapport O/C et de leur concentration saturante ($\log_{10}(C^*)$). B) Evolution du rapport O/C en fonction du vieillissement chimique. C) Impact des différents processus atmosphériques sur la volatilité et le rapport O/C des espèces organiques. Etoiles bleue et jaune: propriétés moyennes des produits de première oxydation de l'α-pinène et des produits formés suite à 1,5 heures d'exposition à HO[•]. Pour une description plus détaillée des différentes figures, se reporter au texte ci-dessous. Issue de *Jimenez et al. (2009)*.

Les réactions d'oxydation se déroulant en phase gazeuse comme en phase particulaire aboutissent à une transformation chimique des espèces organiques (§ 1.2.2). Les processus compétitifs mis en jeu sont alors la fonctionnalisation, la fragmentation et l'oligomérisation de la matière organique. La fonctionnalisation résulte en la formation d'un produit au même nombre d'atomes de carbone que le composé initial mais disposant d'un rapport O/C plus important et d'une volatilité plus faible en raison de l'ajout de groupements chimiques fonctionnels. En revanche, la fragmentation conduit à la production d'au moins deux produits disposant chacun d'un nombre d'atomes de carbone plus faible et de volatilité plus élevée ; les produits formés se situent alors préférentiellement en phase gazeuse. L'oligomérisation augmente le nombre d'atomes de carbone car deux espèces organiques s'associent pour n'en former qu'une seule. L'impact de ces différents processus sur le rapport O/C et la concentration saturante C^* est schématisé sur la Figure 14C. Un rapport de branchement β dépendant du rapport O/C est utilisé dans le modèle VBS-2D proposé par *Jimenez et al. (2009)* afin déterminer le processus dominant.

L'application du modèle VBS-2D à l'ozonolyse de l'α-pinène est schématisée en Figure 14. Les produits de première génération de cette réaction d'oxydation (contour bleu), issus de résultats obtenus en chambres de simulation et mesurés *via* à un spectromètre de masse (Aerosol Mass Spectrometer AMS, § 1.2.3), sont répartis sur de larges éventails de classes de volatilité ($1 < C^* < 10^7 \mu\text{g m}^{-3}$) et de rapport O/C ($0,1 < \text{O/C} < 0,4$). Une fraction de ces produits, caractérisée par $C^* < 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ et $\text{O/C} > 0,25$, condense pour former des AOS (les propriétés moyennes de ces espèces sont représentées par

l'étoile bleue). Les autres produits sont plus ou moins fonctionnalisés. Lors de processus de fonctionnalisation, l'ajout de groupements fonctionnels sur les molécules est considéré, entraînant systématiquement une diminution de leur volatilité. *Donahue et al. (2011)* montrent par exemple que l'addition d'un groupement carbonyle ($=O$) et d'un groupement alcool ($-OH$) diminuent respectivement C^* de 1 et de 2,3 ordres de grandeur. Les produits générés par ce processus pour une molécule de type C_{10} comme l' α -pinène se situent alors approximativement dans l'espace situé entre les lignes discontinues rouges. Parmi ces produits de première génération figure par exemple l'acide cis-pinonique (point magenta). Les réactions d'oxydation avec $HO^\bullet$ des produits de première génération sont ensuite considérées. Un exemple de composé de seconde génération de type C_8 généralement observé est représenté dans le domaine des LV-OOA (point rouge). Ces réactions aboutissent à la production de composés de seconde génération se trouvant majoritairement en phase particulaire (contour magenta). La production de ces espèces est accompagnée d'une augmentation du rapport O/C ($0,25 < O/C < 0,8$) et d'une chute de la concentration saturante ($10^{-3} < C^* < 10^2 \mu g m^{-3}$). En moyenne, l'oxydation hétérogène d'une espèce de type SV-OOA (étoile bleue) par le radical $HO^\bullet$ caractérisée par une concentration saturante $C^* = 10 \mu g m^{-3}$ et un rapport O/C = 0,4 entraîne la production d'un composé (étoile jaune) moins volatil ($C^* = 10^{-1} \mu g m^{-3}$) et plus oxygéné ($O/C \approx 0,5$). L'évolution de ce rapport en fonction du vieillissement chimique, issue de mesures réalisées en laboratoire, est rapportée sur la Figure 14B.

L'approche VBS-2D permet donc de prendre en compte de manière plus réaliste (*i.e.* volatilité et composition chimique) la transformation de la matière organique dans l'atmosphère. Les produits d'oxydation de première génération modérément volatils partitionnant entre la phase gazeuse et la phase particulaire sont impliqués dans des réactions d'oxydation entraînant la formation de composés plus oxygénés et moins volatils, augmentant ainsi la masse d'AOS formée. En raison de son caractère récent, ce modèle demeure peu implémenté dans les modèles chimie-transport et fait à ce jour principalement l'objet d'évaluations (*Murphy et al., 2011 ; 2012 ; Donahue et al., 2011 ; 2012 ; 2013*). *Murphy et al. (2012)* ont par exemple évalué les capacités de ce modèle à restituer les concentrations en aérosols organiques en l'implémentant dans un modèle de transport Lagrangien à une dimension et en comparant ses résultats à des observations d'aérosols organiques réalisée *via* un Aerosol Mass Spectrometer (AMS) durant la campagne de mesure EUCAARI. Les auteurs rapportent que lorsque seul le processus de fonctionnalisation est paramétré, le modèle VBS-2D a tendance à surestimer, plus particulièrement en été, les concentrations massiques en aérosols organiques et sous-estimer les rapports O/C d'un facteur 2. En revanche, lorsque l'impact du processus de fragmentation sur la volatilité et le taux d'oxygénation est également paramétré (*Donahue et al., 2012*), les résultats sont en accord avec les concentrations bien que le rapport O/C demeure sous-estimé. Une étude plus récente, avec le modèle VBS-2D implémenté dans un modèle de boîte (0D), conduite par *Chacon-Madrid et al. (2012)* sur plusieurs molécules oxygénées (n-tridécanal, 2- et 7-tridécanone, 2- et 7-tridécanol et n-pentadécane) fait quant à elle état d'une surestimation systématique des rendements massiques en AOS par la méthode VBS-2D tenant compte des processus à la fois de fonctionnalisation et de fragmentation.

1.4 CONCLUSIONS

Dans cette partie introductive, nous avons vu que la compréhension des mécanismes de formation des aérosols, et plus spécifiquement des aérosols organiques secondaires, était complexe et demeurerait entachée de nombreuses incertitudes notamment en raison de la myriade de composés organiques volatils émis et produits dans l'atmosphère. Pour comprendre et représenter les mécanismes de formation des AOS, des modèles empiriques, basés sur des données expérimentales, sont développés (§ 1.3). Or, en raison de leur grand nombre dans l'atmosphère, seule l'évolution d'un nombre limité de COV est étudiée expérimentalement et paramétrée dans ces modèles. Ces modèles sont par la suite implémentés dans des modèles de chimie-transport afin d'améliorer la représentation de la pollution particulaire organique. L'évaluation des modèles de chimie-transport (MCT), et par conséquent des modèles de formation des AOS, nécessite de les confronter à des mesures. Depuis quelques années, l'essor de la spectrométrie de masse (AMS) a permis de disposer de mesures de la composition chimique et de la concentration en masse des particules d'aérosol qui sont désormais couramment employées pour l'évaluation des modèles de formation des AOS.

Parmi les nombreuses études réalisées à travers le monde où des comparaisons modèle/mesures AMS ont été effectuées, la grande majorité montre que la composante organique des aérosols a tendance à être sous-estimée par les modèles (*Hallquist et al., 2009 ; Knote et al., 2011*). Par exemple, d'une étude menée sur la ville de Mexico avec le modèle CHIMERE, *Hodzic et al. (2009)* rapportent une sous-estimation moyenne par le modèle de la masse totale d'AOS d'un facteur 2. La forte corrélation entre les AOP simulés et observés suggère quant à elle une prise en compte correcte des émissions anthropiques et biogéniques par le modèle. Quant à la masse d'AOS, elle présente les écarts les plus importants avec une sous-estimation par le modèle d'un facteur compris entre 2 et 10. Sur la ville de Paris, il est estimé que les concentrations en AOS simulées par le modèle CHIMERE sont 2 à 3 fois inférieures à celles mesurées (*Sciare et al., 2010*). En Europe, les concentrations de matière organique particulaire mesurées sur différents sites du réseau EMEP ($1,7\text{--}10,9 \mu\text{g m}^{-3}$) sont nettement sous-évaluées par le modèle WRF-Chem ($0,5\text{--}3,5 \mu\text{g m}^{-3}$) (*Tuccella et al., 2012*). L'implémentation du modèle VBS dans les modèles de chimie-transport aurait toutefois tendance à améliorer la représentation de cette fraction organique (*Tsimpidi et al., 2010 ; Hodzic et al., 2010 ; Zhang et al., 2013 ; § 1.3.2*).

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi d'utiliser le modèle tridimensionnel de chimie-transport WRF-Chem (*Grell et al., 2005*) et de l'évaluer sur l'Europe en ayant recours au modèle de formation des aérosols organiques secondaires « Volatility Basis Set » (*Ahmadov et al., 2012*). Par rapport au modèle à deux produits SORGAM (*Schell et al., 2001*), ce module simule de façon plus détaillée la formation et le vieillissement des AOS (§ 1.3). Pour évaluer le modèle, nous avons eu recours à des mesures réalisées via un cToF-AMS (compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer ; *Drewnick et al., 2005 ; Canagaratna et al., 2007*), qui détermine la composition chimique et la concentration en masse des particules d'aérosol.

Dans le chapitre suivant, le modèle WRF-Chem sera décrit. Les différentes données d'entrée nécessaires au fonctionnement de ce modèle (données météorologiques, cadastres d'émissions, conditions aux limites), et plus particulièrement les émissions anthropiques qui ont fait l'objet d'améliorations au cours de cette thèse, seront présentées. Le choix des paramétrisations physiques et

Chapitre 1 - Les aérosols atmosphériques

chimiques (modules d'aérosols, couche limite, microphysiques, rayonnement, schéma de surface, *etc.*) contrôlant les transformations de la phase particulaire dans le milieu atmosphérique sera argumenté.

CHAPITRE 2

LE MODÈLE WRF-CHEM

L'étude de la pollution atmosphérique s'appuie sur des modèles méso-échelle eulériens tridimensionnels (modèles de chimie-transport, MCT) définis par un domaine à aire limitée, discrétisé sur une grille (ou maillage) où sont simulées les variations spatio-temporelles de la composition chimique. Ces modèles sont utilisés de manière opérationnelle pour la prévision de la qualité de l'air ou développés dans le but de mieux comprendre les processus physico-chimiques qui régissent le devenir des polluants.

Une des différences majeures entre les différents MCT réside dans la manière dont ils sont couplés au modèle météorologique (*Grell et al., 2005 ; Kukkonen et al., 2012*) comme le montre la Figure 15. Les MCT peuvent être « offline » : les champs météorologiques constituent des paramètres d'entrée préalablement déterminés par un modèle indépendant (comme par exemple CHIMERE couplé au modèle météorologique MM5 ou WRF ; *de Meij et al., 2009*). Le transport est géré par les sorties du modèle météorologique généralement disponibles à des pas de temps de l'ordre de la demi-heure à l'heure. Cette approche représente un gain en terme de temps de calcul : les données météorologiques sont simulées une seule fois et réutilisables autant de fois qu'il s'avère nécessaire. Cependant, ce découplage entre la météorologie et la chimie peut causer une perte importante d'informations car les processus physiques et chimiques se produisent généralement sur une échelle de temps plus petite que le pas de temps de sortie du modèle météorologique (*Zhang et al., 2008*). *Grell et al. (2004)* ont montré que la forte variabilité de la vitesse verticale est attribuable à des mouvements de haute fréquence (périodes inférieures à 10 minutes) ce qui entraîne des erreurs plus importantes dans la distribution verticale de la masse des espèces dans les modèles « offline » par rapport aux modèles « online » où les phénomènes météorologiques et chimiques sont résolus simultanément sur la même grille et avec des paramétrisations physiques identiques. L'utilisation de modèles « online » permet de s'affranchir des problèmes d'interpolations spatio-temporelles des champs météorologiques, de résoudre l'ensemble des processus physico-chimiques simultanément et par conséquent de limiter les erreurs. Ces modèles sont toutefois plus coûteux en temps de calcul.

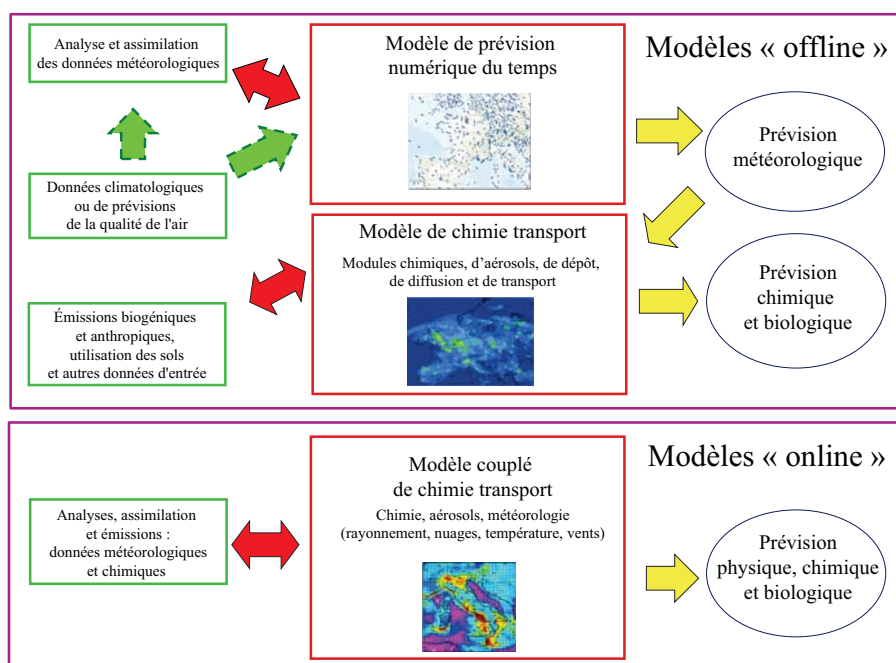


Figure 15 : Représentation schématique des couplages « offline » et « online » utilisés dans les modèles de chimie-transport. Adaptée de *Kukkonen et al. (2012)*.

Jusqu'à récemment, les MCT étaient pour la plupart implémentés dans une configuration « offline ». Parmi les modèles « offline » les plus couramment mis en œuvre en Europe se trouvent entre autres les modèles CAMx (Comprehensive Air Quality Model with Extension ; *Hogrefe et al., 2004*), CMAQ (Community Multiscale Air Quality model ; *Byun and Schere, 2006*) et le modèle français CHIMERE (*Bessagnet et al., 2004*). Depuis quelques années, le développement des modèles « online » connaît un essor important du fait de possibilités de calculs accrues (*Baklanov et al., 2014*). Le Tableau 4 présente les divers modèles régionaux de chimie-transport « online » développés et/ou utilisés en Europe. Parmi ces modèles figure le modèle WRF (Weather Research and Forecasting) développé dans les années 1990 dans le cadre d'une collaboration entre le National Center for Atmospheric Research (NCAR), le National Centers for Environmental Prediction (NCEP) et de nombreux autres partenaires américains. Ce modèle propose deux noyaux qui diffèrent selon l'objectif souhaité : le noyau Non-Hydrostatique Meso-scale Model (NMM), développé par le NCEP, destiné à la prévision météorologique opérationnelle et le noyau Advanced Research WRF (ARW) développé par le NCAR pour la recherche atmosphérique. La version ARW du modèle méso-échelle WRF offre la possibilité de choisir entre diverses configurations allant du cas idéalisé en 2 ou 3 dimensions au cas dit réel. Il nécessite l'assimilation de données provenant de réseaux d'observation terrestres et satellitaires ou l'utilisation de données issues de modèles de circulation générale (GCM) et/ou de réanalyses. La National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) a réalisé un couplage « online » du modèle météorologique WRF et d'un module de chimie (*Grell et al., 2005*). Ce modèle, nommé WRF-Chem, est actuellement le modèle « online » le plus fréquemment utilisé à l'échelle globale. Il est disponible gratuitement et fait l'objet de nombreux développements (*Grell et al., 2005 ; Fast et al., 2006 ; Skamarock et al., 2008*). Etant principalement développé aux Etats-Unis, ce modèle a fait l'objet de nombreuses études dans cette partie du monde mais demeure peu évalué sur l'Europe (*Schürmann et al., 2009 ; Tuccella et al., 2012 ; Ritter et al., 2013*). Le modèle WRF-Chem est disponible en ligne et régulièrement mis à jour par l'implémentation des dernières paramétrisations développées par la communauté scientifique. Il dispose d'une structure modulaire permettant d'effectuer des tests de sensibilité. Pour ces raisons, ce modèle a été choisi et utilisé dans le cadre de notre étude.

Dans ce modèle, les émissions, le transport, les transformations chimiques des gaz et aérosols dans l'atmosphère sont pris en compte ainsi que leurs rétroactions sur le bilan radiatif et la dynamique. Un schéma de principe de ce modèle est donné en Figure 16. Il est constitué de différents systèmes de pré-traitement (WPS, reggridding, MEGAN_BIO_EMISS et FIRE_EMIS) destinés non seulement à formater les diverses données d'entrée (champs météorologiques et émissions) afin de les rendre lisibles par le modèle mais également à les interpoler sur la grille du domaine. Les fichiers ainsi créés sont ensuite rassemblés *via* le programme REAL. Les données relatives aux conditions limites sont insérées dans le fichier d'entrée du modèle par le système MOZBC. Une fois toutes ces étapes d'initialisation réalisées, le modèle WRF-Chem est prêt à être utilisé.

Parmi les nombreuses données d'entrée nécessaires au fonctionnement du modèle WRF-Chem se trouvent les données terrestres, les champs météorologiques, les émissions anthropiques, biogéniques et par les feux de biomasse ainsi que les conditions aux limites. Ce chapitre s'attache à décrire ces données, de leur origine à leur exploitation dans le modèle ainsi que les différentes paramétrisations physiques et chimiques mises en œuvre dans le cadre de ce travail.

Modèle	Pays	Référence Site web
BOLCHEM	Italie	<i>Mircea et al., 2008</i> http://bolchem.isac.cnr.it
COSMO-ART	Allemagne	<i>Vogel et al., 2009</i> http://www.imk-tro.kit.edu/3509.php
COSMO-MUSCAT	Allemagne	<i>Wolke et al., 2004a ; 2004b</i> http://projects.tropos.de/cosmo_muscat/
Enviro-HIRLAM	Danemark	<i>Chenevez et al., 2004</i> http://www.hirlam.org
GEM-AQ	Canada, Pologne	<i>Kaminski et al., 2008</i> http://ecoforecast.eu
MCCM	Allemagne	<i>Grell et al., 2000</i> http://www.imk-ifu.kit.edu/829.php
MEMO/MARS	Grèce	<i>Moussiopoulos et al., 1995</i> http://pandora.meng.auth.gr/mds/showlong.php?id=19
Meso-NH	France	<i>Lafore et al., 1999</i> http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh
MetUM	Royaume- Uni	<i>Davies et al., 2005</i> http://www.metoffice.gov.uk/research/modelling-systems/unified-model
M-SYS	Allemagne	<i>Trukenmüller et al., 2004</i> http://www.mi.uni-hamburg.de/SYSTEM-M-SYS.651.0.html
RACMO2/LOTOS- EUROS	Pays-Bas	<i>Schaap et al., 2008</i> http://www.lotos-euros.nl
REMO- HAM/REMOTE	Allemagne	<i>Langmann, 2000</i> http://www.remo-rcm.de/The-REMO-model.1190.0.html
WRF-Chem	Etats-Unis	<i>Grell et al., 2005</i> http://wrf-model/development/wg11/wg11.php

Tableau 4 : Modèles régionaux de chimie-transport « online » développés et/ou utilisés en Europe. Adapté de Baklanov et al. (2014).

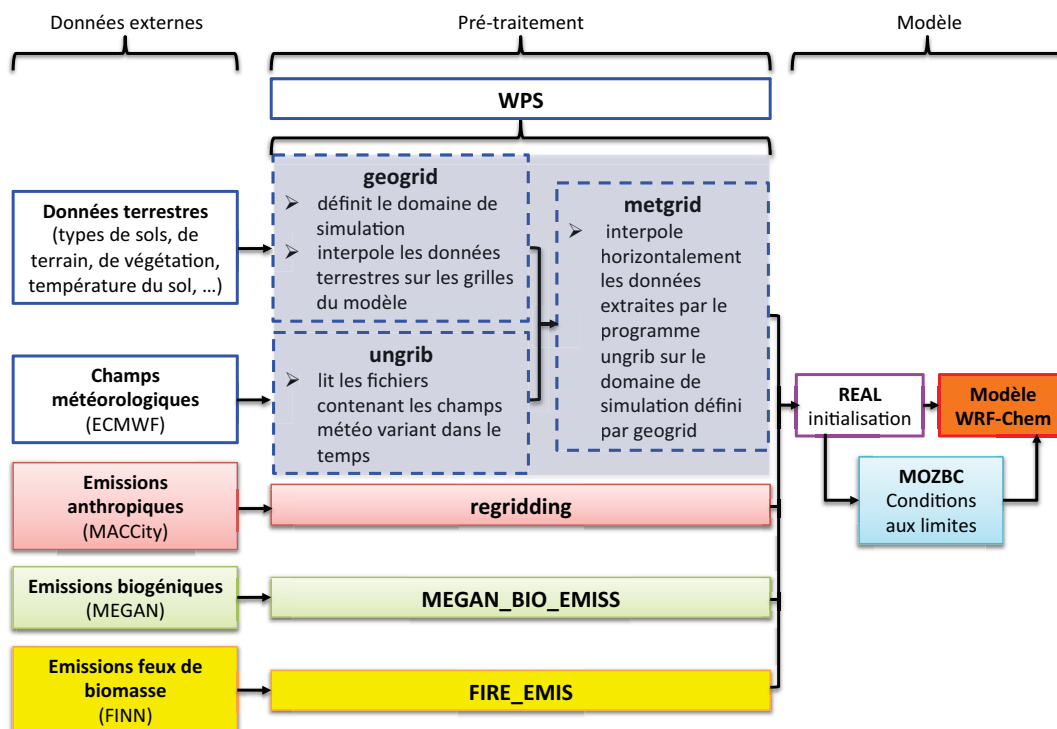


Figure 16 : Schéma de principe du modèle de chimie-transport à méso-échelle WRF-Chem.

2.1 INITIALISATION MÉTÉOROLOGIQUE DU MODÈLE

Dans le modèle WRF-Chem, un système de pré-traitement nommé WPS (WRF Preprocessing System) composé d'un ensemble de trois programmes est dédié à la préparation des données utilisées pour initialiser le modèle en surface et à chaque niveau vertical (Figure 17).

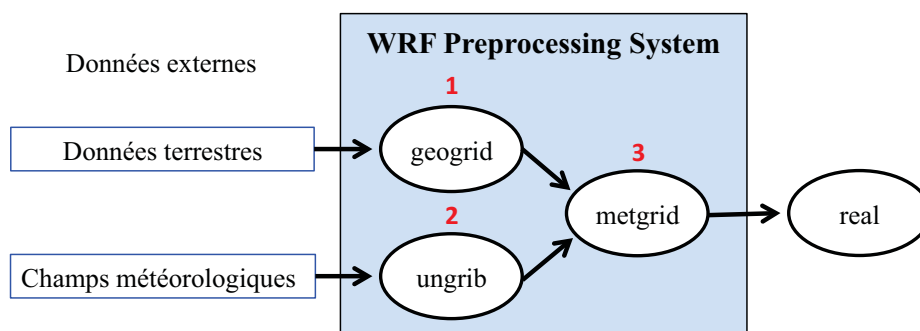


Figure 17 : Etapes de la préparation des données d'entrée du modèle WRF-Chem. Adaptée de Wang et al. (2012).

Après avoir sélectionné le noyau dynamique du modèle devant être utilisé (ARW ou NMM), la première étape de l'initialisation passe par le programme « geogrid » où sont définis le nombre total de domaines à simuler, leur localisation, leur taille, leur résolution horizontale ainsi que le type de projection cartographique (polaire stéréographique, Lambert-conforme, Mercator, Latitude/Longitude). Par la suite, ce programme interpole sur les grilles du domaine les données de surface qui sont principalement les types de sol, l'occupation des sols, l'altitude du terrain, la

température annuelle moyenne des couches profondes du sol ou encore la fraction végétale et l'albédo mensuels. Ces données, disponibles à différentes résolutions (30'', 2', 5' et 10'), ne varient pas dans le temps. Elles sont fournies par l'USGS (United States Geological Survey ; *Anderson et al., 1976*) qui décline l'occupation des sols en 24 catégories (régions urbaines, forêts, savanes, surfaces agricoles,...) et les types de sol en 16 catégories (sable, argile, eau, glace, ...).

La seconde étape de l'initialisation est effectuée par le programme « ungrib » qui est exclusivement destiné à extraire les données météorologiques (température, vitesse du vent, humidité relative, pression de surface, humidité du sol, pression et température au niveau de la mer, ...) des fichiers dans lesquelles elles sont contenues. Ces dernières proviennent des réanalyses européennes ERA-Interim (*Dee et al., 2011*) fournies par le ECMWF (European Center for Medium-Range Weather Forecasts). Elles sont générées en intégrant les résultats du modèle spectral IFS (Integrated Forecast System) implémenté à une résolution T255 (0,75°) sur 60 niveaux verticaux, avec assimilation toutes les 6 heures de données historiques mesurées à travers le monde (bouées météorologiques, radiosondages, satellites). Pour cette étude, les données sont récupérées sur une grille régulière de 1,5°.

La dernière étape de la préparation des données est réalisée par le programme « metgrid » qui interpole horizontalement les données extraites par le programme « ungrib » sur la grille du domaine définie par le programme « geogrid ».

Une fois le prétraitement effectué, le programme « real » réalise l'initialisation finale des simulations. Dans ce programme sont définis les niveaux verticaux utilisés par le modèle, exprimés en coordonnées hybrides. Comme présenté sur la Figure 18, dans ce système de coordonnées, le premier niveau vertical ($P_{hs} = 1$) suit le terrain. Les autres niveaux passent progressivement d'une forme quasiment parallèle à la surface ($P_{hs} = 1$) à une forme horizontale au sommet du modèle ($P_{ht} = 0$) situé, dans le modèle WRF-Chem, à 5 hPa. Comme les coordonnées hybrides suivent le terrain, la résolution verticale est plus forte près du sol ce qui permet de mieux représenter les basses couches de l'atmosphère et par conséquent l'évolution de la couche limite. Par ailleurs, à la différence des coordonnées de pression ou de hauteur, les coordonnées hybrides ne croisent jamais la surface et ainsi ne « disparaissent » pas sous le niveau du sol ce qui permet d'éviter des problèmes tels que l'interruption du vent et par conséquent l'arrêt de l'advection de température et d'humidité qui sont physiquement incorrects et difficiles à corriger dans les modèles.

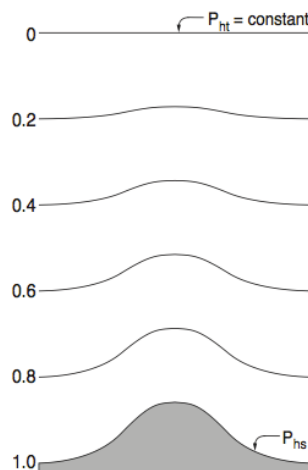


Figure 18 : Niveaux verticaux en coordonnées hybrides. Issue de *Skamarock et al. (2008)*.

Les champs météorologiques issus des réanalyses européennes fournis en niveaux de pression sont alors interpolés par le programme « real » sur les coordonnées verticales en niveaux σ ce qui aboutit à une initialisation complète des conditions atmosphériques dans chaque maille du domaine.

2.2 ÉMISSIONS PRIMAIRES

Parmi les différentes données nécessaires en entrée du modèle se trouvent les taux d'émission des différents composés (gaz et particules d'aérosol). Ces émissions peuvent provenir de sources anthropiques, biogéniques ou de feux de biomasse. Ces composés sont ensuite transportés dans l'atmosphère et transformés par différents processus physico-chimiques. Une description détaillée des émissions relatives à chacune de ces catégories est donnée dans les sections suivantes.

2.2.1 Emissions anthropiques

Le modèle WRF-Chem permet d'utiliser différents cadastres d'émissions anthropiques en fonction de la localisation des simulations à effectuer. Les émissions brutes fournies par l'inventaire NEI-99 (U.S. EPA's 1999 National Emissions Inventory, version 3) peuvent être utilisées à condition que le domaine étudié soit localisé sur les Etats-Unis. Pour la simulation d'autres régions du monde, il est nécessaire d'avoir recours à un logiciel spécialement développé pour le modèle WRF-Chem (*Freitas et al., 2011*) ainsi que pour un nombre limité d'inventaires globaux qui sont les inventaires EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research ; *Janssens-Maenhout et al., 2011*), RETRO (REanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years ; *Schultz et al., 2008*) et GOCART (Goddard Chemistry Aerosol Radiation and Transport ; *Chin et al., 2000, Ginoux et al., 2001*). Ce logiciel permet d'affecter les espèces chimiques émises dans ces inventaires à celles du mécanisme chimique en phase gazeuse du modèle WRF-Chem souhaité et d'interpoler les données sur la grille du modèle. L'utilisation d'un autre inventaire d'émission que ceux précédemment cités nécessite de créer des données d'entrée lisibles par le modèle.

Le domaine étudié se situant sur l'Europe, il n'était donc pas possible d'avoir recours à l'inventaire NEI-99. Par ailleurs, les périodes observées au cours de cette étude se situent dans les années 2008, 2009 et 2010 et la résolution temporelle de l'inventaire EDGAR est annuelle sur la période 1970-2008, celle de l'inventaire RETRO est mensuelle sur la période 1960-2000 et celle de l'inventaire GOCART est mensuelle ou annuelle selon les espèces mais uniquement sur l'année 2006. Le choix a donc été fait de ne pas utiliser ces inventaires et de s'orienter vers un inventaire plus récent recouvrant l'ensemble des années étudiées.

Parmi les inventaires d'émissions anthropiques disponibles sur l'Europe figurent les inventaires TNO-MACC (*Denier Van der Gon et al., 2011*), TNO-MACC-II (*Granier et al., 2012 ; Kuenen et al., 2014*), EMEP (*Vestreng et al., 2007 ; Vestreng et al., 2009*) et MACCity (projets MACC/CityZEN, *Lamarque et al., 2010, Granier et al., 2011*). Ces inventaires, disponibles sur la base de données ECCAD (<http://eccad.sedoo.fr>, Emissions of atmospheric Compounds & Compilation of Ancillary Data), disposent d'une résolution spatiale de $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ et couvrent respectivement les périodes 2003-2007, 2003-2009, 1980-2020 et 1960-2020. L'ensemble de ces inventaires dispose d'une résolution temporelle annuelle à l'exception de l'inventaire MACCity dont la résolution temporelle est mensuelle. Ce dernier inventaire a été choisi en raison de sa résolution temporelle qui permet de tenir

compte des variabilités saisonnières mais aussi car il a l'avantage, par rapport aux autres inventaires, de discriminer certains COVs et ainsi de fournir explicitement les taux d'émission de plusieurs espèces chimiques telles que l'éthane, le propane, l'éthène, *etc.* Cette spécificité constitue un atout pour traiter les émissions de COV dans le modèle WRF-Chem puisque une correspondance doit être établie entre les émissions des 19 espèces chimiques (14 gazeuses et 2 particulaires) définies dans l'inventaire et les espèces utilisées dans les différents mécanismes chimiques : le mécanisme RACM pour les gaz (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, *Stockwell et al., 1997*) et le mécanisme MADE-VBS pour les aérosols (Modal Aerosol Dynamics Model for Europe, *Ackermann et al., 1998* ; Volatility Basis Set, *Ahmadov et al., 2012*) décrits en détails dans la section 2.5.

Une partie des espèces présentes dans l'inventaire n'est pas modifiée et est attribuée directement aux espèces du mécanisme chimique RACM: le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre (SO₂), l'ammoniaque (NH₃). Les oxydes d'azote (NO_x) sont quant à eux totalement associés au monoxyde d'azote (NO).

Concernant les composés organiques, le traitement est plus complexe. En effet, la multitude de composés organiques volatils (COV) présents dans l'atmosphère ne sont pas tous représentés dans le mécanisme chimique RACM. Dans certains cas, plusieurs espèces chimiques émises sont regroupées dans une même espèce nommée « espèce de regroupement ». Inversement, une espèce présente dans l'inventaire peut correspondre à plusieurs espèces de regroupement.

Afin de pallier à ce problème, nous avons mis en application la procédure d'agrégation des espèces chimiques organiques d'après la méthode proposée par *Middleton et al. (1990)*. Cette procédure permet de grouper les espèces chimiques émises en se basant sur l'intensité des taux d'émission de chacune, sur les similarités pouvant exister dans leurs groupements fonctionnels mais surtout en tenant compte de leurs réactivités vis-à-vis du radical HO[•]. Cette procédure se décline en deux étapes. Dans un premier temps, les espèces émises sont séparées en 32 catégories dites « d'émissions ». Dans un second temps, ces catégories sont agrégées dans les espèces de regroupement. A titre d'exemple, la Figure 19 illustre la procédure d'agrégation de différents alcanes émis dans l'espèce de regroupement HC3 du mécanisme chimique RACM, caractérisée par des constantes de réaction avec HO[•] (298K, 1 atm) inférieures à $3,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

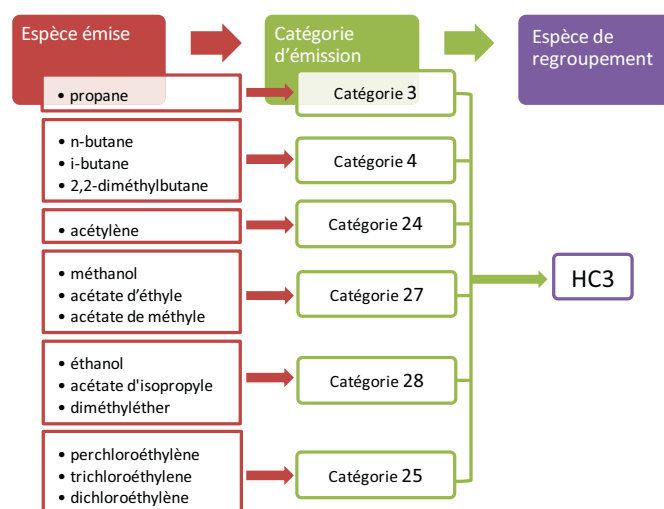


Figure 19 : Exemple d'agrégation des alcanes émis dans l'espèce de regroupement HC3 du mécanisme chimique RACM.

Par la suite, l'indice « i » représentera l'espèce émise autrement dit l'espèce telle qu'elle figure dans l'inventaire d'émissions, l'indice « cat » fera référence aux catégories d'émissions proposées par *Middleton et al. (1990)* et l'indice « m » désignera l'espèce de regroupement du mécanisme chimique en phase gaz du modèle.

Dans la suite de ce chapitre, la procédure d'agrégation des espèces chimiques dans le mécanisme chimique RACM sera décrite en présentant comment les émissions de l'inventaire MACCity sont rendues compatibles avec le mécanisme chimique RACM et lisibles par le modèle WRF-Chem. Ensuite, les variations saisonnières des espèces chimiques agrégées seront analysées. Cette partie se terminera par la description des espèces particulières disponibles dans l'inventaire et les modifications qui leur sont apportées en vue de les utiliser pour initialiser les émissions d'aérosols.

a) Les catégories d'émissions

Les différentes catégories d'émissions sont présentées dans le Tableau 5. Ces dernières ont été définies à partir d'un inventaire d'émissions anthropiques de COV sur les Etats-Unis : l'inventaire NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program). Dans ce tableau, la correspondance de l'espèce émise avec l'espèce chimique considérée dans le mécanisme chimique RACM est également indiquée ainsi que le facteur d'agrégation qui sera défini dans la section suivante.

Dans cette classification, 4 composés disposent de leur propre catégorie en raison de leurs fortes contributions aux émissions de COV totales et du fait qu'ils sont représentés explicitement dans le mécanisme chimique RACM. Il s'agit du méthane (12,18% de la masse totale des gaz émis aux Etats-Unis ; *Middleton et al., 1990*), de l'éthane (1,98%), de l'éthène (5,45%) et du formaldéhyde (1,37%). En se basant uniquement sur la contribution des composés aux émissions totales, 3 autres composés sont traités individuellement : le propane (0,53%), le propène (1,91%), l'acétylène (1,56%) et l'acétone (0,90%). Les acides organiques disposent également de leur propre catégorie. Deux catégories spéciales sont destinées aux mélanges de composés dont la réactivité est difficile à établir : les mélanges alcane/aromatique et les mélanges d'alcènes. Concernant les composés supposés réagir trop lentement pour jouer un rôle dans les transformations chimiques (dichlorométhane, oxysulfure de carbone, ...), ils sont affectés à la catégorie « non-réactifs ». La catégorie « non-identifiés » est destinée comme son nom l'indique aux COV apparaissant dans les analyses mais n'étant pas connus. Quant aux COV dont la classification est incertaine, ils sont regroupés dans la catégorie « non-assignés ». L'ensemble des composés restants sont agrégés, en fonction de leurs taux d'émission et de leur structure, dans les catégories suivantes : alcanes supérieurs, alcènes, hydrocarbures aromatiques, autres composés, halo-alcènes, aldéhydes supérieurs, styrènes, phénols et crésol.

Les catégories alcanes supérieurs, alcènes, hydrocarbures aromatiques et autres composés étant formées d'espèces aux taux de réaction variés, sont subdivisées en plusieurs groupes. Concernant les alcanes, ils sont agrégés, en fonction de leur réactivité avec le radical HO[•] dans 4 catégories différentes (catégories 4, 5, 6, et 7 dans le Tableau 5). Les alcènes sont quant à eux séparés en fonction de leur structure chimique contrôlant leur réactivité vis-à-vis du radical HO[•]. Les alcènes primaires, caractérisés par une double liaison terminale (1-pentène, isobutène, ...), se distinguent alors des alcènes internes, caractérisés par une double liaison à l'intérieur de la molécule (hept-3-ène, cyclohexène, ...). Les hydrocarbures aromatiques sont également décomposés en deux groupes distincts en fonction de leur réactivité avec HO[•] : le premier est majoritairement composé de toluène et le second de xylène. Tous les autres composés n'appartenant pas aux catégories précédemment citées,

ne comportant pas de cycle aromatique ni de double liaison carbone-carbone, sont regroupés dans la catégorie « autres composés » en fonction de leur constante de réaction avec HO•.

Catégorie	Description catégories d'émissions	Espèce RACM	Facteur d'agrégation
1	Méthane	CH4	1,00
2	Ethane	ETH	1,00
3	Propane	HC3	0,57
4	Alcanes avec $1,70 \cdot 10^{-12} < k_{i,HO\bullet} < 3,40 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	HC3	1,11
5	Alcanes avec $3,40 \cdot 10^{-12} < k_{i,HO\bullet} < 6,80 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	HC5	0,97
6	Alcanes avec $6,80 \cdot 10^{-12} < k_{i,HO\bullet} < 1,36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	HC8	0,94
7	Alcanes avec $k_{i,HO\bullet} > 1,36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	HC8	1,14
8	Mélange alcane/aromatique	HC8	0,91
		XYL	0,09
9	Ethène	ETE	1,00
10	Propène	OLT	1,00
11	Alcènes (primaires)	OLT	1,00
12	Alcènes (internes)	OLI	1,00
13	Alcènes (mélange primaire/interne)	OLI	0,50
		OLT	0,50
14	Benzène, halobenzènes	TOL	0,29
15	Aromatiques avec $k_{i,HO\bullet} < 1,36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	TOL	1,00
16	Aromatiques avec $k_{i,HO\bullet} > 1,36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	XYL	1,00
17	Phénols et crésols	CSL	1,00
18	Styrènes	OLT	1,00
		TOL	1,00
19	Formaldéhyde	HCHO	1,00
20	Aldéhydes supérieurs (aldéhydes à plus d'un atome de carbone)	ALD	1,00
21	Acétone	KET	0,33
22	Cétones supérieures (cétones à plus de 3 atomes de carbone)	KET	1,61
23	Acides organiques	ORA2	1,00
24	Acétylène	HC3	0,41
25	Haloalcènes	HC3	0,44
26	Non-réactifs		
27	Autres composés avec $k_{i,HO\bullet} < 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	HC3	0,49
28	Autres composés avec $1,7 \cdot 10^{-12} < k_{i,HO\bullet} < 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	HC3	1,37
29	Autres composés avec $3,4 \cdot 10^{-12} < k_{i,HO\bullet} < 6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	HC5	1,07
30	Autres composés avec $k_{i,HO\bullet} > 6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	HC8	1,15
31	Non-identifiés		
32	Non-assignés		

Tableau 5 : Catégories d'émissions et espèces de regroupement correspondantes pour le mécanisme chimique RACM, d'après *Stockwell et al. (1997)*. Le facteur d'agrégation est également indiqué dans ce tableau. Il s'agit du rapport entre la fraction d'espèce émise et la fraction de l'espèce de regroupement réagissant avec le radical HO•. En orange figurent les espèces chimiques de l'inventaire MACCity qui appartiennent à une seule catégorie d'émission.

b) Agrégation des émissions dans les espèces de regroupement du mécanisme chimique

La seconde étape du processus d'agrégation consiste à réunir des groupes de composés ayant le même mécanisme réactionnel mais présentant des taux de réaction différents dans une même espèce de regroupement. Afin de tenir compte des différences de réactivités des espèces émises qui sont regroupées dans une espèce de regroupement, *Middleton et al. (1990)* suggèrent de « corriger » les données d'émissions par un facteur. Le principe est le suivant : un COV donné peut être représenté par une espèce de regroupement avec une constante de réaction différente à condition qu'un facteur d'agrégation soit appliqué à l'émission de ce COV. Pour rappel, l'indice « i » représente l'espèce émise, l'indice « cat » fait référence aux catégories d'émissions et l'indice « m » désigne l'espèce de regroupement du mécanisme chimique RACM dans le modèle WRF-Chem.

Un paramètre clef dans la procédure d'agrégation est la réactivité des espèces chimiques vis-à-vis du radical HO[•]. Dans un premier temps, la constante de réactivité de chaque catégorie d'émission $k_{cat,HO^{\bullet}}$ est définie. Pour ce faire, les constantes de réaction avec HO[•], $k_{i,HO^{\bullet}}$ (*Wallington et al., 1988 ; Dagaut et al., 1989 ; Atkinson, 1990 ; Williams et al., 1993 ; Kwok and Atkinson, 1995*), de chaque espèce émise « i » appartenant à la catégorie « cat » sont multipliées par leur taux d'émission E_i . Ce produit est pondéré par la somme des taux d'émission E_i de ces espèces. La constante de réactivité de chaque catégorie correspond à la somme de ce rapport pour chaque espèce « i » de la catégorie « cat » :

$$k_{cat,HO^{\bullet}} = \frac{\sum_{i \in cat} (E_i k_{i,HO^{\bullet}})}{\sum_{i \in cat} E_i} \quad (2.1)$$

où E_i , le taux d'émission en moles par année de chaque espèce i appartenant à la catégorie considérée, provient de l'inventaire d'émissions NAPAP sur les Etats-Unis.

La constante de réaction pour une catégorie « cat » ainsi calculée est utilisée afin de déterminer la constante de réaction de l'espèce de regroupement « m », $k_{m,HO^{\bullet}}$, dans le mécanisme RACM du modèle :

$$k_{m,HO^{\bullet}} = \frac{\sum_{cat \in m} (E_{cat} k_{cat,HO^{\bullet}})}{\sum_{cat \in m} E_{cat}} \quad (2.2)$$

où E_{cat} représente le taux d'émission total de toutes les espèces émises composant la catégorie considérée.

Le facteur d'agrégation est alors défini comme le rapport entre la fraction de l'espèce émise « i » réagissant avec HO[•] et la fraction de l'espèce de regroupement du modèle « m » réagissant avec ce même radical. Afin de déterminer cette fraction, un modèle de boîte (0D) est utilisé en considérant différentes hypothèses : l'espèce émise est initialement présente, elle n'est éliminée que par réaction avec HO[•] et il n'existe aucune autre source de composés. Les travaux de *Carter et Atkinson (1989)* permettent de déterminer une expression définissant la fraction d'une espèce qui réagit avec HO[•] (Eq(2.3)).

$$fraction\ d'espèce\ réagissant = 1 - \exp\left(-k_{HO^{\bullet}} \int [HO^{\bullet}] dt\right) \quad (2.3)$$

avec $k_{HO^{\bullet}}$ la constante de réaction de l'espèce organique avec le radical HO[•], $\int [HO^{\bullet}] dt$ la concentration de HO[•] intégrée sur la durée de la simulation.

Les travaux de *Stockwell et al. (1990)* ont permis d'estimer une valeur de $\int [HO^\bullet] dt$ en simulant avec le mécanisme chimique RADM les concentrations du radical $HO^\bullet$ sur des durées de simulation de 2 à 3 jours. Ils obtiennent une valeur de $1,63 \cdot 10^{11} \text{ molec s cm}^{-3}$. Le facteur d'agrégation Agg_i appliqué à l'espèce émise « i » ne dépend alors que de la constante de réaction de cette dernière et de celle de l'espèce de regroupement « m ».

$$Agg_i = \frac{1 - \exp(-k_{i,HO^\bullet} \int [HO^\bullet] dt)}{1 - \exp(-k_{m,HO^\bullet} \int [HO^\bullet] dt)} \quad (2.4)$$

Une des difficultés dans l'estimation de Agg_i réside dans le fait qu'il est nécessaire de connaître la valeur de la constante de réaction de chaque espèce émise « i » qui est agrégée dans l'espèce de regroupement « m ». Dans le cas où cette valeur n'est pas connue, étant donné que les espèces regroupées dans une catégorie sont censées réagir de manière similaire, le facteur d'agrégation Agg_i peut être substitué par le facteur d'agrégation Agg_{cat} propre à la catégorie « cat » dans laquelle l'espèce se trouve.

$$Agg_{cat} = \frac{1 - \exp(-k_{cat,HO^\bullet} \int [HO^\bullet] dt)}{1 - \exp(-k_{m,HO^\bullet} \int [HO^\bullet] dt)} \times M_{cat} \quad (2.5)$$

avec M_{cat} le facteur de mélange. Ce facteur est égal à 1 pour les catégories qui n'appartiennent qu'à une espèce de regroupement « m » et à $1/n$ pour celles appartenant à n espèces de regroupement. Les constantes de réaction alors utilisées pour déterminer $k_{cat,HO^\bullet}$ sont issues de *Atkinson (1990)* et *Kwok et Atkinson (1995)*.

Cette procédure permet de déterminer les facteurs d'agrégation de chaque catégorie d'émissions. Ces derniers ainsi que les espèces de regroupement utilisées pour le mécanisme chimique RACM sont répertoriés dans le Tableau 5.

c) Application à l'inventaire MACCity

De nombreuses données d'émissions de divers composés chimiques (NO_x , NH_3 , CO , C_3H_6O , BC , OC ,...) sont disponibles via l'inventaire MACCity. Bien que certaines espèces soient présentes individuellement, certaines sont en revanche regroupées dans l'inventaire MACCity comme par exemple les aldéhydes autres que le formaldéhyde qui sont rassemblés sous l'appellation « autres aldéhydes ». Il convient alors d'attribuer ces espèces « i » aux catégories d'émissions « cat » leur correspondant et de leur appliquer un facteur d'agrégation afin de finalement les rassembler dans l'espèce de regroupement du modèle « m » adéquate.

Espèces chimiques représentées individuellement

Parmi les espèces présentes dans l'inventaire d'émission, l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8), l'éthène (C_2H_4), le propène (C_3H_6), le formaldéhyde ($HCHO$), l'acétone (C_3H_6O) sont disponibles individuellement. Toutes ces espèces appartiennent à des catégories d'émissions, définies par *Middleton et al. (1990)*, qui leur son propre (lignes oranges dans le Tableau 5). Elles sont donc directement attribuées à l'espèce de regroupement du modèle « m » correspondante en leur appliquant le facteur d'agrégation caractéristique de la catégorie d'émission « cat », respectivement ETH ($Agg = 1,00$) pour l'éthane, HC3 ($Agg = 0,57$) pour le propane, ETE ($Agg = 1,00$) pour l'éthène, OLT ($Agg = 1,00$) pour le propène, HCHO ($Agg = 1,00$) pour le formaldéhyde et KET ($Agg = 0,33$) pour l'acétone.

Le cas du méthanol (CH_3OH) est particulier. Il est également présent dans l'inventaire d'émission individuellement mais est caractérisé par une constante de réaction avec $\text{HO}^\bullet$ de $0,94 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson, 1990) ce qui le positionne dans la catégorie d'émissions n°27. Constituant majoritaire de cette catégorie avec un taux d'émission estimé sur les Etats-Unis à 40 Gg an^{-1} , un facteur d'agrégation d'une valeur de 0,49 lui est affecté afin de l'intégrer dans l'espèce de regroupement du modèle HC3.

Regroupements d'espèces chimiques

Le Tableau 6 présente les différentes contributions de chaque espèce de l'inventaire d'émissions MACCity, les catégories d'émissions correspondantes ainsi que les facteurs d'agrégation à appliquer en vue d'agréger les espèces émises dans les espèces de regroupement du mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem que nous allons décrire en détails dans cette section.

Au sein de l'inventaire MACCity, les aldéhydes autres que le formaldéhyde sont regroupés au sein d'une unique espèce « i » nommée « autres aldéhydes ». Cette espèce émise correspond à la catégorie d'émissions n°20 dont le facteur d'agrégation est de 1,00. Aucune modification ne lui est donc appliquée, elle est directement affectée à l'espèce de regroupement du modèle ALD. Il en est de même pour l'espèce émise « autres cétones » constituée de toutes les cétones autres que l'acétone. Cette dernière est associée à la catégorie d'émissions n°22, catégorie contribuant à l'espèce de regroupement du modèle KET lorsqu'un facteur d'agrégation de 1,61 lui est appliqué. Le traitement des espèces émises restantes : « autres alcools », « butènes et alcènes supérieurs », « butanes et alcanes supérieurs » et « aromatiques » est plus complexe. L'attribution de l'espèce émise « autres alcools » aux catégories d'émissions passe tout d'abord par l'analyse des taux d'émission des différentes espèces chimiques regroupées dans cette espèce de l'inventaire MACCity. Stockwell *et al.* (1997) ont montré, grâce à l'étude de Middleton *et al.* (1990) sur les émissions aux Etats-Unis, que les alcools majoritairement émis sont, méthanol exclu, l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) et l'isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), avec des taux d'émission respectivement de 690 Gg an^{-1} et 32 Gg an^{-1} . Ainsi, en considérant ces deux espèces, 95% des « autres alcools » est considéré comme de l'éthanol et 5% comme de l'isopropanol. L'éthanol et l'isopropanol disposent de constantes de réaction vis-à-vis du radical $\text{HO}^\bullet$ de $3,27 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $5,32 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ce qui permet de les associer aux catégories d'émissions n°28 et n°29. Ces alcools sont ensuite agrégés dans les espèces de regroupement du modèle HC3 et HC5 avec des facteurs d'agrégation de 1,37 et 1,07.

L'espèce de l'inventaire d'émission nommée « butènes et alcènes supérieurs » regroupe quant à elle des espèces appartenant à 3 catégories d'émissions: alcènes primaires (catégorie n°11), alcènes internes (catégorie n°12) et mélange alcènes primaires/internes (catégorie n°13). La décomposition de cette espèce émise « i » dans ces 3 catégories d'émission « cat » est faite en se basant sur les taux d'émission des espèces constituant ces catégories. Middleton *et al.* (1990) estiment les taux d'émission respectifs de chacune de ces 3 catégories d'émission à 331, 762 et 197 Gg an^{-1} . Basé sur ces estimations, l'espèce émise « butènes et alcènes supérieurs » est décomposée de la manière suivante : 26% est attribué à la catégorie n°11, 59% à la catégorie n°12 et 15% à la catégorie n°13. Un facteur d'agrégation d'une valeur de 1,00 est par la suite attribué aux deux premières catégories afin de les inclure dans les espèces de regroupement du modèle, respectivement OLT et OLI. La dernière catégorie d'émission appartient quant à elle à 2 espèces de regroupement du modèle (OLI et OLT), un facteur d'agrégation de 0,50 prenant en compte cette spécificité, lui est alors appliqué.

Espèce dans l'inventaire MACCity	% des émissions (en masse) attribué à la catégorie d'émissions	Catégorie d'émissions*	Facteur d'agrégation*	Espèce de regroupement **
Ethane	100,0	2	1,00	ETH
Propane	100,0	3	0,57	HC3
Butanes et alcanes supérieurs	28,3	4	1,11	HC3
	37,2	5	0,97	HC5
	28,4	6	0,94	HC8
	6,1	7	1,14	HC8
Ethène	100,0	9	1,00	ETE
Propène	100,0	10	1,00	OLT
Butènes et alcènes supérieurs	26,0	11	1,00	OLT
	59,0	12	1,00	OLI
	15,0	13	0,50	OLT
			0,50	OLI
Aromatiques	19,6	14	0,29	TOL
	32,0	15	1,00	TOL
	48,4	16	1,00	XYL
Formaldéhyde	100,0	19	1,00	HCHO
Autres aldéhydes	100,0	20	1,00	ALD
Acétone	100,0	21	0,33	KET
Autres cétones	100,0	22	1,61	KET
Méthanol	100,0	27	0,49	HC3
Autres alcools	95,0	28	1,37	HC3
	5,0	29	1,07	HC5

Tableau 6 : Attribution des espèces disponibles dans l'inventaire MACCity aux espèces de regroupement du mécanisme chimique RACM. **Middleton et al. (1990)* ; *Stockwell et al. (1997)*.**

Le traitement des autres espèces (« butanes et alcanes supérieurs », « aromatiques ») est réalisé en se basant sur des données plus récentes concernant la spéciation des COV. Dans le troisième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), l'inventaire d'émissions EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research ; *Olivier et al., 2005*) est utilisé afin d'estimer les émissions globales de COV pour l'année 2000 : 210 Tg an⁻¹ d'origine anthropique et 42 Tg an⁻¹ dues aux feux de biomasse. Les résultats de cette étude préconisent une décomposition en plusieurs espèces de l'ensemble des COV émis. Cette description détaillée permet notamment de dissocier l'espèce de l'inventaire MACCity « butanes et alcanes supérieurs » en trois parties: butanes, pentanes et alcanes supérieurs mais également l'espèce « aromatiques » en 5 parties: benzène, toluène, xylène, triméthylbenzène et autres aromatiques (Tableau 7) ce qui facilite la décomposition de ces espèces émises en plusieurs catégories d'émissions.

Famille de composés	Espèces	Contribution sur l'ensemble des COV émis (%)
Alcanes	Ethane	4,7
	Propane	5,5
	Butanes	10,9
	Pentanes	9,4
	Alcanes supérieurs	18,2
Aromatiques	Benzène	3,0
	Toluène	4,9
	Xylène	3,6
	Triméthylbenzène	0,7
	Autres aromatiques	3,1

Tableau 7 : Contribution des différentes espèces alcanes et aromatiques sur l'ensemble des COV d'origine anthropique émis dans l'atmosphère, d'après le troisième rapport d'évaluation du GIEC (2001).

Les « butanes et alcanes supérieurs » qui correspondent aux butanes (10,9% de l'ensemble des COV émis), pentanes (9,4%) et alcanes supérieurs (18,2%) représentent, d'après ce rapport, 38,5% des émissions totales de COV. Cette description détaillée permet, dans un premier temps, de déduire la part de chacun de ces composants dans l'espèce de l'inventaire « butanes et alcanes supérieurs ».

Ainsi, les butanes représentent 28,3% des « butanes et alcanes supérieurs ». Ils sont caractéristiques de la catégorie d'émissions n°4 (constante de réaction avec HO[•] du n-butane : $2,54 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Un facteur d'agrégation de 1,11 leur est appliqué afin de les intégrer à l'espèce de regroupement HC3.

Les pentanes contribuent quand à eux à 24,4% des « butanes et alcanes supérieurs ». Caractérisés par une constante de réaction avec HO[•] de l'ordre de $3,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ils appartiennent, avec certains alcanes supérieurs comme par exemple l'hexane, à la catégorie d'émissions n°5 qui les place, avec un facteur d'agrégation de 0,97, dans l'espèce de regroupement du modèle HC5.

Aucune information n'étant disponible quant à la spéciation des alcanes supérieurs qui représentent alors 47,3% des « butanes et alcanes supérieurs », les taux d'émission fourni par *Middleton et al.*

(1990) sont à nouveau utilisés afin de séparer les espèces. Dès lors, 27% des alcanes supérieurs sont associés aux pentanes dans la catégorie d'émissions n°5 (taux d'émission de 975 Gg an⁻¹), 60% sont associés à la catégorie n°6 (taux d'émission de 2163 Gg an⁻¹) et 13% (taux d'émission de 474 Gg an⁻¹) à la catégorie n°8. Ces deux dernières catégories contribuent toutes deux à l'espèce de regroupement HC8, avec des facteurs d'agrégation de 0,94 et 1,14.

La décomposition des « aromatiques » est également basée sur le Tableau 7. L'ensemble des aromatiques, qui correspond au benzène (3,0% de l'ensemble des COV émis), toluène (4,9%), xylène (3,6%), triméthylbenzène (0,7%) et autres composés aromatiques (3,1%), représente 15,3% des émissions totales de COV. Ces contributions sont utilisées afin de définir la part de chaque composé constituant les « aromatiques ». Ainsi, 19,6% des « aromatiques » correspondent à du benzène et 32% à du toluène. Ces espèces correspondent aux catégories d'émissions n°14 et n°15 dont elles sont les espèces majoritaires. Des facteurs d'agrégation de 0,29 et 1,00 permettent de les agréger dans la même espèce de regroupement du modèle, l'espèce TOL. Les aromatiques restants (xylène, triméthylbenzène et autres) qui représentent 48,4% de l'ensemble sont affectés à la catégorie d'émission n°16 et par conséquent à l'espèce de regroupement XYL.

Les rapports de branchement utilisés dans cette méthode d'agrégation afin d'attribuer les espèces émises présentes dans l'inventaire d'émission aux espèces de regroupement du mécanisme chimique RACM demeurent incertains. Ils sont basés sur les taux d'émission de l'inventaire américain NAPAP datant des années 1990. Les taux d'émissions actuels des COV en Europe ne sont pas semblables à ceux des Etats-Unis datant des années 1990. Ces rapports de branchement sont donc à l'origine d'erreurs dans les émissions. L'utilisation de l'inventaire MACCity qui est plus explicite que les autres inventaires permet cependant de minimiser ces risques d'erreurs.

d) Variations saisonnières des émissions gazeuses

Après avoir décrit la méthode d'agrégation des espèces gazeuses dans le mécanisme chimique RACM, nous allons désormais nous intéresser aux variations saisonnières des émissions gazeuses d'origine anthropique. Elles ont un impact sur le niveau de concentration des espèces gazeuses dans l'atmosphère et par conséquent sur la formation des espèces particulaires secondaires produites par réactivité chimique. Plus particulièrement, les aérosols inorganiques sont formés par la conversion gaz/particule d'espèces chimiques telles que les NO_x, le NH₃ ou le SO₂. Les aérosols organiques secondaires sont quant à eux produits par la condensation d'espèces chimiques organiques résultant de l'oxydation de composés organiques volatils par les radicaux.

Les inventaires d'émission tels que l'inventaire MACCity sont basés sur des cadastres d'émissions totales annuelles disponibles par pays et par secteur d'activité (production d'énergie, procédés industriels, transport, traitement des déchets, ...). Les études de modélisation nécessitant d'une résolution temporelle plus fine, des profils basés sur des facteurs variant en fonction du temps sont appliqués aux émissions afin de les décomposer suivant les mois, journées voire heures et ainsi refléter avec le plus de réalisme possible les variations des émissions des espèces gazeuses suite aux changements dans les activités anthropiques. Ces profils, basés sur des résultats d'observation, sont spécifiques à chaque secteur d'activité et se présentent sous la forme d'une sinusoïde (*Kuenen et al., 2011*). Par exemple, le profil temporel d'émission du secteur routier est basé sur de longues séries de données néerlandaises (1985-1998) de l'intensité du trafic routier. Pour plusieurs sources de combustion, les tendances temporelles sont basées sur le travail accompli dans le cadre du projet

GENEMIS (Generation and evaluation of emission data ; *Friedrich and Reis, 2004*). La Figure 20 présente le profil temporel appliqué aux émissions en fonction des secteurs d'activité dans l'inventaire MACCity (*van der Gon et al., 2011*).

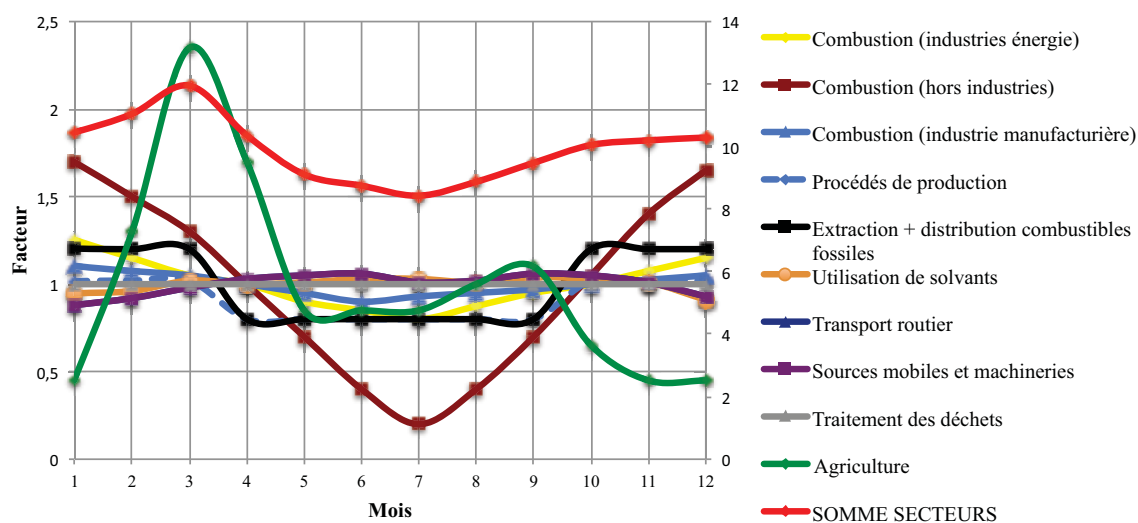


Figure 20 : Profils temporels par secteur appliqués à l'ensemble des émissions gazeuses anthropiques dans les inventaires d'émissions du projet MACC (Monitoring atmospheric composition and climate, <http://www.gmes-atmosphere.eu/>). Sur l'axe principal figurent les facteurs des secteurs représentés individuellement. La somme de tous les secteurs, représentée par la courbe rouge, correspond aux facteurs indiqués sur l'axe secondaire.

De fortes variations temporelles mensuelles apparaissent et plus particulièrement pour les secteurs résidentiel (combustion hors industries) et de l'agriculture. Concernant le secteur résidentiel, les émissions augmentent durant l'hiver en raison d'une consommation plus importante d'énergie due au chauffage domestique. Quant au secteur agricole, les émissions sont généralement plus faibles durant l'hiver que l'été. Le pic d'émissions apparaît toutefois à la fin de l'hiver (Mars), période durant laquelle les principales activités agricoles sont la pulvérisation, le désherbage et l'épandage d'engrais qui, à travers l'usage de pesticides, herbicides et autres composés agissant sur les végétaux, constituent une source non négligeable d'espèces gazeuses.

L'application de ces profils, par secteur d'activité, aux émissions totales annuelles de chaque espèce gazeuse permet alors de répartir ces émissions sur l'année. La Figure 21 présente un exemple d'évolution temporelle de l'intensité des émissions au cours d'une année pour deux espèces gazeuses : NH_3 et NO_x . L'évolution des émissions de NH_3 dépend principalement du profil appliqué au secteur « agriculture » puisque les activités agricoles seraient à l'origine de plus de 75% des émissions de NH_3 dans l'atmosphère (*Bouwman et al., 1997*). L'évolution des émissions de NO_x est plus complexe puisque ses sources proviennent de divers secteurs d'activité. Elles sont principalement contrôlées par trois d'entre eux: les secteurs « transport routier », « production d'énergie » et « combustions industrielles ». Tous secteurs confondus, ces émissions sont plus importantes durant l'hiver que l'été.

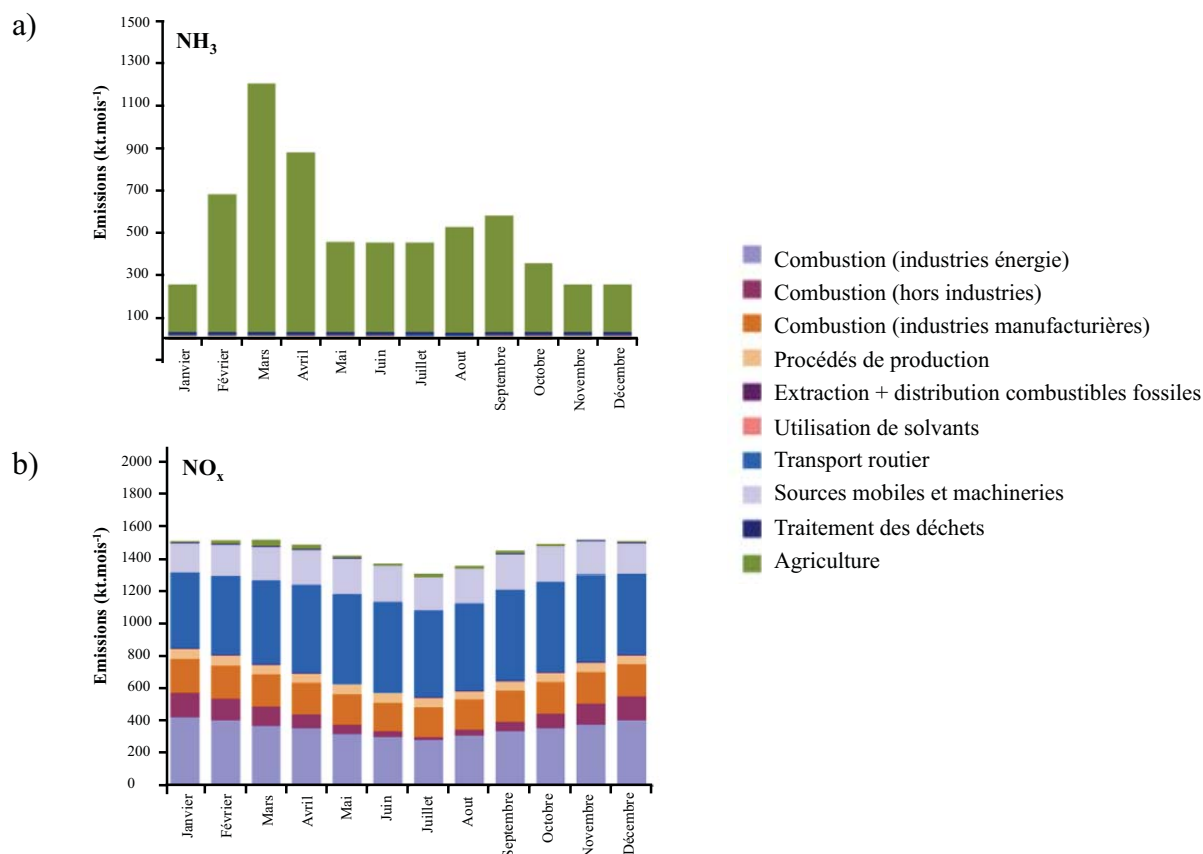


Figure 21 : Exemple d'évolution mensuelle de l'intensité des émissions de NH₃ (a) et NO_x (b). Issue de van der Gon et al. (2011).

Dans le cadre de notre étude, 3 périodes appartenant à des saisons différentes ont été analysées (Automne : Septembre 2008, Hiver : Mars 2009 et Été : Juin 2010) dans le but d'étudier les variabilités saisonnières de la composition chimique des aérosols et l'impact de l'origine des masses d'air sur celle-ci. Le choix de ces périodes ainsi que la configuration du modèle (localisation du domaine, résolution horizontale et verticale, ...) seront expliqués en détails dans les sections 3.2 et 3.3 de ce document.

Parmi les différentes espèces gazeuses du mécanisme chimique RACM, les espèces de regroupement HC5, HC8, OLT, OLI, TOL, XYL et CSL dont une description est fournie dans le Tableau 5, sont directement impliquées dans la formation des aérosols organiques secondaires (§ 2.5.2). En cumulant les taux d'émission de ces différents précurseurs gazeux d'origine anthropique sur l'ensemble du domaine de simulation qui couvre la partie Ouest de l'Europe, il apparaît que ces émissions sont prédominantes en hiver car elles sont estimées à 11380 mole km⁻² hr⁻¹. Vient ensuite la situation automnale qui, avec des émissions s'élevant à hauteur de 11360 mole km⁻² hr⁻¹, affiche une très faible différence (0,17%) avec le cas hivernal. La situation d'été affiche quant à elle les plus faibles émissions avec une valeur de 9720 mole km⁻² hr⁻¹, soit une différence de l'ordre de 17% avec la situation hivernale.

Les émissions de composés organiques volatils d'origine anthropique provenant principalement de la combustion fossile et de biomasse, de l'activité industrielle et du trafic routier (§ 1.2.1b), les différences observées entre ces saisons reflètent parfaitement les profils appliqués à ces différents

secteurs puisqu'ils varient dans le même sens. En effet, les taux d'émission les plus faibles sont observés pour la situation estivale qui se situe en Juin et les plus forts pour la situation hivernale située en Mars. La situation automnale qui se situe en Septembre affiche quant à elle des taux d'émission légèrement inférieurs à ceux d'hiver.

L'évolution saisonnière des précurseurs gazeux d'origine anthropique des aérosols organiques secondaires indique que la formation de ces derniers par les activités anthropiques est favorisée durant l'hiver en raison des émissions plus importantes en COV.

e) Emissions d'aérosols carbonés

Le terme « aérosols carbonés » regroupe deux espèces chimiques différentes : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC). Ces deux espèces, dont les données d'émissions sont fournies dans l'inventaire MACCity, sont utilisées pour initialiser la matière particulaire d'origine anthropique.

Les émissions de OC correspondent à une masse de carbone émise par unité de surface et de temps. La matière organique particulaire (OM) présente dans les particules atmosphériques correspond à l'ensemble constitué par les atomes de carbone et les autres atomes pouvant y être liés (oxygène, hydrogène, azote,...). Ne tenant pas compte de ces autres atomes, les données d'émissions de OC ne renseignent pas exactement sur la masse d'OM émise. Cette dernière est donc estimée en appliquant un facteur correctif aux émissions de OC.

Bessagnet et al. (2008) préconisent une valeur de 1,6 pour ce facteur correctif. Cette valeur est basée sur une étude menée par *Turpin et Lim (2001)*. Dans cette étude, plusieurs mesures, fournissant des informations détaillées quant à la concentration massique en matière organique particulaire, réalisées sur différents sites à travers le monde sont analysées. La fraction des composés organiques est identifiée et quantifiée. Pour chacun de ces composés, un facteur (Eq (2.6)) correspondant au rapport de la masse molaire du composé sur la masse de carbone présent dans le composé est calculé.

$$facteur = \frac{M_{composé\ organique}}{n_{C\ dans\ composé\ organique} \times M_C} \quad (2.6)$$

avec $M_{composé\ organique}$ la masse molaire du composé organique, $n_{C\ dans\ composé\ organique}$ le nombre d'atomes de carbone présents dans le composé organique et M_C la masse molaire du carbone.

Le facteur correctif correspond alors à la moyenne de l'ensemble des facteurs ainsi déterminés pondérés par la concentration de chacun des composés.

Par la suite, 20% des émissions de OM sont attribuées au mode Aitken de la distribution des aérosols et 80% au mode accumulation. Il en est de même pour les émissions de EC. Cette répartition des émissions entre les modes est une représentation brute du grossissement des particules qui se produit dans les panaches de pollution. Les fines particules primaires émises (OM, BC) sur les villes grossissent rapidement dans les panaches de polluants par coagulation de particules entre elles ou par condensation de gaz et d'espèces secondaires sous l'effet de la photochimie. Or, comme le modèle suppose un mélange instantané dans chaque cellule, il n'est pas en mesure de représenter ce processus de vieillissement précoce. Cette répartition a donc pour but de tenir compte du grossissement rapide des particules se produisant dans les panaches (*Binkowski and Shankar, 1995 ; Stockwell et al., 1997*).

Après s'être focalisé sur les émissions anthropiques d'espèces gazeuses et particulaires et avoir mis en évidence une variabilité saisonnière des émissions de composés organiques volatils (COVA), nous allons désormais nous intéresser aux émissions de COV biogéniques (COVB). Elles représentent la fraction majoritaire des émissions de COV (90%) et jouent un rôle primordial dans la formation des aérosols organiques secondaires dont elles seraient à l'origine des deux tiers de la masse formée sur l'ensemble du globe chaque année (§ 1.2.1).

2.2.2 Emissions biogéniques (MEGAN)

Les émissions biogéniques utilisées proviennent du modèle « Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature » (MEGAN ; *Guenther et al., 2006*). Cet outil numérique quantifie spécifiquement les émissions biogéniques nettes d'isoprène puisqu'elles représentent à elles seules plus de 50% des émissions de composés organiques volatils par la végétation (*Wiedinmyer et al., 2004*). Il quantifie également les émissions des autres composés organiques mais en s'appuyant sur un certain nombre d'approximations qui seront décrites par la suite. La résolution spatiale de ce modèle est de 1 km sur l'ensemble du globe.

L'estimation des taux d'émission d'isoprène et des autres composés (EM en $\mu\text{g m}^{-2} \text{hr}^{-1}$) s'exprime par la relation :

$$EM = \varepsilon \times \gamma \quad (2.7)$$

- ε ($\mu\text{g m}^{-2} \text{hr}^{-1}$) est un facteur d'émission standard qui représente le taux d'émission d'un composé depuis la canopée pour des conditions environnementales standards.

Les conditions standards correspondent à un indice de surface foliaire (LAI: Leaf Area Index, sans dimension) égal à 5 ; une canopée constituée de 80% de feuillage mûr, 10% en croissance et 10% de vieux feuillage. Le LAI se définit comme la surface totale supérieure des feuilles rapportée à la surface du sol sur laquelle la végétation se développe (*Watson, 1947*). Il s'agit d'une grandeur sans dimension variant de 0 pour un sol nu à 8 pour une forêt tempérée dense. Ce paramètre est essentiel dans l'estimation des émissions par les végétaux. En effet, un LAI élevé à un endroit donné implique la présence d'une forte densité de végétaux au sol et par conséquent une variation des émissions biogéniques en ce point.

Les conditions environnementales sont quant à elles fixées de la manière suivante : l'élévation du soleil est fixée à 60° , la densité du flux de photons photosynthétiques (PPFD, sans dimension) transmise au sommet de la canopée, autrement dit le rapport entre la PPFD ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) en haut du feuillage et la PPFD ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) au sommet de l'atmosphère, vaut 0,6, la température de l'air est de 303 K, l'humidité est fixée à 14 g kg^{-1} , la vitesse du vent est de 3 m s^{-1} et l'humidité du sol est quant à elle de $0,3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$.

- γ (sans dimension) correspond au potentiel d'émissions. Ce coefficient permet de moduler les taux d'émissions lorsqu'un des paramètres environnementaux modifiant les émissions dévie des conditions standards.

Le modèle MEGAN nécessite par ailleurs en entrée de paramètres météorologiques tels que le rayonnement solaire (W m^{-2}) et la température (K). Il considère des facteurs d'émissions ε et des potentiels d'émissions γ variables en fonction de nombreux paramètres sensibles présentés ci-dessous.

a) Le facteur d'émission ε

Le facteur d'émission ε dépend du type de plante se trouvant au sol (PFT). Dans la paramétrisation de MEGAN utilisée, les types de végétation sont divisés en 4 catégories : les arbres à feuilles larges, les buissons et arbustes, les pelouses/cultures et les arbres à aiguilles.

Les valeurs du facteur d'émission ε ont été estimées à partir d'études sur le type de couverture des sols fournies par des inventaires de végétation et des observations satellites mais également à partir de mesures réalisées en chambres de simulation environnementale fermées permettant d'estimer les flux d'émission d'isoprène et de composés organiques volatils biogéniques (*Wiedinmyer et al., 2004 ; Rasmussen and Went, 1965 ; Guenther et al., 1995*). Par exemple, les arbres à feuilles larges et les arbustes sont les principaux émetteurs d'isoprène avec des facteurs d'émission moyens les plus élevés du globe, respectivement de $12,6 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ et $10,7 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Les autres variétés de plantes présentent des facteurs d'émission jusqu'à 20 fois plus faibles.

Il existe cependant une variabilité spatiale des facteurs d'émission due aux espèces présentes à l'intérieur d'un même type de plante. Ces espèces ne sont pas les mêmes à l'équateur et aux latitudes moyennes. Par exemple, le facteur d'émission d'isoprène des arbustes varie de $0,1$ à $30 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ en fonction de la zone géographique considérée. Dans le cas de l'isoprène, MEGAN tient compte pour chaque type de végétation de la variation régionale du facteur d'émission (Figure 22). Pour les autres COV, un facteur d'émission constant, issu de moyennes sur le globe, est affecté à chaque catégorie de végétation.

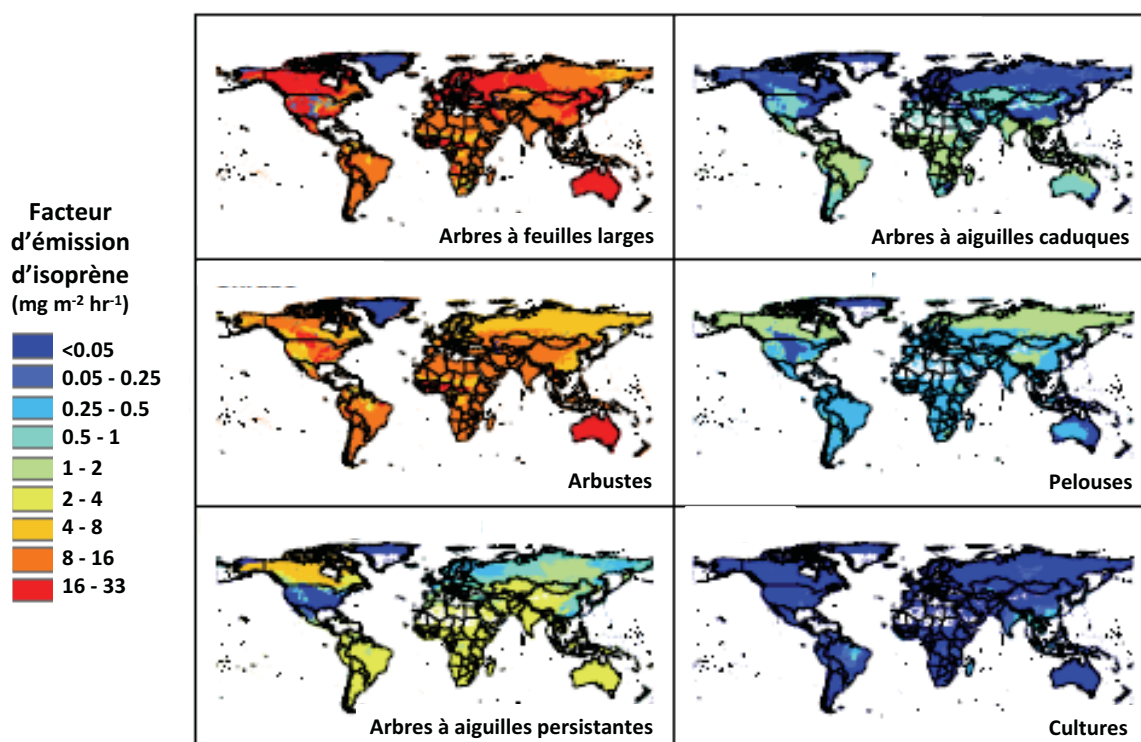


Figure 22 : Distribution spatiale des facteurs d'émission standards ε d'isoprène pour les différents types de végétation (PFT) de MEGAN, d'après *Guenther et al. (2006)*. Dans la version de MEGAN utilisée dans WRF-Chem, les arbres à aiguilles caduques et persistantes sont regroupés ainsi que les pelouses et cultures.

b) Le potentiel d'émissions γ

Le potentiel d'émission par la végétation, représenté par le facteur γ (sans dimension), dépend de l'âge des végétaux, de l'humidité du sol, de la surface foliaire, du rayonnement solaire et des paramètres météorologiques. Il s'exprime de la manière suivante :

$$\gamma = \gamma_{age} \times \gamma_{CE} \quad (2.8)$$

Dans cette équation :

- γ_{age} (sans dimension) représente l'ajustement par rapport à l'âge des feuilles ;
- γ_{CE} (sans dimension) décrit les variations relatives au LAI, au rayonnement solaire et aux paramètres météorologiques que sont la température, l'humidité et le vent.

Certains composés comme l'isoprène sont très dépendants du degré de maturation des feuilles. Ainsi, la capacité d'une plante à émettre de l'isoprène est fortement dépendante de l'âge des feuilles qui la constituent (Guenther et al., 1991 ; Kuhn et al., 2004). Peu après le bourgeonnement, aucune émission d'isoprène n'est observée. Les émissions sont maximales lorsque la plante arrive à maturité et diminuent progressivement lors du vieillissement de cette dernière. Ce composé est émis à 90% par les plantes, avec un flux d'émission annuel compris entre 400 et 600 TgC (Guenther et al., 2006 ; Arneth et al., 2008 ; Pacifico et al., 2009) ; il représente le plus important composé organique volatil d'origine biogénique. Afin de simuler cette diminution des émissions due à la présence de feuilles très jeunes ou âgées et donc d'évaluer la valeur du paramètre γ_{age} , un algorithme a été développé par Guenther et al. (1999). Cet algorithme est basé sur l'évolution du LAI entre deux mois se succédant. Lorsque la surface foliaire augmente entre deux mois de telle sorte que $LAI_p < LAI_c$, avec « c » faisant référence au mois considéré et « p » au mois qui le précède, alors une proportion plus importante de « jeunes » feuilles est considérée. En revanche, une diminution de la surface foliaire ($LAI_p > LAI_c$) sera associée à une augmentation de feuilles « âgées ».

Le paramètre γ_{CE} (Eq (2.9)) est sensible aux variations de température des feuilles (γ_T), de PPFD transmise au sommet de la canopée (γ_P) et de LAI (γ_{LAI}).

$$\gamma_{CE} = \gamma_T \times \gamma_P \times \gamma_{LAI} \quad (2.9)$$

Les conditions d'ensoleillement et la température sont des paramètres clefs dans l'intensité des émissions d'isoprène : plus l'ensoleillement est important et la température élevée dans les jours précédents le moment étudié, plus les émissions sont fortes et inversement (Sharkey et al., 1999 ; Fares et al., 2011).

Dans la suite, l'influence de la température, du rayonnement solaire et de l'indice de surface foliaire sur respectivement γ_T , γ_P et γ_{LAI} seront décrits. Parallèlement, les variabilités saisonnières de ces paramètres pour chacune des situations étudiées qui, pour rappel, se situent durant l'automne (Septembre 2008), l'hiver (Mars 2009) et l'été (Juin 2010), seront présentées.

L'influence de la température sur γ_T , représentée par la Figure 23, est estimée pour un feuillage exposé à différentes températures moyennes (280, 290, 297 et 304K) sur les dernières 24h. Le potentiel d'émission augmente exponentiellement avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale dont l'amplitude et la température de l'air pour laquelle elle est obtenue dépendent de la température des heures précédentes.

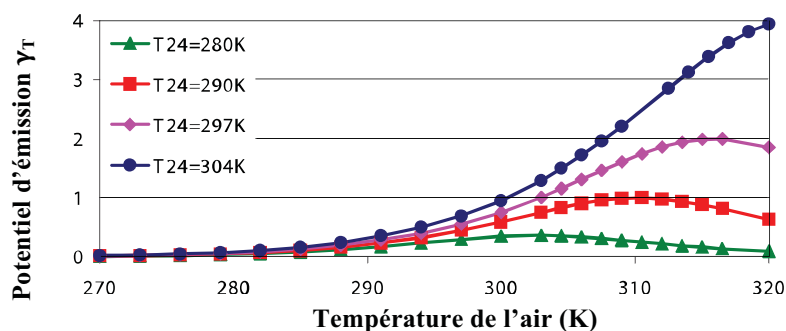


Figure 23 : Estimation de l'évolution du potentiel d'émission γ_T en réponse à la température, d'après *Guenther et al. (2006)*.

La Figure 24 représente la température mensuelle de l'air en surface simulée par MEGAN dans le modèle WRF-Chem pour chacune des situations étudiées (Septembre 2008, Mars 2009 et Juin 2010). En Mars (Figure 24b), la température n'excède pas 285K. Les valeurs les plus faibles des températures apparaissent au niveau des massifs montagneux. Par exemple, des minima de l'ordre de 270K sont estimés dans le massif des Alpes. Parmi les autres zones particulièrement froides se trouvent le Massif Central, les Pyrénées et le Nord-Est de l'Europe où les températures sont inférieures à 280K. En Juin (Figure 24c), les températures sont globalement comprises entre 275K et 295K. La zone la plus froide se situe dans les Alpes et la plus chaude au Sud, sur le pourtour méditerranéen et en Italie. Schématiquement, sur le reste du domaine à l'exception des massifs montagneux, les températures augmentent du Nord vers le Sud. En Septembre (Figure 24a), la localisation géographique des minima et maxima est identique à la situation d'été mais les températures sont plus faibles d'environ 2K sur l'ensemble du continent.

En se reportant à la Figure 23, il apparaît clairement que l'impact de la température sur le potentiel d'émission γ_{CE} est négligeable en Mars. En revanche en Juin, la valeur maximale de la température se situe aux alentours de 295K. Dans ce cas, γ_T prend une valeur plus élevée qui sera d'autant plus intense que la température sur les 24h précédant le moment étudié sera élevée. Les variations saisonnières de la température de surface se répercutent sur le potentiel d'émission γ_{CE} (Eq (2.9)) et par conséquent sur le potentiel d'émission total γ (Eq (2.8)). Finalement, plus γ_T est élevé et plus les taux d'émission d'isoprène et d'espèces gazeuses par les végétaux sont importants (Eq (2.7)). Les chaudes températures de surface de l'air en Juin constituent donc un facteur favorisant les émissions d'espèces gazeuses d'origine biogénique.

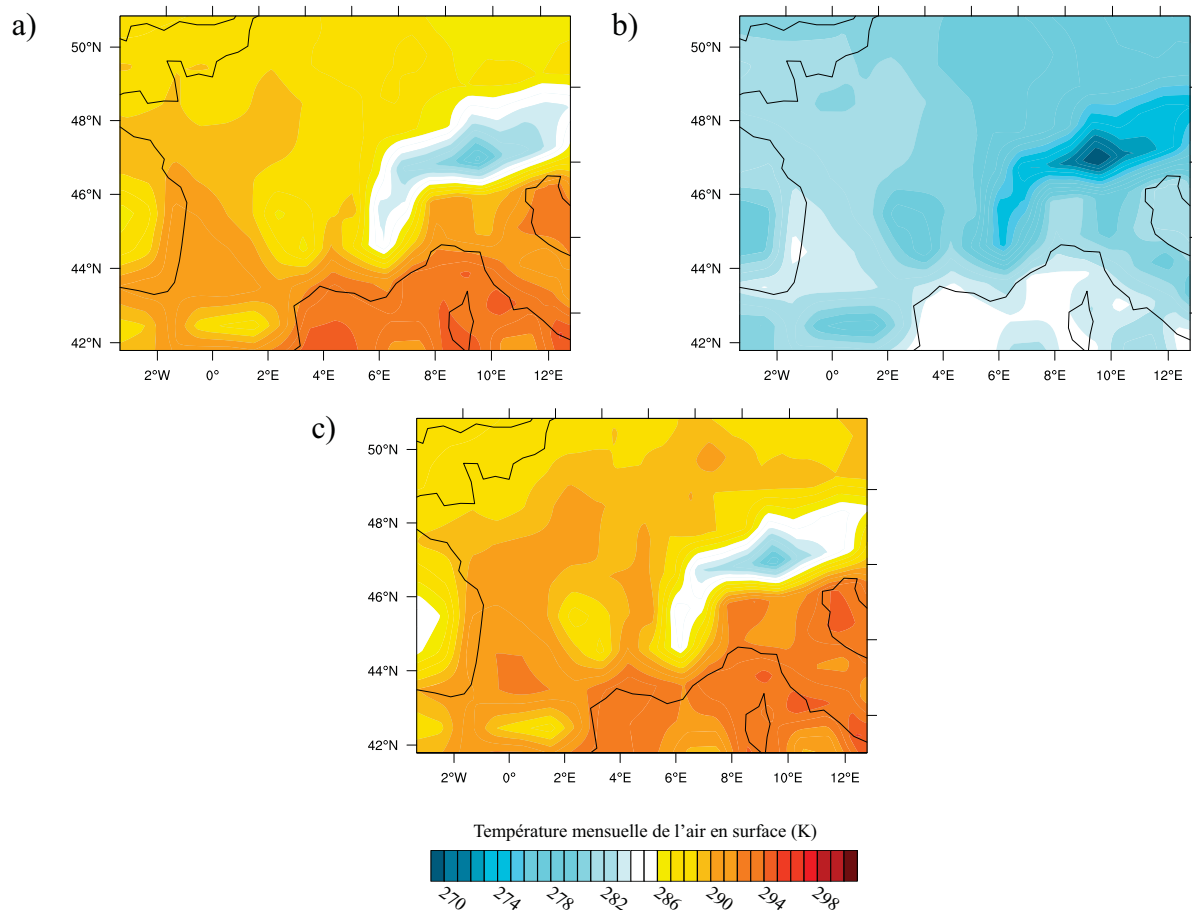


Figure 24 : Températures mensuelles de l'air en surface simulées par MEGAN dans le modèle WRF-Chem pour Septembre 2008 (a), Mars 2009 (b) et Juin 2010 (c).

L'influence de la PPFD transmise au sommet de la canopée sur le potentiel d'émission γ_{CE} est présentée sur la Figure 25. Il apparaît clairement que γ_P augmente de manière quasi-linéaire avec la PPFD transmise. L'impact sur γ_P de différents niveaux de PPFD arrivant au sommet de la canopée (100, 400 et 600 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) sur les dernières 24h a été testé par *Guenther et al. (2006)* et a révélé que γ_P devenait constant d'autant plus rapidement que la PPFD transmise sur les dernières 24h était faible.

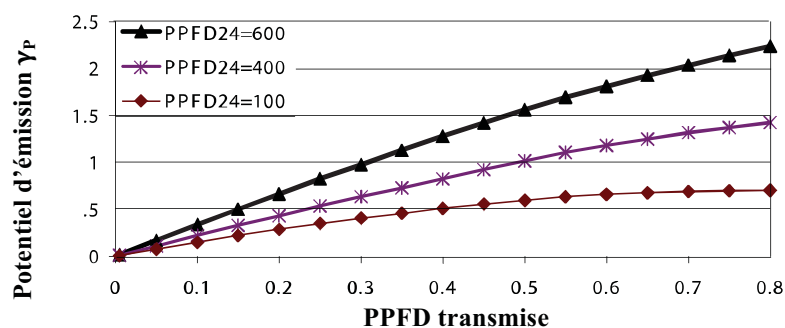


Figure 25 : Estimation de l'évolution du potentiel d'émission γ_P en réponse à la PPFD transmise, d'après *Guenther et al. (2006)*.

Le rayonnement solaire joue un rôle critique dans le mécanisme de croissance des plantes puisqu'il participe à la photosynthèse. La densité de flux de photons impliqués dans la photosynthèse (PPFD) prise en compte à travers le potentiel d'émission γ_P est proportionnelle au rayonnement solaire. La Figure 26 représente le rayonnement solaire incident reçu à la surface de la terre pour les 3 saisons étudiées. Durant l'automne, ce rayonnement décroît de 120 W m^{-2} à 230 W m^{-2} dans la direction Nord-Sud. Durant l'hiver, des valeurs plus faibles apparaissent avec une décroissance allant de 100 W m^{-2} à 210 W m^{-2} . La situation estivale affiche quant à elle les valeurs les plus importantes puisque ces dernières s'étalent, du Nord au Sud, de 170 W m^{-2} à 250 W m^{-2} . Plus la PPFD transmise au sommet de la canopée est importante et plus le potentiel d'émission γ_P est élevé et ce quel que soit la valeur moyenne de la PPFD sur les 24h précédant l'instant étudié. Ainsi, le rayonnement solaire plus intense durant l'été devrait de nouveau favoriser les émissions de composés organiques volatils par les végétaux.

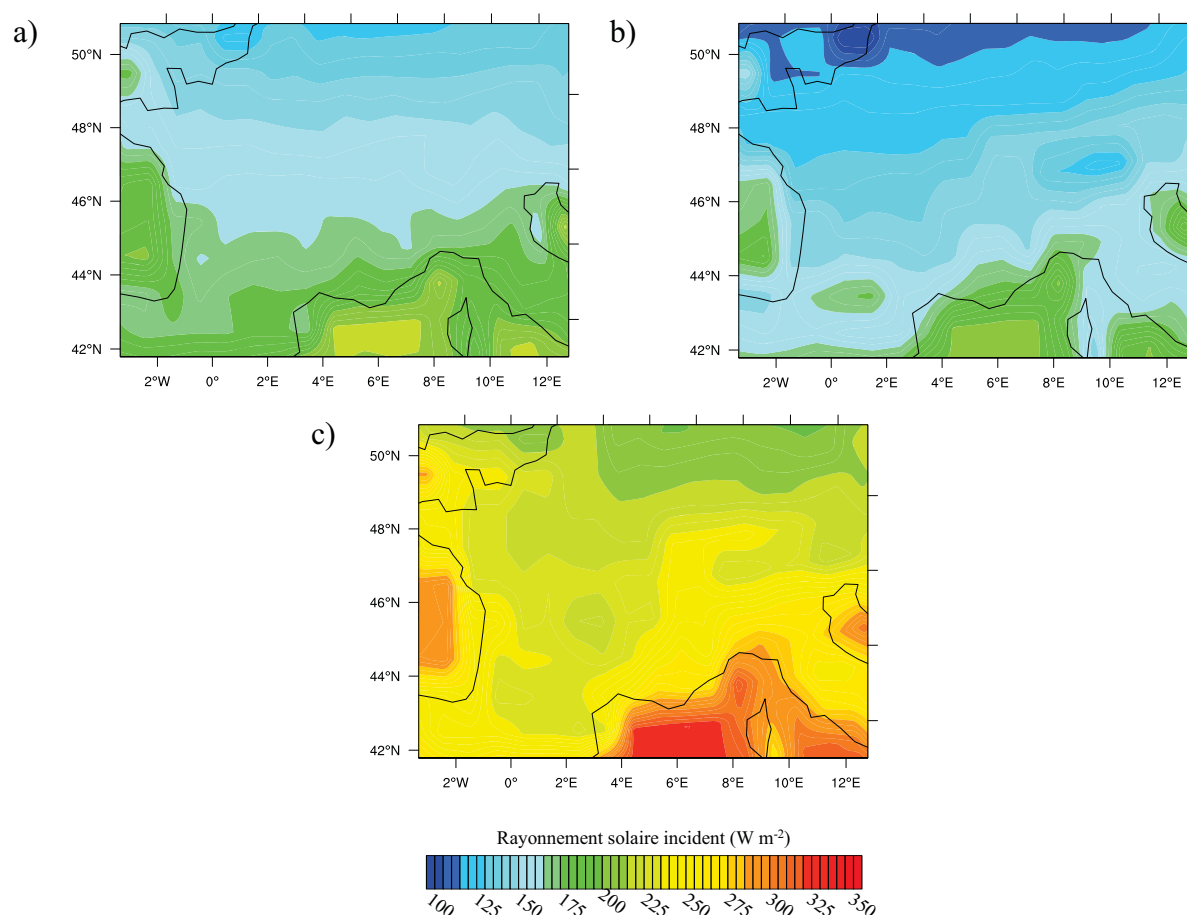


Figure 26 : Rayonnement solaire incident issu de MEGAN pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).

Le dernier paramètre affectant le potentiel d'émissions γ_{CE} est le LAI (Figure 27). γ_{LAI} augmente avec ce dernier jusqu'à devenir constant lorsque le LAI excède la valeur seuil de 5. La relation entre ces deux paramètres dépend de l'élévation du soleil (α en degrés) et des caractéristiques du feuillage (non représentées) et s'exprime *via* le facteur γ_{LAI} .

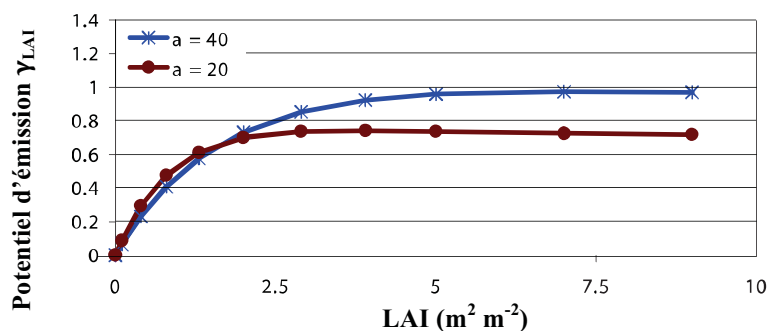


Figure 27 : Estimation de l'évolution du potentiel d'émission γ_{LAI} en réponse à l'indice de surface foliaire LAI, d'après *Guenther et al. (2006)*.

La Figure 28 qui représente les valeurs du LAI simulées par le modèle MEGAN pour chaque saison étudiée met en évidence la forte variabilité saisonnière de ce paramètre : les valeurs minimales apparaissent en hiver (Figure 28b), les valeurs maximales en été (Figure 28c) et des valeurs intermédiaires entre ces deux saisons sont obtenues à l'automne (Figure 28a).

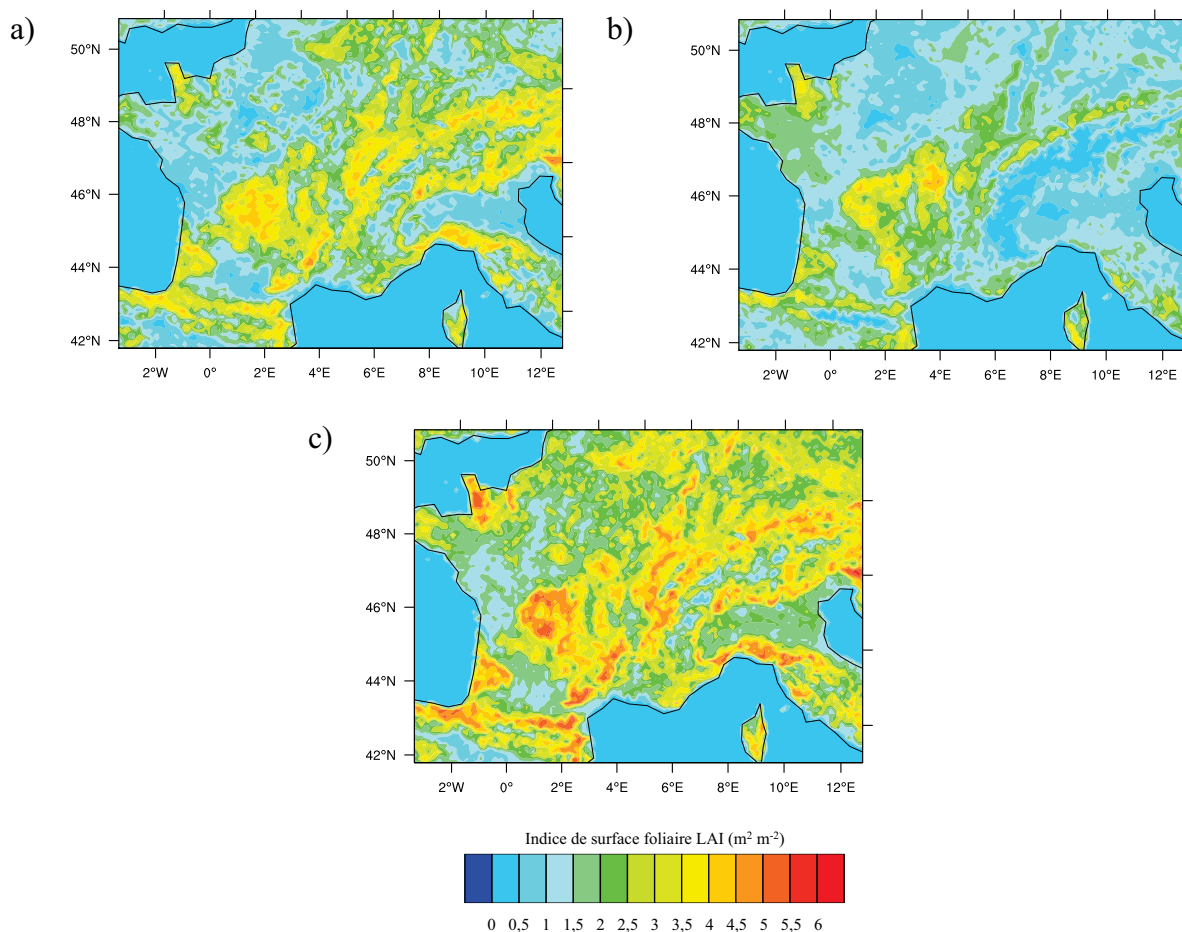


Figure 28 : Indices de surface foliaire mensuels issus de MEGAN pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).

En hiver, la majorité des arbres ont perdu leur feuillage ce qui se répercute sur le LAI dont les valeurs sont majoritairement en dessous de 3. Quelques exceptions apparaissent toutefois notamment en France au niveau du Massif Central où certains pics atteignant 4,5 apparaissent mais également au

niveau des Landes, des Pyrénées et de la Normandie où le LAI excède parfois 3,5. Ces diverses zones géographiques correspondent à des lieux particulièrement boisés, constitués principalement d'arbustes et d'arbres à aiguilles pouvant persister durant l'hiver et contribuant ainsi au LAI.

En été, alors que le bourgeonnement des feuilles est terminé, la densité de végétaux est plus importante sur l'ensemble du domaine étudié. Des valeurs de LAI supérieures à 4 apparaissent non seulement au niveau des différentes localisations citées précédemment mais également sur une vaste zone s'étendant du Massif Central au centre de l'Europe en longeant les Alpes. Cette zone est principalement recouverte d'arbustes, d'arbres à aiguilles et à feuilles larges. Ces derniers, qui représentent sur cette zone plus de 20% de la couverture végétale, peuvent perdre leurs feuilles durant l'hiver et, en se recouvrant dès le printemps, contribuent à l'augmentation de la surface foliaire. Les zones où de faibles valeurs du LAI sont estimées, notamment sur la partie Est de l'Europe et au Nord de l'Italie, correspondent à des sols recouverts à plus de 70% d'herbe.

A l'automne, les valeurs les plus élevées du LAI apparaissent aux mêmes emplacements que durant l'été mais toutefois avec de plus faibles intensités. Les arbres commencent à perdre leur feuillage ce qui confère au LAI des valeurs inférieures à celles d'été et supérieures à celles d'hiver.

Comme il a été vu précédemment, l'indice de surface foliaire et l'élévation du soleil sont deux paramètres dont le potentiel d'émission γ_{LAI} dépend. La Figure 27 montre que pour des valeurs de LAI supérieures à 2, le potentiel d'émission γ_{LAI} est particulièrement sensible à l'élévation solaire. En été, non seulement l'indice de surface foliaire est plus important mais également l'élévation du soleil alors qu'en hiver les valeurs de ces deux paramètres sont nettement plus faibles. Ce paramètre étant, comme γ_T et γ_P , directement impliqué dans le calcul des taux d'émission par l'intermédiaire du potentiel d'émission total γ (Eq (2.7) à (2.9)), il devrait contribuer à l'augmentation des émissions de COV biogéniques durant l'été.

Finalement, la température de l'air, le rayonnement solaire arrivant à la surface du sol et l'indice de surface foliaire disposent d'évolutions saisonnières similaires : ils sont maximaux en été, plus faibles à l'automne et minimaux en hiver. En raison de l'implication de ces paramètres dans le calcul des taux d'émission des COV d'origine biogénique, les concentrations en ces espèces devraient être plus importantes durant l'été.

Par ailleurs, les variations saisonnières des COV d'origine biogénique apparaissent en opposition de phase avec celles des COV d'origine anthropique. En effet, alors que ces derniers sont présents en plus fortes quantités durant l'hiver (§ 2.2.1d), les COV d'origine biogénique le sont au contraire durant l'été. Bien que ces deux catégories d'espèces soient directement impliquées dans la formation des aérosols organiques secondaires, les composés organiques volatils biogéniques sont plus largement émis dans l'atmosphère (90% des émissions totales de COV). Leur rendement en aérosols organiques secondaires, bien que variable suivant les espèces, est globalement plus important que celui des composés organiques volatils anthropiques (§ 1.3.2). Par exemple, il est estimé que le rendement en AOS des sesquiterpènes est de l'ordre de 100% (§ 1.2.1a). Finalement, même si au vu des évolutions saisonnières des COVA et COVB il est difficile de prévoir à quelle saison la production d'AOS sera favorisée, il est toutefois envisageable que les fortes émissions de COVB durant l'été favorisent la production d'AOS. Une étude non seulement des variations saisonnières mais également sur différents sites (urbain/rural) des concentrations en aérosols organiques permettra d'identifier l'impact de ces précurseurs gazeux de différentes origines sur la formation des AOS.

2.2.3 Emissions feux de biomasse (FINN)

Les émissions par les feux de biomasse constituent une part importante des émissions globales de gaz et matière particulaire. *Lamarque et al. (2010)* estiment par exemple suite à une étude portant sur des inventaires d'émissions régionaux et globaux, pour l'année 2000, que les émissions par les feux de biomasse représentent 40% des émissions globales de CO, 20% des émissions de NO_x et 35% des émissions de carbone suie. Dans notre étude, l'inventaire Fire Inventory from NCAR (FINNv1 ; *Wiedinmyer et al., 2011*) a été utilisé car il regroupe les émissions de nombreux gaz et de particules issues des feux de biomasse (incendies de forêts, feux agricoles et brûlage dirigé) disponibles avec une résolution temporelle journalière et une résolution spatiale de 1 km sur l'ensemble du globe.

Les taux d'émission sont estimés d'après l'équation suivante :

$$E_i = A(x, t) \times B(x) \times FB \times ef_i \quad (2.10)$$

où E_i représente la masse d'espèce i émise (Tg an⁻¹), $A(x, t)$ la surface brûlée (km²) au temps t et au point x , $B(x)$ la quantité de biomasse disponible pouvant brûler (Tg km⁻² an⁻¹), FB la fraction de cette biomasse ayant été consommée dans le feu et ef_i le facteur d'émission de l'espèce i (rapport masse d'espèce i émise par masse de biomasse brûlée).

L'estimation des taux d'émission des différents composés nécessite de connaître la localisation et le moment où les feux se déclarent ainsi que le type et la densité de végétation. *Wiedinmyer et al. (2011)* définissent ces paramètres grâce aux produits satellitaires issus des observations réalisées par les instruments MODIS (MODerate resolution Imaging Spectroradiometer ; *Giglio et al., 2006*).

Les feux observés par l'instrument MODIS sont fournis à une résolution de 1 km² (*Davies et al., 2009*). La localisation et l'étendue du feu à l'intérieur d'un pixel de 1 km² ne pouvant pas être déterminées, la surface brûlée $A(x, t)$ est estimée à 1 km² pour chaque feu repéré (*Wiedinmyer et al., 2006*). Cependant, les produits satellitaires fournissent des informations sur la végétation des sols avec une résolution de 500 m, ce qui a permis d'apporter une correction à ce paramètre. Ainsi, si un feu est identifié dans un pixel caractérisé par 70% de forêt et 30% de couverture non végétale, la surface brûlée est estimée à 0,7 km².

Le schéma de classification de l'International Geosphere-Biosphere Programme Data (IGBP ; *Loveland and Belward, 1997*) décompose la surface terrestre en 16 catégories en fonction du type de couverture des sols. Un exemple de l'application de cette classification aux produits satellitaires obtenus via MODIS est montré en Figure 29. *Hoelzemann et al. (2004)* ont estimé la quantité de biomasse susceptible de brûler $B(x)$ pour chacune de ces catégories et chaque région du monde en utilisant le modèle Global Wildland Fire Emission Model (GWEM). Deux cartographies de la couverture terrestre ont été utilisées : la première provenant de données satellitaires de l'instrument AVHRR (Advanced Very High Resolution Radiometer, *Loveland et al., 2000*) embarqué à bord des satellites NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) sur la période 1992-1993 et la seconde, plus récente, dérivée des produits MODIS sur la période 2000-2001 (*Friedl et al., 2002*). L'estimation de la quantité de biomasse pouvant brûler si un feu se déclare dans l'inventaire FINN résulte d'une moyenne des résultats obtenus pour chacune des cartographies testées.

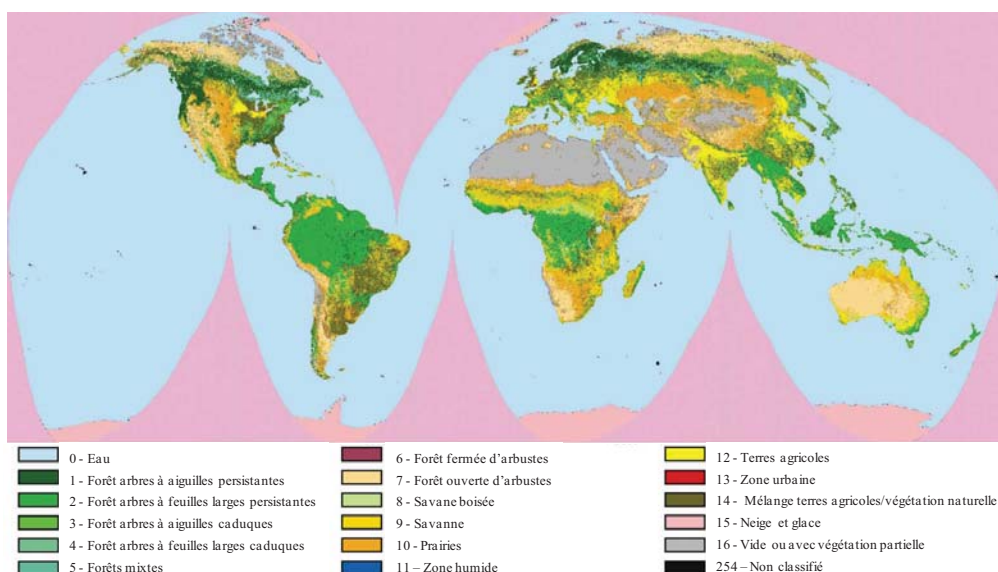


Figure 29 : Résultats de MODIS montrant la carte mondiale de la couverture du sol en fonction de la classification IGBP, d'après Friedl et al. (2002).

La quantité de biomasse présente dans un pixel où un feu est identifié étant alors connue, la fraction de cette biomasse, FB , qui va effectivement être consommée est déterminée. Cette dernière dépend du couvert forestier (Wiedinmyer et al., 2006 ; Ito and Penner, 2004). Pour chaque pixel où un feu est repéré, si la couverture forestière représente moins de 40% de la surface, cette dernière est considérée comme étant majoritairement constituée de prairies. Dans ces prairies, 98% du combustible principal ($FB = 0,98$), l'herbe, va brûler. Les zones caractérisées par une couverture forestière comprise entre 40 et 60% sont quant à elles supposées être des régions boisées, mélange de bois et de surfaces herbeuses. Dans ce cas, il est considéré que 30% du bois va être détruit par combustion. Concernant l'herbe présente dans ces zones, sa quantité est supposée diminuer exponentiellement lors de l'augmentation de la couverture forestière. La fraction consommée est alors estimée grâce à l'équation (2.11). Quant aux surfaces avec plus de 60% de couvert forestier, elles sont définies comme étant des forêts, la fraction de biomasse brûlée est dans ce cas estimée à 0,30 pour le bois et 0,90 pour l'herbe.

$$FB = \exp(-0,013 \times T_p) \quad (2.11)$$

avec T_p le pourcentage de couverture forestière du pixel considéré.

De nombreuses études expérimentales ont porté sur les émissions dans l'atmosphère de composés organiques volatils non-méthaniques (NMVOC) issus des feux. Une description détaillée des facteurs d'émission ef_i de ces composés, pour chaque type de végétation, a été réalisée grâce à une compilation des différentes bases de données disponibles dans la littérature (Akagi et al., 2011 ; Andreae and Merlet, 2001 ; McMeeking, 2008).

Etant donné que les mécanismes chimiques utilisés dans les modèles ne traitent pas toutes les espèces individuellement, pour les émissions par les feux, tout comme pour les émissions anthropiques (§2.2.1), plusieurs espèces chimiques peuvent se voir regroupées dans une même espèce de regroupement du modèle. Dans l'inventaire FINN, les émissions totales de NMVOC sont calculées et sont ensuite redistribuées en fonction des espèces chimiques présentes dans le mécanisme considéré. A

ce jour, FINN fournit des émissions par les feux pour 3 mécanismes chimiques : GEOS-Chem (*Bey et al., 2001*), MOZART-4 (*Emmons et al., 2010*) et SAPRC99 (*Carter, 2000*).

Le mécanisme chimique utilisé pour notre étude étant le mécanisme chimique RACM, aucune information n'est disponible quant aux émissions par les feux pour ce dernier. Les données fournies par l'inventaire FINN pour le mécanisme MOZART-4 (disponibles à l'adresse <http://bai.acd.ucar.edu/Data/fire/>) ont été utilisées et retraitées afin de correspondre à la spéciation des espèces du mécanisme RACM.

Les espèces du mécanisme RACM pour lesquelles les émissions par les feux sont prises en compte dans le modèle WRF-Chem ainsi que les espèces issues de l'inventaire FINNv1 correspondantes au mécanisme MOZART-4 sont présentées dans le Tableau 8. La description détaillée des espèces de MOZART-4 (*Emmons et al., 2010*) et de RACM (*Stockwell et al., 1997*) a permis d'établir une correspondance entre les composés de ces deux mécanismes. Ainsi, de nombreuses espèces sont identiques (dioxyde de soufre, crésol, isoprène, monoxyde d'azote, dioxyde d'azote, formaldéhyde, acide acétique, éthane et monoxyde de carbone) dans les deux mécanismes. Dans ce cas, aucune modification n'est apportée aux données fournies par l'inventaire FINNv1, elles sont directement attribuées aux espèces chimiques RACM correspondantes.

Dans certains cas, plusieurs espèces du mécanisme MOZART-4 peuvent correspondre à une espèce de regroupement du mécanisme RACM. Ainsi, l'éthanal et le glycolaldéhyde, de formule $C_2H_4O_2$ et possédant un groupement hydroxyle et un groupement aldéhyde, sont tous deux rassemblés dans l'espèce de regroupement ALD de RACM qui englobe l'ensemble des aldéhydes autres que le formaldéhyde. Le méthanol, l'éthanol et le propane dont les constantes de réaction avec $HO^\bullet$ sont respectivement de $0,94 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-2}$, $3,27 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-2}$ et $1,15 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-2}$ sont quant à eux rassemblés dans l'espèce HC8 qui correspond aux alcanes, alcools, esters et alcynes dont la constante de réaction avec $HO^\bullet$ est inférieure à $3,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-2}$. L'espèce de regroupement caractéristique des cétones, KET, est composée de l'acétone et du butanone. Le propène, en raison de sa double liaison $C=C$ en bout de chaîne, est associé aux alcènes primaires représentés par l'espèce de regroupement OLT.

Parmi les espèces de MOZART-4 se trouvent des regroupements de composés (représentés en orange dans le Tableau 8). Ainsi, les alcanes composés de plus de 3 atomes de carbone sont regroupés dans l'espèce BIGALK. Il en est de même pour les alcènes à plus de 3 atomes de carbone et les aromatiques qui se retrouvent respectivement dans les espèces BIGENE et TOLUENE. De telles espèces correspondent à plusieurs espèces du mécanisme RACM, il a donc été nécessaire de les dissocier.

L'espèce de regroupement BIGENE du mécanisme MOZART a été dissociée en deux parties d'après les recommandations de *Emmons et al. (2010)* : 50% est considéré comme des alcènes primaires et 50% comme des alcènes internes c'est-à-dire appartenant respectivement aux espèces de regroupement OLT et OLI du mécanisme chimique RACM.

Le traitement des espèces BIGALK et TOLUENE est réalisé en se basant sur des données concernant les émissions de COV par les feux de biomasse issues du troisième rapport d'évaluation du GIEC (voir § 2.2.1c).

Espèces dans le mécanisme chimique RACM	Description des espèces chimiques RACM	Espèces chimiques dans l'inventaire FINNV1 pour le mécanisme MOZART-4	Description des espèces chimiques MOZART-4	% des émissions attribuées aux espèces RACM
SO2	Dioxyde de soufre	SO2	Dioxyde de soufre	100
CSL	Crésol	CRESOL	Crésol	100
ISO	Isoprène	ISOP	Isoprène	100
NO	Monoxyde d'azote	NO	Monoxyde d'azote	100
NO2	Dioxyde d'azote	NO2	Dioxyde d'azote	100
ALD	Ethanal et aldéhydes supérieurs	CH3CHO	Ethanal	100
		GLYALD	Glycolaldéhyde	100
HCHO	Formaldéhyde	CH2O	Formaldéhyde	100
ORA2	Acide acétique et acides supérieurs	CH3COOH	Acide acétique	100
HC3	Alcanes , alcools, esters et alcynes avec $k_{i,HO\bullet} < 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	CH3OH	Méthanol	100
		C2H5OH	Ethanol	100
		C3H8	Propane	100
HC5	Alcanes , alcools, esters et alcynes avec $3.4 \cdot 10^{-12} < k_{i,HO\bullet} < 6.8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	BIGALK	Regroupement alcanes avec C>3	18
				62
				20
HC8	Alcanes , alcools, esters et alcynes avec $6.8 \cdot 10^{-12} < k_{i,HO\bullet} < 1.36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$			
ETH	Ethane	C2H6	Ethane	100
CO	Monoxyde de carbone	CO	Monoxyde de carbone	100
OLT	Alcènes (primaires)	C3H6	Propène	100
		BIGENE	Regroupement alcènes avec C>3	50
OLI	Alcènes (internes)			50
TOL	Toluène	TOLUENE	Regroupement aromatiques	77.35
XYL	Xylène			22.65
KET	Cétones	CH3COCH3	Acétone	100
		MEK	Butanone	100

Tableau 8 : Correspondance entre les espèces gazeuses des mécanismes chimiques RACM (*Stockwell et al., 1997*) et MOZART-4 (*Emmons et al., 2010*). Les pourcentages correspondent à la fraction des émissions des espèces MOZART-4 attribuée aux espèces RACM. En orange sont représentées les espèces de regroupement du mécanisme chimique MOZART qui nécessitent d'être dissociées en vue de les affecter aux espèces de regroupement du mécanisme chimique RACM.

Concernant les aromatiques, *Emmons et al. (2010)* préconisent de les distribuer entre les espèces de regroupement TOL et XYL du mécanisme RACM. Dans le rapport du GIEC, toluène et xylène représentent respectivement 4,1 et 1,2% des émissions totales de COV par les feux. Ainsi, 77,35% des aromatiques sont alloués à l'espèce de regroupement TOL et 22,65% à XYL.

L'espèce de regroupement BIGALK du mécanisme MOZART-4 rassemble quant à elle tous les alcanes caractérisés par plus de 3 atomes de carbone ce qui correspond aux butanes, pentanes et alcanes supérieurs présentés dans le rapport du GIEC. Ces composés représentent respectivement 0,6 ; 1,4 et 1,3% des émissions totales de COV par les feux. L'ensemble BIGALK est alors décomposé de la manière suivante : 18% de butanes, 42% de pentanes et 40% d'alcanes supérieurs. Les butanes et pentanes sont alors attribués respectivement aux espèces de regroupement HC3 et HC5 du mécanisme RACM. Les alcanes supérieurs sont quant à eux répartis entre HC5 et HC8 ce qui entraîne finalement une décomposition des BIGALK de telle sorte que 18% est attribué à HC3, 62% à HC5 et 20% à HC8.

A l'échelle globale, les feux de biomasse constituent la principale source de carbone organique particulaire (*DeBell et al., 2004*). Le nombre et la composition des particules issues de la combustion de la biomasse dépendent de divers facteurs, tels que la composition et la structure du carburant, les conditions météorologiques et la durée de combustion (*Conny and Slater, 2002*). D'une étude menée sur la composition chimique des aérosols issus des feux de biomasse en Afrique de l'Ouest, *Capes et al (2008)* rapportent que ces aérosols sont principalement constituées d'espèces organiques (plus de 80%) et de carbone-suie (10-15%). En analysant la composition chimique des aérosols dans la ville de Mexico influencée par des feux situés à proximité, *Querol et al. (2008)* notent la présence dans les particules fines (PM_{2,5}) d'espèces organiques provenant de ces feux dont ils estiment la contribution à hauteur de 10% (17% de la composante organique). De l'analyse de mesures aéroportées réalisées au tour de la ville de Mexico, *Yokelson et al. (2007)* constatent que les feux de biomasse seraient à l'origine de 50% des aérosols organiques secondaires prélevés en altitude et 25% près du sol. Ainsi, la prise en compte des feux dans les modèles de chimie-transport est importante puisqu'ils peuvent modifier les propriétés chimiques des particules d'aérosol.

2.3 CONDITIONS AUX LIMITES (MOZBC)

Dans les modèles de chimie-transport, il est nécessaire de connaître la concentration des espèces chimiques aux limites du domaine afin de caractériser l'air entrant dans le domaine. Le terme « conditions aux limites » est alors utilisé. Ces dernières sont obtenues grâce aux résultats de modèles de chimie-transport globaux.

Les conditions aux limites proviennent des résultats du modèle global MOZART-4 (*Emmons et al., 2010*). Dans ce modèle, la dynamique n'est pas calculée (modèle « offline ») puisque les champs météorologiques (champs de vent, température, pression, humidité,...) sont fournis par le modèle Goddard Earth Observing System Model, Version 5 (GEOS-5). Les émissions anthropiques sont basées sur un inventaire élaboré dans le cadre du projet ARCTAS (Arctic Research of the Composition of the Troposphere from Aircraft and Satellites), les émissions biogéniques sont issues du modèle MEGAN (§ 2.2.2) et celles par les feux de biomasse de l'inventaire FINNv1 (§2.2.3).

Les résultats du modèle MOZART-4 utilisés pour déterminer les conditions aux limites du modèle WRF-Chem sont disponibles avec une résolution spatiale de 1,9° par 2,5° sur 56 niveaux verticaux et une résolution temporelle de 6 heures sur la période 2007-2012. Une correspondance établie par *Emmons et al. (2010)* entre les espèces chimiques de MOZART-4 et celles de nombreux mécanismes chimiques utilisables dans WRF-Chem, dont RACM, permet d'utiliser directement les concentrations de 35 espèces gazeuses et de l'ensemble des composés particuliers déterminées par MOZART-4.

2.4 CONFIGURATION DU MODÈLE

La configuration du modèle WRF-Chem nécessite de choisir entre diverses options relatives à différents schémas développés et implémentés par diverses équipes de recherche. Dans cette section, les principales options utilisées dans le cadre de notre étude, répertoriées dans le Tableau 9, seront brièvement présentées. Les schémas chimiques feront quant à eux l'objet de la section suivante où ils seront décrits plus en détails.

Schéma	Option WRF-Chem	Référence
Microphysique	Morrison 2-moments	<i>Morrison et al., 2009</i>
Modèle de surface continental	Noah Land Surface Model	<i>Chen and Dudhia, 2001</i>
Couche de surface	Monin-Obukhov similarity theory	<i>Monin and Obukhov, 1954</i>
Couche limite planétaire	YSU	<i>Hong et al., 2006</i>
Convection	Grell-Devenyi	<i>Grell and Dévényi, 2002</i>
Radiatif de longues longueurs d 'onde	RTMG	<i>Mlawer et al., 1997</i>
Radiatif de courtes longueurs d 'onde	Goddard	<i>Chou et al., 1998</i>

Tableau 9 : Configuration du modèle WRF-Chem.

Concernant les schémas microphysiques, ils sont au nombre de deux dans le modèle WRF-Chem: les schémas de Lin (*Lin et al., 1983*) et Morrison (*Morrison et al., 2009*). Dans chacun de ces schémas, de type « bulk », les hydrométéores sont divisés en 5 catégories (eau nuageuse, eau de pluie, glace nuageuse, neige et grésil) et représentés par une distribution en taille. Ces schémas diffèrent cependant par le nombre de moments que leurs distributions en taille considèrent. Ainsi, les schémas de Lin et Morrison sont respectivement à simple et double moments. Dans un schéma à simple moment, seul le rapport de mélange est calculé tandis que dans un schéma à double moment, le rapport de mélange et la concentration en nombre des hydrométéores sont déterminés. Les simulations ont été réalisées avec le plus récent de ces schémas : le schéma de Morrison. Simuler la couverture nuageuse est primordial en raison de ses interactions avec le rayonnement solaire. L'atténuation du rayonnement solaire par les nuages entraîne une modification des taux de photolyse et a donc un impact sur la chimie atmosphérique.

Les paramétrisations du sol et des types de couverts végétaux permettent de calculer la température et l'humidité près de la surface qui sont ensuite utilisées par les schémas de couche de surface pour

déterminer les flux de chaleur, de quantité de mouvement et de vapeur d'eau entre la surface et l'atmosphère. Le schéma de surface utilisé pour cette étude est le Noah Land Surface Model (*Chen and Dudhia, 2001*). Il a fait l'objet d'une validation par *Hogue et al. (2005)* à travers une étude sur deux sites semi-arides dans le sud de l'Arizona. Ce schéma prend en compte l'impact de la végétation sur les échanges entre les différents compartiments environnementaux (sol/surface/atmosphère) en considérant 16 catégories de végétation. Cinq couches sont considérées : une couche au-dessus de la surface terrestre et quatre couches d'épaisseurs variables dans le sol. La température et l'humidité des couches dans le sol, l'eau stockée dans la canopée et la neige déposée sur le sol constituent des variables pronostiques à partir desquelles est déduite la température de surface. Ce modèle dispose par ailleurs d'un schéma spécifique à la neige où l'accumulation de neige, les processus de sublimation et de fusion ainsi que les échanges de chaleur aux interfaces neige-atmosphère et neige-sol sont pris en compte. La couche de surface, qui représente la partie basse de la couche limite atmosphérique, est quant à elle représentée par la théorie de similitude de Monin-Obukhov (*Monin and Obukhov, 1954*). En raison de sa proximité à la surface, la couche de surface est le siège de turbulences d'origine dynamique et thermique. Le frottement de l'écoulement au sol est responsable de la turbulence d'origine dynamique dont l'intensité dépend de la rugosité de la surface. Les échanges thermiques entre la surface et l'atmosphère sont quant à eux responsables de la turbulence thermique. La théorie de Monin-Obukhov repose sur des relations entre les flux et les gradients verticaux de vitesse, température et turbulence. Les variables mises en jeu pour représenter la turbulence atmosphérique sont la vitesse de frottement liée au frottement exercé par la surface, la longueur de rugosité dynamique et la longueur de Monin-Obukhov définie comme une échelle des effets thermiques dans la couche de surface. A partir de cette dernière, plusieurs critères de stabilité sont définis (stable, neutre, instable). Suivant les conditions de stratification, l'évolution de la vitesse, de la température, de l'énergie cinétique et de la dissipation de la turbulence suivent différentes formulations.

Le puy de Dôme étant situé à l'interface entre la couche limite planétaire et la troposphère libre, il est nécessaire de disposer d'un schéma de couche limite permettant de représenter au mieux l'évolution de cette dernière pour étudier l'évolution des polluants gazeux et particulaires. Les schémas de couche limite ont pour objectif de paramétrer les flux turbulents verticaux de chaleur, de quantité de mouvement, d'humidité dans la couche limite planétaire et dans toute l'atmosphère. Ils sont au nombre de 10 dans le modèle WRF-Chem. Dans le système d'équations valables dans la couche limite le nombre d'inconnues est plus élevé que le nombre d'équations ce n'est donc pas un système fermé (*Delmas et al., 2005*). Afin de traiter ce système et ainsi d'obtenir le même nombre d'inconnues que d'équations, il est nécessaire de faire une hypothèse de fermeture. Le schéma de l'université de Yonsei (YSU ; *Hong et al., 2006*) appartient aux schémas dits de fermeture de premier ordre puisqu'il ne nécessite pas d'équations pronostiques additionnelles pour représenter les effets de la turbulence sur les variables. La diffusivité est déterminée à partir d'un profil du coefficient d'échange turbulent (profil K), du cisaillement local du vent et du nombre local de Richardson. En plus de la diffusion locale, le schéma YSU considère le mélange non local par les tourbillons convectifs large échelle. Dans leur étude, *Hu et al. (2010)* ont effectué une comparaison entre des observations et les schémas de couche limite YSU et Mellor-Yamada-Janjic (MYJ ; *Janjić, 1994*) qui sont non seulement les plus largement utilisés dans les modèles mais également tous deux implémentés dans le modèle WRF-Chem. Contrairement au schéma YSU, le schéma MYJ est un schéma de fermeture d'un ordre et demi ce qui implique l'addition d'une équation pronostique faisant intervenir l'énergie cinétique turbulente pour résoudre le système d'équation de la couche limite. Par rapport à YSU qui prend en compte les

transferts de mouvement et de masse induits par les tourbillons large échelle, la diffusion et la turbulence sont déterminés localement par MYJ. *Hu et al. (2010)* rapportent que les biais avec les observations les plus importants apparaissent lorsque le schéma MYJ est utilisé. Le schéma YSU prédit des températures plus élevées et des humidités plus faibles que le schéma MYJ dans les basses couches de l'atmosphère durant la journée en raison de son fort mélange vertical. Ce dernier entraîne un fort entraînement au sommet de la couche limite qui favorise le réchauffement et l'assèchement de la couche limite. Dans le schéma MYJ, seul le mélange local est responsable de l'entraînement, celui dû aux larges tourbillons n'est pas pris en compte. La couche limite est plus froide dans le schéma MYJ en raison de cette sous-estimation de l'entraînement au sommet de la couche limite. Cette étude révélant que le schéma YSU était à l'origine de meilleurs résultats, il a été choisi de le considérer au cours de cette étude.

Le schéma de convection utilisé est le schéma Grell-Devenyi (*Grell and Dévényi, 2002*). Dans ce schéma de flux de masse, les nuages, représentés en une dimension, sont composés d'une branche ascendante et une branche descendante. Le mélange avec l'air environnant ne se fait qu'à la base et au sommet du nuage. L'entraînement et le déentraînement ne sont pas considérés le long de la colonne convective. Ce schéma présente l'avantage d'utiliser un ensemble de systèmes de fermeture pour prévoir le flux de masse optimal à la base du nuage en se basant sur une approche statistique.

L'interaction des flux solaires et terrestres avec l'atmosphère et ses constituants est gérée par deux schémas radiatifs dépendant des longueurs d'onde considérées : RRTMG (*Mlawer et al., 1997*) pour les longues longueurs d'onde et Goddard (*Chou et al., 1998*) pour les courtes longueurs d'onde. Dans RRTMG, les flux et taux de refroidissement sont calculés pour les longueurs d'onde comprises entre 10 et 3000 cm^{-1} . Les interactions de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone, de l'ozone, du méthane, de l'oxyde nitreux et de certains hydrocarbures halogénés sur le bilan radiatif sont prises en compte. Le transfert radiatif est calculé en utilisant la méthode « corrélée-k » qui consiste à discrétiser le spectre de longueur d'onde en un nombre fini de bandes puis à attribuer à chacune des bandes une valeur de coefficient d'absorption pour chaque espèce gazeuse. Les interactions avec les systèmes nuageux sont quant à eux traités par une méthode stochastique : la méthode Monte-Carlo Independent Column Approximation (McICA ; *Räisänen et al., 2004*). Dans le schéma Goddard, la diffusion du rayonnement solaire par les polluants atmosphériques et les nuages est paramétrée pour quatre larges bandes du spectre solaire (une dans la région ultraviolet-visible et trois dans la région infrarouge). Dans la région UV-visible sont considérées l'absorption et la diffusion par l'ozone et les aérosols ainsi que la diffusion par les nuages. Cette région est divisée en 8 bandes spectrales caractérisées par un coefficient d'absorption pour O_3 et un coefficient d'extinction pour la diffusion Rayleigh par les aérosols. La région infrarouge est quant à elle divisée en 3 bandes spectrales où non seulement l'absorption par la vapeur d'eau, le dioxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols et les nuages est traitée mais également la diffusion par les aérosols et les nuages. Concernant le système nuageux, deux catégories d'hydrométéores sont considérées : la glace et l'eau nuageuse. Les propriétés optiques de chacune de ces catégories affectant le transfert radiatif sont calculées : le coefficient d'extinction, l'albédo de simple diffusion et le facteur d'asymétrie.

2.5 DESCRIPTION DES MÉCANISMES CHIMIQUES

La modélisation des polluants gazeux et particulaires a été effectuée au cours de cette étude avec la version 3.4.1 du modèle de chimie-transport WRF-Chem (*Grell et al., 2005*) mis à la disposition de la communauté scientifique durant l'année 2012. Dans ce modèle, de nombreux mécanismes de réactivité chimique en phase gazeuse et modules de conversion de gaz en particules de différents degrés de complexité peuvent être utilisés en fonction des objectifs de l'étude. Ce chapitre présente le mécanisme chimique en phase gazeuse ainsi que les modules de formation des aérosols inorganiques et organiques utilisés au cours de cette étude ainsi que les raisons qui ont motivées ces choix.

Les mécanismes chimiques gazeux implémentés dans les modèles sont développés de manière à décrire avec le plus de réalisme possible la multitude d'espèces chimiques présente dans l'atmosphère. Cependant, représenter toutes les espèces chimiques et plus particulièrement la myriade de composés organiques volatils ainsi que toutes les réactions ayant lieu dans l'atmosphère donnerait lieu à des schémas chimiques trop importants pour pouvoir être utilisés dans les modèles 3D de chimie-transport. Afin de limiter la taille de ces derniers, les espèces sont généralement regroupées entre elles. Deux types de regroupement sont classiquement utilisés dans les schémas chimiques : le regroupement en familles structurales et celui en familles moléculaires.

Comme son nom l'indique, le regroupement en familles structurales repose sur la structure des molécules. Si une molécule est constituée de x entités chimiques alors elle est divisée en x espèces différentes. Ces espèces ne correspondent pas à des espèces réelles, ce sont plutôt des « variables chimiques » qui ont pour objectif de représenter la réactivité des différents groupements fonctionnels portés par la molécule considérée. Le développement du schéma chimique est basé sur ces variables dont la sélection des plus représentatives permet la description de nombreux COV. Le regroupement en familles moléculaires consiste quant à lui à regrouper les composés organiques en fonction de leur réactivité. Une espèce « moyenne » dite espèce de regroupement (§ 2.2.1), dont l'évolution reflète le comportement moyen d'une famille entière de composés, est ainsi créée. La réactivité de cette espèce est établie à partir des constantes cinétiques et des mécanismes réactionnels de chacune des espèces du groupe.

Le regroupement en familles structurales suppose que la réactivité d'un COV dépend uniquement de son site réactionnel et non de sa structure moléculaire. Cependant, la réactivité d'une espèce peut être modifiée par des paramètres comme la longueur de la chaîne carbonée, le type de radicaux ou la structure globale. Cette méthode ne tient pas compte de l'individualité chimique des molécules ce qui la rend inadaptée au suivi des composés organiques. Les mécanismes chimiques connus sous le nom de « Carbon Bond » (*Whitten et al., 1980* ; CBM-IV : *Gery et al., 1989* ; CBM-Z : *Zaveri and Peters, 1999*) sont dotés de ce type de regroupement des espèces. Pour notre étude, il était nécessaire de disposer d'un mécanisme chimique en phase gazeuse permettant de suivre de manière détaillée les composés organiques volatils en raison de leur caractère déterminant dans la formation des aérosols organiques secondaires (AOS), c'est pourquoi notre choix a porté sur un mécanisme où le regroupement des espèces se fait en familles moléculaires.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le mécanisme chimique en phase gazeuse RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism ; *Stockwell et al., 1997* ; *Geiger et al., 2003*) couplé par *Ahmadov et al. (2012)* à un module d'aérosols de type Volatility Basis Set (§ 1.3.2). Le mécanisme

chimique RACM inclut 84 espèces et plus de 250 réactions chimiques et a été validé dans le cadre de nombreuses études (*Dodge, 2000 ; Gross and Stockwell, 2003 ; Jimenez et al., 2003*). Le module de formation d'aérosols organiques VBS est récent et permet une meilleure représentation des AOS que les autres types de schémas (§ 1.3.2). D'autres mécanismes chimiques en phase gazeuse équivalents à RACM sont désormais couplés au module VBS : SAPRC99 (*Carter, 2000 ; Shrivastava et al., 2011*) et MOZART (Model for Ozone and Related chemical Tracers; *Brasseur et al., 1998 ; Hauglustaine et al., 1998 ; Mahmud and Barsanti, 2013*).

Concernant les aérosols, deux approches sont classiquement utilisées pour représenter leur distribution en taille : l'approche sectionnelle et l'approche modale. La première approche consiste à discrétiser la distribution en taille en plusieurs sections de rayon r_j et de masse m_j ($j = 1, n$ représentant chaque section). Le nombre de sections est défini selon la précision souhaitée. L'évolution de cette distribution est représentée en suivant la concentration en masse ou en nombre des particules de compositions chimiques différentes dans chaque classe de taille. L'approche modale permet quant à elle de représenter l'évolution de la taille des aérosols avec un coût numérique réduit. Elle repose sur l'hypothèse que les aérosols peuvent être représentés par différents modes. Le nombre de modes est variable mais il est d'usage courant de représenter l'aérosol avec 3 ou 4 modes (*Whitby et al., 1991*). Ces modes sont les modes de nucléation, Aitken, accumulation et grossier (§ 1.1). Une concentration en nombre et les concentrations en masse des diverses espèces chimiques sont attribuées à chaque mode dont la forme et la largeur sont fixées sur la base d'observations. Les différents processus régissant l'évolution des particules font évoluer les distributions en nombre, en masse et en volume de chaque mode. Par exemple, le processus de coagulation des aérosols diminue la concentration en nombre et peut transférer de la masse d'aérosols d'un mode vers un autre caractérisé par une taille plus élevée.

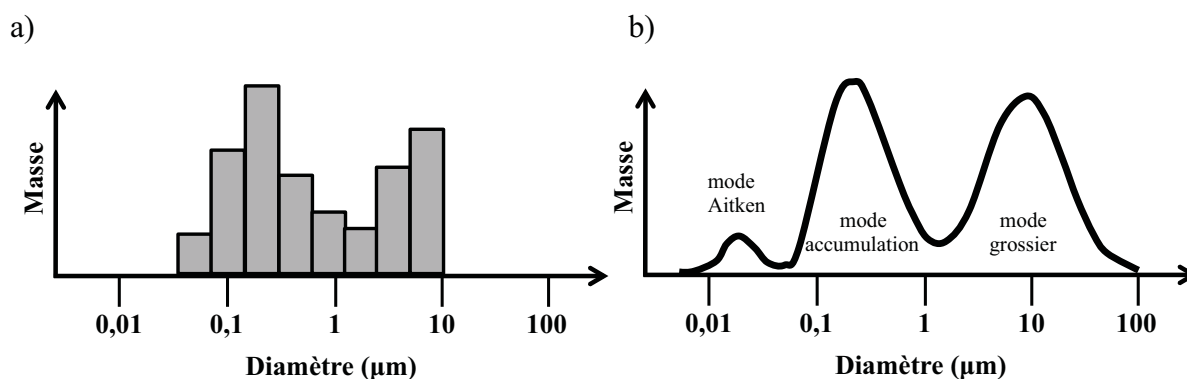


Figure 30 : Distributions en taille des aérosols : approche sectionnelle à 8 classes de taille utilisée dans le module d'aérosols MOSAIC (a) et modale à 3 modes utilisée dans le module d'aérosols MADE (b).

Dans le modèle WRF-Chem, les deux principaux schémas d'aérosol implémentés sont MOSAIC (Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry ; *Zaveri et al., 2008*) et MADE (Modal Aerosol Dynamics Model for Europe ; *Ackermann et al., 1998*). MOSAIC (Figure 30a) est un schéma utilisant une approche sectionnelle composée de 4 ou 8 sections couvrant une gamme de tailles allant de 39 nm à 10 μm tandis que MADE (Figure 30b) utilise une approche modale où la distribution en taille des aérosols est représentée par 3 modes à savoir les modes Aitken, accumulation et grossier. Ce

module a été utilisé dans le cadre de notre étude en raison de son couplage au mécanisme chimique RACM mais surtout au module de formation d'aérosols organiques VBS.

2.5.1 Aérosols (MADE)

La caractérisation des particules d'aérosol passe par le traitement de leur composition chimique ainsi que de leur distribution en taille. Pour ce faire, la paramétrisation MADE (Modal Aerosol Dynamics Model for Europe ; *Ackermann et al., 1998*), basée sur le modèle eulérien tridimensionnel de chimie-transport RPM (Regional Particulate Model ; *Binkowski and Shankar, 1995*) est utilisée dans cette étude.

Cette paramétrisation, à l'origine destinée à ne traiter que les particules de diamètre inférieur à 1 μm (PM_{10}) composées d'ions inorganiques (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) et d'eau, a été améliorée afin de traiter de manière plus complète la chimie des particules les plus fines mais également afin de prendre en compte les particules de diamètre supérieur au micromètre. En faisant l'hypothèse que les aérosols sont en mélange interne (à chaque classe de taille correspond une seule composition chimique), la méthode alors utilisée pour représenter la distribution en taille des aérosols correspond à celle proposée par *Whitby (1978)*: les aérosols sont divisés, en fonction de leurs diamètres, en trois modes, chacun représenté par une distribution lognormale (Eq.(2.12)).

$$n(\ln D) = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(\ln D - \ln D_g)^2}{\ln^2 \sigma_g} \right] \quad (2.12)$$

où N représente la concentration en nombre des particules d'aérosol, D le diamètre des particules, D_g et σ_g le diamètre géométrique moyen et la déviation standard de la distribution.

Pour chaque mode, l'équation de conservation est formulée en terme de moment. Le $k^{\text{ième}}$ moment d'une distribution est défini par :

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} D^k n(\ln D) d(\ln D) \quad (2.13)$$

avec pour solution :

$$M_k = N D_g^k \exp \left[\frac{k^2}{2} \ln^2 \sigma_g \right] \quad (2.14)$$

D'après cette définition, le moment M_0 représente la concentration totale en nombre de particules, le moment M_2 la dispersion de la distribution et M_3 est proportionnel au volume total des aérosols. Etant donné que la paramétrisation implémentée dans le modèle WRF-Chem considère que la déviation standard de chaque mode de la distribution est fixe, le calcul des moments M_0 et M_3 suffisent à redéfinir la distribution en taille à chaque pas de temps.

Par la suite, l'indice « i » sera utilisé pour les paramètres caractérisant le mode Aitken, l'indice « j » pour le mode accumulation et l'indice « c » pour le mode grossier.

A partir de précurseurs gazeux, plusieurs espèces chimiques susceptibles de condenser à la surface des particules d'aérosol préexistantes sont créées. La condensation de ces espèces n'impacte pas le nombre de particules mais modifie néanmoins le volume de ces dernières et par conséquent leur masse. Ce changement est pris en compte par l'intermédiaire du moment M_3 de la manière suivante :

$$M_{3l} = \sum_{n=1}^{n=spec} M_{3l}^n = \sum_{n=1}^{n=spec} \frac{m_l^n}{\rho_l^n} \quad l = i, j, c \quad (2.15)$$

où m_l^n représente la concentration en masse de l'espèce n et ρ_l^n sa densité dans le mode l . Les modes Aitken et accumulation sont chacun composés de 8 espèces chimiques différentes (sulfate, nitrate, ammonium, carbone-suie, aérosols primaires, aérosols organiques primaires, aérosols organiques secondaires biogéniques et anthropiques), tandis que le mode grossier n'est quant à lui constitué que de 3 espèces (sels de mer, poussières minérales, particules primaires d'origine anthropique).

En considérant v la composante horizontale du vent et σ l'altitude dans le système de coordonnées hybrides, les équations de conservations utilisées pour définir la distribution en taille des aérosols par l'intermédiaire des moments M_0 et M_3 sont alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{ki}}{\partial t} = & - \underbrace{\nabla \cdot (v M_{ki})}_a - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} M_{ki})}_b + \underbrace{\left(\frac{\partial M_{ki}}{\partial t} \right)_{dif}}_c + \underbrace{coag_{kii}}_d + \underbrace{coag_{kij}}_e \\ & + \underbrace{cond_{ki}}_f + \underbrace{e_{ki}}_g + \underbrace{nuc_{ki}}_h \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{kj}}{\partial t} = & - \underbrace{\nabla \cdot (v M_{kj})}_a - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} M_{kj})}_b + \underbrace{\left(\frac{\partial M_{kj}}{\partial t} \right)_{dif}}_c + \underbrace{coag_{kjj}}_d + \underbrace{coag_{kji}}_e \\ & + \underbrace{cond_{kj}}_f + \underbrace{e_{kj}}_g \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{kc}}{\partial t} = & - \underbrace{\nabla \cdot (v M_{kc})}_a - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} M_{kc})}_b + \underbrace{\left(\frac{\partial M_{kc}}{\partial t} \right)_{dif}}_c - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \sigma} ((V_{kc})_{sed} M_{kc})}_h + \underbrace{e_{kc}}_g \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dans ces équations, quel que soit le mode considéré, l'évolution temporelle des moments est basée sur la variation de l'advection horizontale (a), de l'advection verticale (b), de la diffusion verticale (c) mais également sur les émissions de particules primaires (g). Dans le cas des modes Aitken et accumulation, la coagulation des particules à l'intérieur d'un mode (d) et entre particules de modes différents (e) ainsi que la croissance des particules par condensation de vapeur (f) sont pris en compte. Un terme lié à la sédimentation est par ailleurs associé au mode grossier (h).

Nous allons à présent nous attarder sur les principaux processus physiques qui vont modifier les caractéristiques de la population d'aérosols : leur formation (nucléation) et leur croissance (condensation et coagulation)

a) Nucléation

Le processus de nucléation qui entraîne la formation d'aérosols secondaires est paramétré suivant le schéma proposé par *Kulmala et al. (1998)*. Dans ce schéma, la nucléation homogène du système inorganique binaire acide sulfurique (H_2SO_4) – eau (H_2O) est considérée. Au cours de ce processus, ces molécules vont s'agréger et former des particules d'aérosol ultrafines (de l'ordre du nanomètre) nommées « clusters ».

Des travaux expérimentaux sur ce système chimique inorganique simple conduits par *Viisanen et al. (1997)* ont permis de valider les résultats obtenus par cette paramétrisation. Cette dernière s'applique à

des températures comprises entre -40°C et 25°C et des humidités relatives variant de 10 à 100%. Les taux de nucléation obtenus dans ces conditions varient alors de 10^{-5} à $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Kulmala et al. (1998) ont proposé une formule empirique permettant de définir une concentration en H_2SO_4 minimale (C_{crit}) à l'origine d'un taux de formation de $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ en fonction de la température et de l'humidité relative. Ainsi, dès que la concentration en H_2SO_4 en phase gaz (C_{av}) exède C_{crit} , la nucléation homogène du système binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ est initiée.

Le taux de nucléation proposé par *Kulmala et al. (1998)* est de la forme :

$$\begin{aligned} nuc_{ki} = & \exp \left(25,1289 \ln (C_{\text{av}}/C_{\text{crit}}) - \frac{4890,8 \ln (C_{\text{av}}/C_{\text{crit}})}{T} - \frac{1743,3,8}{T} \right. \\ & \left. - 2,2479 \ln (C_{\text{av}}/C_{\text{crit}}) RH + \frac{7643,4 X_{\text{al}}}{T} - \frac{1,9712 X_{\text{al}} \delta}{RH} \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

où T représente la température, RH l'humidité relative, X_{al} la fraction massique de H_2SO_4 dans le cluster et $\delta = 1 + \frac{T-273,15}{T}$.

Le mode nucléation n'existant pas dans le mécanisme MADE, les aérosols formés par nucléation sont directement assignés au mode Aitken

b) Condensation

Les particules d'aérosol peuvent croître par condensation de matière volatile à leur surface. Le taux d'évolution du moment M_k du au processus de condensation est alors donné par :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} M_k \right]_{\text{cond}} = \frac{2k}{\pi} \Psi_T \int_0^\infty \int_0^\infty D^{k-3} \psi(D) n(D) d(D) \quad (2.20)$$

Dans cette équation, l'augmentation du volume de la particule par condensation est représentée par Ψ_T qui est sensible à la température et $\psi(D)$ qui dépend de la taille de la particule. Ce dernier terme est lié au régime dans lequel se trouve la particule (continu, moléculaire libre, de transition). Le nombre de Knudsen, définit comme le rapport entre le libre parcours moyen des molécules dans l'air ($0,065 \mu\text{m}$ dans des conditions standards : $T = 273,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$) et le rayon de la particule, permet de déterminer ce régime. Il prend alors deux formes : ψ^{fm} dans le cas d'un régime moléculaire libre et ψ^{nc} dans le cas d'un régime presque continu (*Binkowski and Shankar, 1995*).

Pour ce processus, le moment M_0 est nul. En effet, le nombre de particules ne varie pas lors de condensation de vapeur sur ces dernières. En revanche, la concentration volumique totale des aérosols découle directement du moment M_3 et va varier:

$$V = (\pi/6) M_3 \quad (2.21)$$

$\dot{M}_3$ qui est l'augmentation du moment M_3 du à la condensation de vapeur sur les particules peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\dot{M}_3 = (6/\pi) (C_l/\rho_l) \quad (2.22)$$

où C_l est le taux de production chimique de l'espèce l et ρ_l sa densité.

Après simplification des équations et prise en compte des différents régimes moléculaires, *Binkowski and Shankar (1995)* ont montré que le taux de croissance des particules d'aérosol par condensation de vapeur est de la forme :

$$cond_{ki} = \dot{M}_3 \Omega_i \left(\frac{k}{3} \right) \frac{\hat{I}_{ki}}{\hat{I}_{3i}} \quad cond_{kj} = \dot{M}_3 \Omega_j \left(\frac{k}{3} \right) \frac{\hat{I}_{kj}}{\hat{I}_{3j}} \quad (2.23)$$

où Ω_i et Ω_j représentent la fraction de matière qui va venir condenser respectivement sur les particules présentes dans les modes « i » et « j », $\hat{I}$ sont les intégrales définies à partir des différents régimes.

c) Coagulation

Le processus de coagulation des particules d'aérosol peut être à l'origine d'une modification de la distribution en taille des aérosols. La représentation mathématique de ce processus étant très complexe, des hypothèses permettant de simplifier cette représentation sont proposées par *Whitby et al. (1991)*. Ainsi, le traitement de la coagulation des particules d'aérosol est limité aux effets causés par le mouvement Brownien (*Friedlander, 2000*) et la distribution en taille reste toujours sous une forme log-normale.

De plus, le volume de l'aérosol est conservé. Ainsi, le volume d'une particule résultant de la coagulation de deux autres particules est égal à la somme des volumes des particules qui coagulent. Le diamètre de la particule formée (D_{12}), à partir des particules de diamètres respectifs D_1 et D_2 , est donc de la forme :

$$D_{12} = (D_1^3 + D_2^3)^{1/3} \quad (2.24)$$

Par ailleurs, d'après les hypothèses suggérées par *Whitby et al. (1991)* :

- la coagulation de deux particules au sein du même mode (coagulation intramodale) entraîne la formation d'une particule dans ce mode ;
- la coagulation d'une particule présente dans le mode Aitken « i » avec une particule présente dans le mode accumulation « j » (coagulation intermodale) entraîne la formation d'une particule dans le mode caractérisé par le plus grand diamètre, le mode accumulation.

Lors du processus de coagulation intermodale, la concentration en masse d'aérosols diminue dans le mode « i » au profit du mode « j ». Ceci s'accompagne par ailleurs d'une diminution de la concentration en nombre des particules dans le mode « i » alors que dans le mode « j » cette concentration reste inchangée.

Le taux d'évolution du moment M_k du au processus de coagulation est alors donné par :

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} M_k \right]_{coag} = & \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (D_1^3 + D_2^3)^{\frac{k}{3}} \beta(D_1, D_2) \\ & \times [n_i(D_1) + n_j(D_1)] \times [n_j(D_2) + n_j(D_2)] dD_1 dD_2 \\ & - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (D_1^k + D_2^k) \beta(D_1, D_2) \\ & \times [n_i(D_1) + n_j(D_1)] \times [n_j(D_2) + n_j(D_2)] dD_1 dD_2 \end{aligned} \quad (2.25)$$

où $\beta(D_1, D_2)$ représente le noyau de coagulation Brownien autrement dit le nombre de collisions entre particules par m^3 et par seconde. Comme dans le cas de la condensation, la formulation du noyau de coagulation brownien dépend du régime moléculaire dans lequel se trouve la particule.

Les coefficients pour le régime moléculaire libre β^{fm} et le régime presque continu β^{nc} (Whitby *et al.*, 1991 ; Pratsinis, 1988) sont alors utilisés afin d'exprimer les différents termes de coagulation présents dans l'équation (2.16) et (2.17) .

Ainsi, les termes concernant la coagulation intramodale sont de la forme :

$$coag_{kii} = \frac{coag_{kii}^{fm} coag_{kii}^{nc}}{coag_{kii}^{fm} + coag_{kii}^{nc}} \quad (2.26)$$

Quant aux termes concernant la coagulation intermodale, ils sont donnés par :

$$coag_{kij} = \frac{coag_{kij}^{fm} coag_{kij}^{nc}}{coag_{kij}^{fm} + coag_{kij}^{nc}} \quad coag_{kji} = \frac{coag_{kji}^{fm} coag_{kji}^{nc}}{coag_{kji}^{fm} + coag_{kji}^{nc}} \quad (2.27)$$

Les expressions des coefficients β^{fm} , β^{nc} ainsi que des termes « coag » sont détaillées dans l'Annexe 1 de Binkowski *et Shankar* (1995).

Par ailleurs, en opposition aux hypothèses avancées par Whitby (1991), Megaridis *et Dobbins* (1990) suggèrent que toutes les particules formées par coagulation doivent être assignées au mode le plus grand (*i.e* accumulation). L'hypothèse avancée par Whitby (1991) peut entraîner une croissance du mode Aitken dans le mode accumulation alors que celle proposée par Megaridis *et Dobbins* (1990) peut causer l'effet inverse. Afin de représenter au mieux les distributions en taille des aérosols, un diamètre pour lequel les deux modes ont la même concentration est calculé en résolvant l'équation (2.28) pour D_{eq} .

$$\ln \left(\frac{N_i \ln \sigma_{g_j}}{N_j \ln \sigma_{g_i}} \right) = \frac{(\ln D_{eq} - \ln D_i)^2}{2 \ln^2 \sigma_{g_i}} - \frac{(\ln D_{eq} - \ln D_j)^2}{2 \ln^2 \sigma_{g_j}} \quad (2.28)$$

Ainsi, si les particules du mode Aitken impliquées dans la coagulation ont un diamètre inférieur à D_{eq} , la convention proposée par Whitby (1991) est appliquée : une particule est formée dans le mode Aitken. En revanche, si les particules ont un diamètre supérieur à D_{eq} la convention proposée par Megaridis *et Dobbins* (1990) prédomine : une particule est formée dans le mode accumulation.

d) Aérosols inorganiques

Dans le module d'aérosols MADE, le calcul des équilibres gaz/liquide/solide pour les composés inorganiques est basé sur le modèle thermodynamique MARS (Model for an Aerosol Reacting System ; Saxena *et al.*, 1986) modifié par Binkowski *et Shankar* (1995).

Ce modèle calcule l'équilibre thermodynamique du système chimique sulfate-nitrate-ammonium-eau. Comme présenté sur la Figure 31, les espèces traitées sont

- en phase gazeuse : l'acide nitrique (HNO_3), l'ammoniac (NH_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'eau (H_2O) ;
- en phase aqueuse particulaire : les ions sulfate (SO_4^{2-}), bisulfate (HSO_4^-), ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), hydrogène (H^+) et l'eau ;
- en phase solide particulaire : le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), le bisulfate d'ammonium (NH_4HSO_4) et le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3).

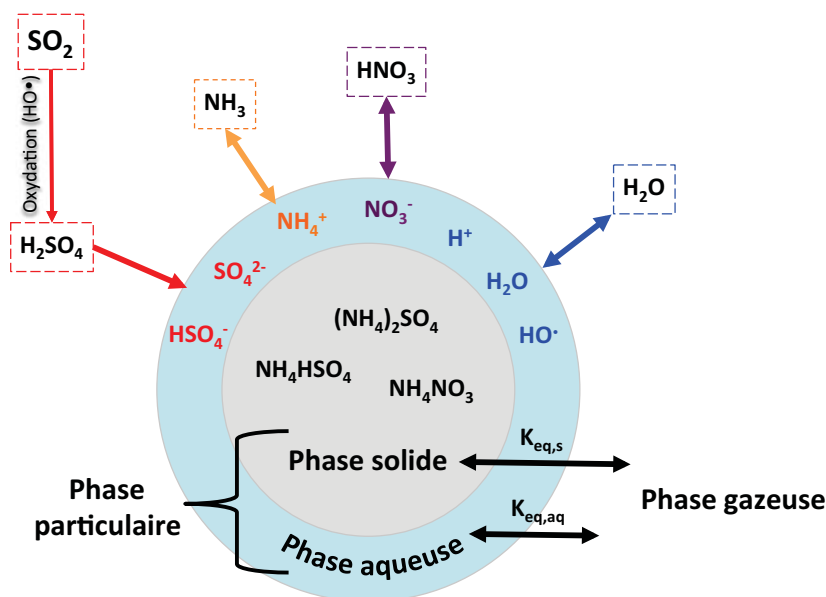
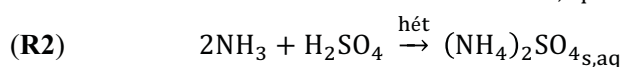
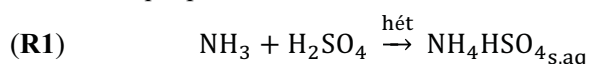


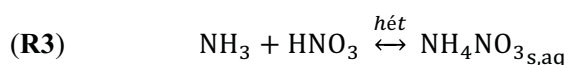
Figure 31 : Représentation schématique de la composition chimique de la fraction fine des aérosols (modes Aitken et accumulation) et des précurseurs gazeux dans le module d'aérosols MADE.

Dans ce modèle, l'acide sulfurique, formé suite à l'oxydation de SO_2 , est complètement transporté en phase particulaire en raison de sa faible pression de vapeur saturante où il est neutralisé par l'ammoniaque présent dans l'air suivant les réactions hétérogènes irréversibles :



où les indices « s » et « aq » font référence aux phases solide et aqueuse de la matière particulaire.

L'acide nitrique dispose quant à lui d'une pression de vapeur saturante assez élevée et a donc tendance à rester préférentiellement en phase gazeuse. Cependant, bien que l'ammoniac neutralise préférentiellement l'acide sulfurique, si il n'a pas été totalement consommé lors des réactions précédentes (R1 et R2), il peut réagir avec l'acide nitrique ce qui aboutit à la formation de particules de nitrate d'ammonium qui peuvent être sous forme condensée liquide (aq) ou solide (s) suivant la réaction :



Ce processus étant réversible, sa prise en compte dans les modèles nécessite de connaître non seulement l'humidité relative de déliquescence RH_d qui décrit la transition entre les phases solide et aqueuse mais également les constantes d'équilibre $K_{\text{eq},s}$ et $K_{\text{eq},aq}$ qui décrivent (Figure 31) l'équilibre des espèces chimiques entre respectivement la phase solide et la phase gazeuse ($K_{\text{eq},s}$) et la phase liquide et la phase gazeuse ($K_{\text{eq},aq}$), ...

L'humidité relative de déliquescence correspond à l'humidité relative en % à laquelle un sel sous forme solide, tel que le sulfate d'ammonium ou le nitrate d'ammonium, va passer sous forme liquide. Sa valeur n'est pas constante, elle varie en fonction de la température. Par exemple, elle est de 80% pour le sulfate d'ammonium, 40% pour le bisulfate d'ammonium et 62% pour le nitrate d'ammonium à 25°C (Saxena et al., 1986). Dans la version du modèle thermodynamique implémentée dans le

module d'aérosol MADE, la dépendance de RH_d à la température suit l'expression proposée par *Mozurkewich et al. (1993)*:

$$\ln\left(\frac{RH_d}{100}\right) = \frac{628,3}{T} - 2,551 \quad (2.29)$$

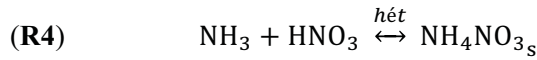
avec T la température en K.

Le nitrate d'ammonium étant une espèce particulière formée à partir d'espèces gazeuses, il est sujet à l'équilibre thermodynamique suivant :

$$K_{eq} = \frac{[HNO_3]_g [NH_3]_g}{[NH_4NO_3]_p} \quad (2.30)$$

où les indices « g » et « p » font référence aux phases gazeuse et particulaire.

Lorsque l'humidité relative est inférieure à l'humidité relative de déliquescence ($RH < RH_d$), le nitrate d'ammonium se trouve en phase solide suivant la réaction :



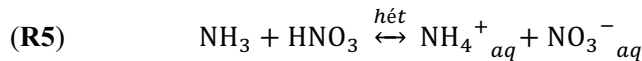
La concentration du nitrate d'ammonium en phase solide est alors par définition égale à 1 et la relation d'équilibre devient :

$$K_{eq,s} = [HNO_3]_g [NH_3]_g \quad (2.31)$$

Dans le module d'aérosols MADE, la valeur de cette constante d'équilibre est calculée en fonction de la température par l'intermédiaire de l'expression proposée par *Mozurkewich et al. (1993)* :

$$\ln(K_{eq,s}) = 118,87 - \frac{24084}{T} - 6,025 \ln(T) \quad (2.32)$$

Lorsque l'humidité relative est supérieure à l'humidité relative de déliquescence ($RH > RH_d$), alors le nitrate d'ammonium se trouve en phase aqueuse et il se dissocie en un cation ammonium et un ion nitrate comme suit :



Comme il s'agit de solution très concentrée donc non idéale, l'activité des ions (voir § 1.2.2b) nitrate et ammonium est alors prise en compte dans la détermination de la constante de dissociation qui est alors définie par :

$$K_{eq,aq} = \frac{[HNO_3]_g [NH_3]_g}{\gamma_{NH_4^+} [NH_4^+]_g \gamma_{NO_3^-} [NO_3^-]_g} \quad (2.33)$$

Cette constante de dissociation est non seulement dépendante de la température mais également de l'humidité relative. Cette dernière est finalement estimée *via* l'expression proposée par *Mozurkewich et al. (1993)* :

$$K_{eq,aq} = \left[P_1 - P_2 \left(1 - \frac{RH}{100} \right) + P_3 \left(1 - \frac{RH}{100} \right)^2 \right] \times \left(1 - \frac{RH}{100} \right)^{1,75} K_{eq,s} \quad (2.34)$$

avec P_1 , P_2 et P_3 des paramètres exprimant la dépendance en température dont la description détaillée est réalisée dans *Ackermann et al. (1995)*.

Le module d'aérosol MADE a fait l'objet de nombreuses études de validation. Par exemple, *Ochoa et al. (2012)* rapportent d'une étude menée sur un site d'altitude situé à proximité de Mexico, que les distributions en taille de la masse des espèces inorganiques (sulfate, nitrate, ammonium) simulées par MADE sont en accord avec les distributions mesurées. *Knote et al. (2011)* ont utilisé une combinaison de mesures satellitaires, produits de télédétection, mesures *in-situ* et données de composition chimique et distributions en taille des aérosols issues de campagne de terrain pour évaluer le modèle de chimie-transport COSMO-ART dans lequel MADE est implémenté. Ils rapportent que l'évolution temporelle de la composition chimique des aérosols est bien capturée même si les nitrates ont tendance à être légèrement surestimés et les sulfates sous-estimés. Ils montrent par ailleurs que les concentrations en nombre des aérosols aux diamètres les plus importants sont plutôt bien représentées tandis que celles des particules de diamètres inférieurs à 50 nm sont 2 à 5 fois trop élevées. Ils notent également que les caractéristiques de la distribution en taille des particules sont proches des mesures. *Lauer et al. (2005)* ont par ailleurs effectué le couplage du module MADE au modèle de circulation générale ECHAM4 et ont validé ce système par comparaison des concentrations en masse, en nombre et des distributions en taille simulées à des observations.

La représentation des aérosols inorganiques dans les modèles est relativement complexe puisqu'elle implique de considérer à la fois des processus physiques (nucléation, condensation, coagulation), chimiques (conversion de gaz en particules) et thermodynamiques (changement de phase). Représenter la fraction organique des aérosols dans les modèles est encore plus complexe puisqu'elle résulte de l'oxydation en phase gazeuse d'une myriade de composés organiques volatils (§ 1.2.2a). Le passage en phase particulaire de ces COV oxydés, et donc le rendement en aérosols organiques secondaires, varie suivant chaque espèce. Dans les modèles, des paramétrisations spécifiques basées sur des relations empiriques sont dédiées au traitement des aérosols organiques secondaires car il est impossible de représenter toute la variété des précurseurs d'AOS. La partie suivante sera dédiée à la description de la paramétrisation de la formation des aérosols organiques secondaires utilisée dans le cadre de notre étude.

2.5.2 Aérosols organiques secondaires (VBS)

Dans le modèle WRF-Chem, la paramétrisation choisie afin de simuler la formation des aérosols organiques secondaires (AOS) développée par *Ahmadov et al. (2012)*, est de type Volatility Basis Set (VBS). Le principe de l'approche VBS étant décrit en détails dans la section 1.3.2, cette section s'attachera à décrire les espèces chimiques d'origines anthropique et biogénique considérées, les classes de volatilité utilisées ainsi que les principaux facteurs pris en compte dans le calcul des rendements en AOS (régimes haut et bas NO_x, vieillissement chimique) implémentés dans le modèle par *Ahmadov et al. (2012)*.

Dans les premières versions du modèle WRF-Chem, le modèle SORGAM (*Schell et al., 2001*), basé sur une approche à deux produits (§ 1.3.1), été utilisé pour représenter l'oxydation des COV et la formation des AOS. Cette paramétrisation, basée sur des mesures de rendements en AOS, avait l'inconvénient de simuler des quantités d'AOS trop faibles en comparaison des mesures disponibles. *Ahmadov et al. (2012)* ont donc développé une paramétrisation visant à améliorer les rendements de formation des AOS dans le modèle WRF-Chem et pouvant être couplée à des mécanismes déjà intégrés au modèle, à savoir le mécanisme chimique RACM (*Stockwell et al., 1997*) pour les gaz et MADE (*Ackermann et al., 1998* ; § 2.5.1) pour les aérosols inorganiques.

Dans cette paramétrisation, parmi les espèces présentes dans le mécanisme chimique gazeux RACM, des COV d'origines anthropique et biogénique (Tableau 10) sont considérés comme contribuant à la formation des AOS. L'oxydation de ces COV par les radicaux hydroxyles (HO^{*}), l'ozone (O₃) ou les radicaux nitrates (NO₃^{*}) conduit à la production d'espèces organiques dont le partitionnement entre la phase gazeuse et particulaire se fait suivant 4 classes de volatilité C_i^* comprises entre 1 et 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$ et espacées d'un ordre de grandeur. Le calcul du rendement en AOS pour chaque classe de volatilité est alors basé sur l'expression suivante :

$$COV^n + Ox \rightarrow \sum_{i=1}^4 \alpha_i^n P_i^n$$

avec les fractions massiques α_i^n définies par :

$$\alpha_i^n = \alpha_{i,haut}^n B + \alpha_{i,bas}^n (1 - B) \quad (2.35)$$

et COV^n correspondant à un des différents groupes de COV du mécanisme RACM impliqué dans la formation d'AOS (Tableau 10).

Ainsi, les produits d'oxydation (P_i^n) d'un COV^n sont distribués dans chaque classe de volatilité suivant les fractions massiques α_i^n qui dépendent de deux régimes : les régimes bas et haut NO_x. Le calcul des fractions massiques totales (Eq(2.35)) fait intervenir le rapport de branchement B défini tel que dans l'étude de *Lane et al. (2008a)* et présenté précédemment (§ 1.3.2a). Pour rappel, ce dernier détermine la fraction de radicaux peroxydes R(OO^{*}) réagissant avec NO plutôt qu'avec d'autres radicaux peroxydes (R(OO^{*}) et H(OO^{*})). Les fractions massiques en régime haut et bas NO_x de cette paramétrisation correspondent quant à elles à celles proposées par *Murphy and Pandis (2009)* suite à un réajustement des valeurs données par *Lane et al. (2008a)*. Finalement, une fois les fractions massiques déterminées et les espèces distribuées dans les différentes classes de volatilité, le partitionnement entre phase gazeuse et particulaire est réalisé au sein même de chaque classe de volatilité suivant l'équation :

$$Y_i = \frac{C_i^{(p)}}{C_i^{(g)} + C_i^{(p)}} = \frac{K_{om,i} C_{om}}{1 + K_{om,i} C_{om}} = \frac{1}{1 + C_i^*/C_{om}}; \quad Y = \sum_i \alpha_i Y_i \quad (2.36)$$

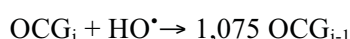
présentée dans la section 1.3.2

Les COV contribuant à la formation des AOS sont divisés en deux groupes en fonction de leur origine: l'isoprène, les monoterpènes et les sesquiterpènes sont émis par des sources biogéniques tandis que les autres COV proviennent de sources anthropiques (Tableau 10). Les aérosols formés par les produits d'oxydation de ces deux classes de COV sont également séparés en deux catégories : les aérosols organiques secondaires d'origines biogénique (AOSB) et anthropique (AOSA). L'évolution de la distribution en taille de ces particules est par ailleurs gérée par le module d'aérosols MADE qui considère séparément les modes Aitken et accumulation. Le couplage de la paramétrisation VBS au module d'aérosol MADE implique de simuler la formation des aérosols organiques dans chacun des modes considérés dans MADE. Ainsi, 4 classes de volatilité sont allouées à chaque mode de la distribution en taille du module d'aérosol MADE ce qui permet de déterminer une quantité d'AOS produite séparément dans les modes Aitken et accumulation. Etant donné que les AOS biogéniques et anthropiques sont traités séparément, le nombre de catégories d'AOS simulé dans chaque mode est doublé. Au final, 16 catégories d'AOS sont représentées dans cette paramétrisation (4 classes de volatilité $\times$ 2 catégories $\times$ 2 modes).

Espèce RACM	Description
HC5	Alcanes disposant d'une réactivité moyenne avec HO• (pentanes)
HC8	Alcanes disposant d'une forte réactivité avec HO• (octanes)
OLT	Alcènes terminaux
OLI	Alcènes internes
TOL	Toluène
XYL	Xylène et aromatiques plus réactifs
CSL	Crésol et aromatiques hydroxy-substitués
ISO	Isoprène
SESQ	Sesquiterpène
API	α -pinène et terpènes cycliques
LIM	d-limonène, diènes et terpènes cycliques

Tableau 10 : Composés organiques volatils d'origines anthropique (rouge) et biogénique (vert) du mécanisme chimique gazeux RACM contribuant à la formation d'aérosols organiques secondaires. Adapté de Ahmadov et al. (2012).

Par ailleurs, les produits formés suite à l'oxydation des COV du mécanisme chimique RACM, dits produits de première génération, sont susceptibles de subir d'autres processus d'oxydation par les radicaux HO•. De tels processus entraînent généralement la formation d'espèces plus oxygénées aux pressions de vapeurs saturantes plus faibles ce qui se traduit dans l'approche VBS par le déplacement de la masse des composés formés des classes de volatilités les plus fortes vers les plus faibles (Tsimpidi et al., 2010). De telles réactions entraînent donc un « vieillissement chimique » des espèces (§ 1.2.2c) exprimé de la manière suivante:



où OCG représente un produit d'oxydation de première génération présent dans la classe de volatilité « i » qui, suite à son oxydation, se retrouve affecté à la classe de volatilité « i-1 ».

L'implémentation de ces réactions par Ahmadov et al. (2012) dans le schéma chimique gazeux du modèle est réalisée en considérant une constante de réaction des espèces avec HO• de $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Murphy and Pandis, 2009). L'augmentation de la masse de l'espèce produite de 7,5% correspond quant à elle à la prise en compte des atomes d'oxygènes venus s'ajouter sur les molécules suite au phénomène d'oxydation (Tsimpidi et al., 2010). Ce vieillissement chimique est appliqué tant aux espèces anthropiques que biogéniques.

Le module d'aérosols implémenté par Ahmadov et al. (2012) dans le modèle WRF-Chem tient donc non seulement compte de la volatilité des espèces mais également du régime de NO_x dans lequel se trouve le système et du vieillissement chimique des espèces. Comme présenté dans la section 1.3.2, les produits d'oxydation issus de la réaction de NO avec les radicaux peroxy diffèrent suivant le régime de NO_x dans lequel se trouve le système. Ces produits d'oxydation disposent donc de pressions de vapeur saturantes différentes et par conséquent d'une capacité plus ou moins importante à passer en phase particulaire. Notre étude portant sur la composition chimique des aérosols à la station puy de Dôme qui est un site éloigné des sources d'émission, le régime de NO_x va être différent par rapport à

celui d'un milieu urbain. La prise en compte du régime de NO_x dans la paramétrisation des aérosols organiques va donc permettre de mieux représenter les transformations chimiques subies par les COV et de limiter les biais pouvant être induits par une mauvaise représentation de leur oxydation. Par ailleurs, en raison de son altitude (1465 m), la station du puy de Dôme se situe soit en couche limite soit en troposphère libre. Dans ce dernier cas, les masses d'air échantillonnées peuvent avoir parcouru de longues distances au cours desquelles les espèces chimiques ont subi un vieillissement chimique par oxydation. La prise en compte du vieillissement chimique des espèces dans la paramétrisation des aérosols organiques semble alors nécessaire pour restituer la composition chimique des aérosols au puy de Dôme par le modèle.

2.6 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre ont été présentés les différentes données d'entrée nécessaires au fonctionnement du modèle WRF-Chem (données terrestres, météorologiques, inventaires d'émission, conditions aux limites) et les modules physique et chimique utilisés pour configurer le modèle. Un intérêt particulier a été porté sur les émissions d'origine anthropique. Dans le modèle WRF-Chem, divers inventaires d'émission sont directement utilisables. L'inventaire MACCity choisi dans le cadre de notre étude ne faisant pas partie de ces inventaires, il a été modifié afin de rendre les données lisibles par le modèle. Les espèces présentes dans l'inventaire ont été attribuées aux espèces des mécanismes chimiques en phases gazeuse et particulaire du modèle suivant une procédure d'agrégation. L'analyse des variations saisonnières des émissions des précurseurs gazeux d'origine anthropique (COVA) des AOS a montré que ces composés étaient plus abondamment émis durant l'hiver par rapport aux autres saisons (été et automne). Les émissions de précurseurs gazeux d'origine biogénique (COVB) des AOS, calculées par le modèle MEGAN suivant la température de l'air, le rayonnement solaire et l'indice de surface foliaire, disposent de variations saisonnières différentes : elles sont plus importantes en été et plus faibles en hiver. En raison des évolutions saisonnières opposées des COVA et COVB, il s'est avéré difficile de prévoir à quelle saison la production d'AOS allait être favorisée. Il est toutefois envisageable que les fortes émissions de COVB en été, dont le rendement en AOS est généralement plus important que celui des COVA, favorisent la production d'AOS durant cette saison. Par ailleurs, les réactions d'oxydation des COV sont plus importantes durant l'été en raison de la présence en plus fortes quantités des radicaux $\text{HO}^\bullet$.

Dans le chapitre suivant, nous allons évaluer les performances du modèle de chimie-transport WRF-Chem et des mécanismes chimiques en phase gazeuse et particulaire tels que nous venons de les décrire, à restituer les polluants gazeux et la composition chimique des particules d'aérosol. Cette étude se focalisera sur trois événements observés à la station du puy de Dôme au cours de différentes saisons (automne, hiver, été) en vue d'étudier les variabilités saisonnières de la composition chimique des aérosols ainsi que l'impact de l'origine des masses d'air sur cette dernière.

CHAPITRE 3

LES SITUATIONS ÉTUDIÉES AU PUY DE DÔME

L'évaluation du modèle WRF-Chem, et plus spécifiquement des mécanismes chimiques décrits dans le chapitre précédent, nécessite de disposer de données d'observation élaborées. Dans ce chapitre, la station du puy de Dôme, où les mesures utilisées dans le cadre de notre étude ont été réalisées, est tout d'abord présentée. L'étude menée par *Frenay et al. (2011)* sur ce site, qui a servi de base pour définir les situations étudiées est ensuite détaillée. La configuration du modèle WRF-Chem (localisation des domaines, résolutions horizontales et verticale) définie en vue de simuler ces situations est décrite. Avant d'étudier en détails les variations saisonnières de la composition chimique des aérosols et l'impact de l'origine des masses d'air sur cette dernière, une validation de l'origine des masses d'air, de la hauteur de couche limite et des paramètres météorologiques (humidité relative, température, pression) simulés est présentée.

3.1 LA STATION D'OBSERVATIONS DU PUY DE DÔME

La station de recherche du puy de Dôme est située au centre de la France (45°46 N, 2°57 E) à 1465 m au-dessus du niveau de la mer, sur le sommet le plus élevé de la chaîne des Puys qui est un groupe de volcans alignés selon un axe orienté Nord-Sud sur une bande de 3 à 5 km de large pour un peu plus de 45 km de longueur. Elle est entourée par une zone principalement constituée de champs et de forêts. La zone urbaine la plus dense située à proximité du site est la ville de Clermont-Ferrand (150 000 habitants) qui se trouve à 16 km à l'Est de la station à une altitude de 396 m. De par son altitude, la station du puy de Dôme constitue un site privilégié pour l'étude des plus basses strates de l'atmosphère car, selon l'heure de la journée et la saison, sa localisation vis-à-vis de la couche limite atmosphérique est variable. Elle peut se situer en dessous ou au-dessus de cette dernière ce qui permet à la fois l'étude des propriétés de la couche limite atmosphérique et de la basse troposphère libre (*Venzac et al., 2009 ; Hervo, 2013*).

Le chalet situé au sommet du puy de Dôme a été totalement réhabilité en 2011 et dispose désormais de trois salles de mesures (physique, chimique et biologique). Il abrite une grande diversité d'instruments permettant de documenter de manière continue les propriétés des espèces chimiques gazeuses (concentrations en O₃, CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, COV, ...), des particules d'aérosol (propriétés microphysiques : concentration en nombre, en masse, granulométrie ; propriétés chimiques : espèces inorganiques, organiques, carbone-suie ; propriétés optiques : épaisseur optique, coefficient de diffusion, ...), des nuages ainsi que les conditions météorologiques (vitesse et direction du vent, température, humidité relative, pression, rayonnement). Par ailleurs, en raison de sa capacité d'hébergement, le chalet est occasionnellement l'hôte de campagnes intensives où la venue de nouveaux instruments pour des périodes s'étalant de quelques jours à quelques semaines vient compléter les mesures déjà en place.

La localisation, l'altitude et la richesse des mesures réalisées en son sein font de la station du puy de Dôme un élément essentiel du dispositif national d'observation de l'atmosphère tant sur le plan du contrôle de la qualité de l'air (pollution longue distance) que sur le plan de la recherche sur le climat (gaz à effet de serre, particules d'aérosol et nuages). L'intégration des mesures réalisées à la station du puy de Dôme dans le projet Européen EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research) puis ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network) qui vise à intégrer dans un réseau Européen des stations sol équipées d'une instrumentation de pointe pour la mesure des aérosols, nuages et espèces gazeuses à court temps de vie, permettent un suivi, un contrôle qualité et

une évolution des données selon les normes européennes. Plus récemment (Décembre 2012), la station fut reconnue au niveau mondial *via* son intégration dans le réseau GAW (Global Atmosphere Watch) de l'organisme WMO (World Meteorological Organization) dont l'objectif est de fournir des données scientifiques de qualité et des informations sur la composition chimique de l'atmosphère ainsi que sur son évolution naturelle ou sous l'action des activités humaines afin d'améliorer la compréhension des interactions entre l'atmosphère, les océans et la biosphère.

La station du puy de Dôme a permis la réalisation de nombreuses études visant à caractériser les propriétés physico-chimiques des particules d'aérosol. Une forte variabilité saisonnière des concentrations d'aérosols associée à des variations diurnes, avec des maxima en été pendant la journée et des minima en hiver durant la nuit, a été mise en évidence (*Venzac et al., 2009*). Il a été montré que les maxima observés étaient attribuables aux variations de la hauteur de la couche limite qui atteint le sommet du puy de Dôme préférentiellement pendant la saison chaude et sous des conditions ensoleillées. A partir de mesures réalisées sur filtres, les relations entre la composition chimique des aérosols et l'origine des masses ont également été analysées et ont montré la présence, sous influence anthropique, de fortes quantités en espèces SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ dans les aérosols (*Sellegri et al., 2003*). Les mesures aérosol réalisées au puy de Dôme ont par ailleurs contribué à des campagnes comme CARBOSOL dont l'objectif était d'identifier les sources et de quantifier la variabilité des concentrations en aérosol sur l'Europe (*Pio et al., 2007*). Il a été constaté sur l'ensemble des stations que les sources de carbone organique sont principalement d'origine biogénique et présentent une grande variabilité entre l'été et l'hiver. En hiver, les émissions dues à la combustion de biomasse constituent la source principale bien qu'une part significative de OC provienne de la combustion fossile. En revanche en été, la formation d'AOS à partir de sources non-fossiles devient prédominante (*Gelencsér et al., 2007*). Durant l'éruption du volcan islandais, l'Eyjafjallajökull, en 2010, le nuage d'aérosols volcaniques au-dessus du puy de Dôme a été détecté par les mesures LIDAR. Une méthode multi-instrumentale a permis à *Hervo et al. (2012)* de déterminer les propriétés microphysiques et optiques de ce nuage à partir desquelles ils ont pu évaluer la masse d'aérosols volcaniques au-dessus du site du puy de Dôme et montrer qu'elle était inférieure aux normes interdisant les vols d'avions.

L'étude menée par *Henne et al. (2010)* propose une classification de 34 sites situés en Europe de l'Ouest et Centrale. Dans cette classification, la première distinction est faite entre les sites influencés par les flux de surface (émissions et dépôts) et ceux pas ou peu influencés par ces flux. Dans cette étude, la station du puy de Dôme est classée comme « faiblement influencée » et « à dépôt constant ». D'après les auteurs, l'appartenance d'un site à ces catégories le rend adapté à la validation de résultats de modèles de chimie-transport à l'échelle européenne ainsi qu'à la validation de mesures satellites.

3.2 DESCRIPTION DES SITUATIONS ÉTUDIÉES

Dans le cadre du projet European Monitoring and Evaluation Program (EMEP), plusieurs campagnes de mesures intensives visant à caractériser les propriétés chimiques des aérosols en Europe ont eu lieu dans plusieurs stations de recherche Européennes (*Crippa et al., 2013a*). A cette occasion, la station du puy de Dôme a été équipée d'un spectromètre de masse (cTof-AMS, § 1.2.3) permettant de déterminer la composition chimique et la concentration en masse en temps réel des particules de diamètre inférieurs à $1\text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}) réfractaires à 600°C . Ce dernier a permis d'obtenir des informations détaillées quant à la chimie de l'aérosol durant 3 saisons différentes : automne (Septembre et Octobre

2008), hiver (Février et Mars 2009) et été (Juin 2010). *Frenay et al. (2011)* ont analysé les résultats obtenus lors de ces différentes campagnes de mesure au puy de Dôme afin de caractériser les variabilités saisonnières de la composition chimique des aérosols ainsi que l'impact de l'origine des masses d'air sur cette dernière.

Afin de déterminer le chemin parcouru par les aérosols avant leur arrivée au sommet du puy de Dôme, *Frenay et al. (2011)* ont utilisé un modèle lagrangien de trajectoires et de dispersion atmosphérique, le modèle Hybrid Single Particle Lagrangian Trajectory (HYSPLIT). Ce modèle, disponible sur le web (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), est couramment utilisé par la communauté scientifique car il permet le calcul de trajectoires et donne une première information sur l'origine des masses d'air. Développé par le laboratoire Air Resources Laboratory (ARL) de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), HYSPLIT utilise les données météorologiques Global Data Assimilation System (GDAS) produites par les National Centers for Environmental Prediction (NCEP). En utilisant principalement les composantes du vent (u , v , w), ce modèle permet de générer des trajectoires futures (prévisions) mais également des trajectoires passées (rétro-trajectoires).

Frenay et al. (2011) ont calculé les rétro-trajectoires toutes les heures sur 3 jours sur toute la durée de chaque campagne. Les masses d'air arrivant au puy de Dôme ont ensuite été classées suivant 4 secteurs en fonction de leur origine et du trajet qu'elles ont suivi : « marin », « marin modifié », « continental » et « méditerranéen » (Figure 32). Le secteur marin représente les masses d'air qui proviennent directement de l'Océan Atlantique et arrivent au puy de Dôme depuis la côte Ouest de la France. Le secteur marin modifié correspond quant à lui à des masses d'air qui proviennent également de l'Océan Atlantique mais qui traversent une zone peuplée au Nord-Ouest de l'Europe (Royaume-Uni, Irlande) avant d'atteindre la France et le puy de Dôme. Le secteur continental représente les masses d'air provenant des régions situées à l'Est du site. Le secteur méditerranéen est quant à lui représentatif des masses d'air en provenance de la Mer Méditerranée, de l'Espagne et du Nord de l'Afrique. Par ailleurs, dans le cas où une masse d'air provient de différentes directions sur une période de 3 jours d'analyse, son origine est définie comme « mixte ».

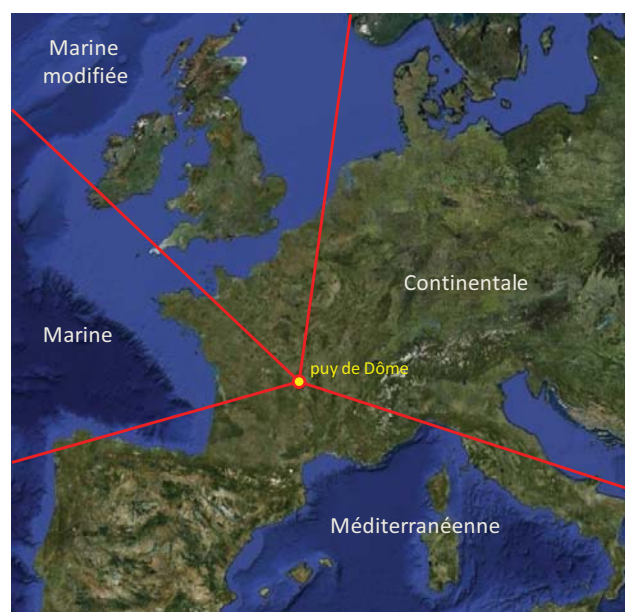


Figure 32 : Sectorisation des masses d'air arrivant au puy de Dôme en fonction de leur origine d'après *Frenay et al. (2011)*.

D'après l'étude des rétro-trajectoires, *Frenay et al. (2011)* notent que, durant l'automne et l'été, les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme proviennent principalement du secteur « continental » (39% en automne et 80% en été) alors que durant l'hiver les masses d'air d'origines « marines » sont prédominantes (72% : 29% « marine » et 43% « marine modifiée »). Des masses d'air d'origine « méditerranéenne » ne sont en revanche observées que durant la campagne d'automne (13%).

Les variations saisonnières de la composition chimique des aérosols au puy de Dôme ont tout d'abord été étudiées par *Frenay et al. (2011)* (Figure 33). Les concentrations massiques en aérosols observées sont maximales en été (moyenne : $27 \mu\text{g m}^{-3}$) et minimales en hiver (moyenne : $10 \mu\text{g m}^{-3}$) ce qui est en accord avec les variations saisonnières de la concentration en nombre des particules observées sur le site par *Venzac et al. (2009)* (§ 3.1). Dans ces aérosols, les espèces organiques sont prédominantes puisqu'elles représentent en moyenne, dans l'ordre chronologique des campagnes de mesure (automne 2008, hiver 2009 et été 2010), 32% ($2,52 \mu\text{g m}^{-3}$), 23% ($1,24 \mu\text{g m}^{-3}$) et 56% ($15,59 \mu\text{g m}^{-3}$) de la masse totale des aérosols mesurée. Les contributions des espèces inorganiques sont plus faibles : les sulfates contribuent à la masse de l'aérosol à hauteur de 30% ($2,4 \mu\text{g m}^{-3}$), 23% ($1,28 \mu\text{g m}^{-3}$) et 20% ($5,45 \mu\text{g m}^{-3}$). Les nitrates représentent en moyenne 15% ($1,14 \mu\text{g m}^{-3}$), 31% ($1,71 \mu\text{g m}^{-3}$) et 9% ($2,33 \mu\text{g m}^{-3}$) de cette masse et l'ammonium respectivement 18% ($1,36 \mu\text{g m}^{-3}$), 20% ($1,08 \mu\text{g m}^{-3}$) et 13% ($3,69 \mu\text{g m}^{-3}$) pour chaque campagne de mesures. Les espèces minoritaires sont le chlore dont la contribution est inférieure à 1% ($0,04 \mu\text{g m}^{-3}$) et le carbone-suie qui représente 5% ($0,38 \mu\text{g m}^{-3}$), 2% ($0,2 \mu\text{g m}^{-3}$) et 2% ($0,47 \mu\text{g m}^{-3}$) de la masse de l'aérosol. D'après ces résultats, les plus forts contrastes saisonniers apparaissent pour les espèces organiques et les nitrates. En effet, la contribution des espèces organiques à la masse des aérosols diminue de manière significative entre l'été et l'hiver (56 à 23%) alors que celle des nitrates augmente fortement (9 à 31%).

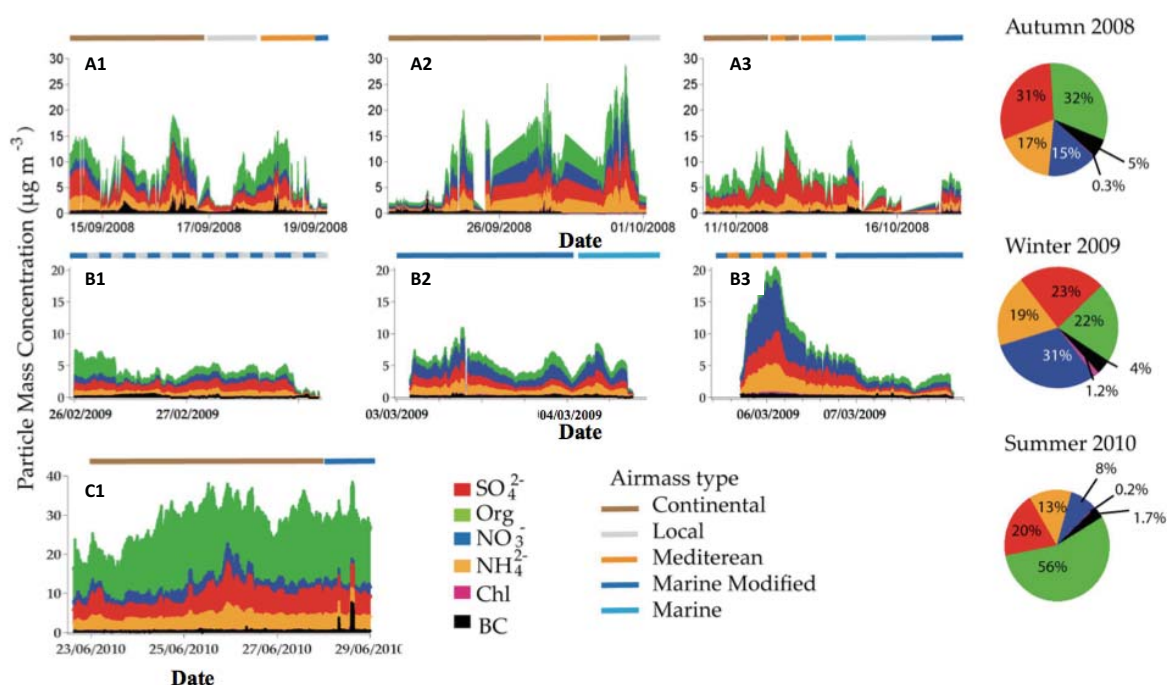


Figure 33 : Evolutions temporelles des concentrations en masse des composantes organiques et inorganiques des aérosols mesurées au puy de Dôme durant l'automne 2008, l'hiver 2009 et l'été 2010. Les graphiques circulaires illustrent la contribution relative de chaque composante de l'aérosol à la masse totale. Les barres de couleur en haut de chaque graphique indiquent l'origine des masses d'air. Issue de *Frenay et al. (2011)*.

Frenay et al. (2011) ont ensuite caractérisé la composition chimique des aérosols suivant l'origine des masses d'air. Ils observent des concentrations moyennes en aérosols maximales lorsque les masses d'air arrivant au puy de Dôme sont d'origine « continentale » ($3,3 \mu\text{g m}^{-3}$), et minimales pour des masses d'air d'origine « marine » et « marine modifiée » (respectivement $1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ et $2 \mu\text{g m}^{-3}$). Ils notent toutefois que, pour une même origine des masses d'air, la composition chimique des aérosols varie fortement suivant la saison (Figure 34). En effet, lorsqu'une masse d'air d'origine « continentale » arrive au sommet du puy de Dôme, les espèces organiques qui sont prédominantes contribuent de manière nettement plus importante à la masse totale de l'aérosol durant l'été par rapport à l'automne. Pour les masses d'air d'origine « marine », bien que les sulfates constituent l'espèce majoritaire, leur contribution à la masse totale de l'aérosol est plus élevée à l'automne qu'en hiver. Pour les masses d'air d'origine « marine modifiée », la fraction d'espèces organiques est plus importante par rapport aux masses d'air d'origine « marine » et plus spécifiquement à l'automne. Des contributions plus marquées des nitrates sont par ailleurs observées pour les masses d'air d'origines « marine » et « marine modifiée » durant l'hiver. Ainsi, la composition chimique des aérosols varie en fonction des saisons et de l'origine des masses d'air. Toutefois, les espèces organiques contribuent de manière importante à la masse totale de l'aérosol quelle que soit l'origine des masses d'air ou la saison considérée (20 à 51%).

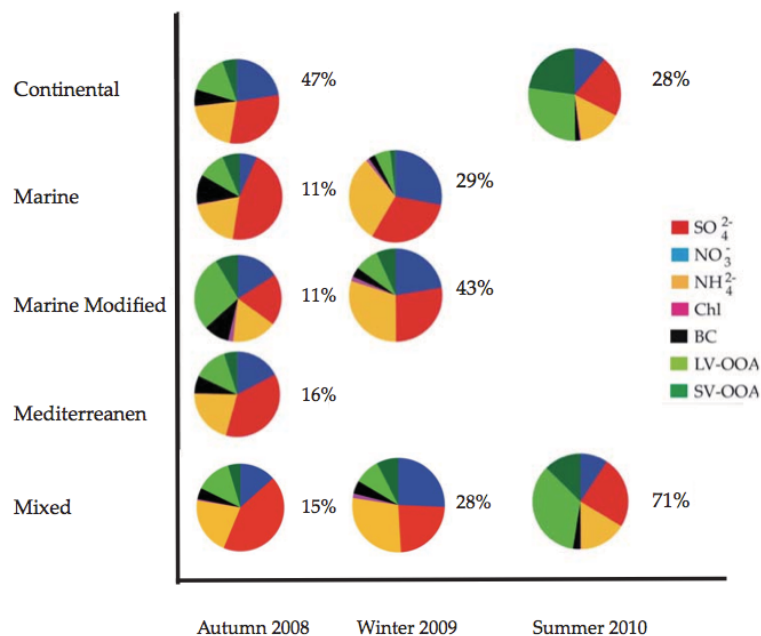


Figure 34 : Composition chimique moyenne des aérosols suivant les saisons et l'origine des masses d'air. Les LV-OOA et SV-OOA représentent les aérosols organiques oxygénés faiblement volatils et semi-volatils. La somme des LV-OOA et SV-OOA représente l'ensemble des aérosols organiques. Issue de *Frenay et al. (2011)*.

Dans le but d'évaluer la capacité du modèle WRF-Chem à correctement reproduire les variabilités saisonnières de la composition chimique des aérosols ainsi que l'impact de l'origine des masses d'air sur cette dernière, les travaux de *Frenay et al. (2011)* ont servi de base à notre étude. Des périodes appartenant à des saisons différentes et caractérisées par des masses d'air de diverses origines ont été choisies. La situation C1 (Figure 33) a été simulée pour deux raisons : elle est la seule situation d'été renseignée par des mesures et il s'agit de la situation pour laquelle des masses d'air d'origine

« continentale » (80%) arrivent sur le site sur le plus grand nombre de jours consécutifs comme le montrent les barres de couleur représentant l'origine des masses d'air. Comme nous l'avons vu précédemment, durant l'hiver, les masses d'air observées sont principalement d'origines « marine » et « marine modifiée ». Or, pour les situations B1 et B3, de nombreux changements apparaissent tout au long de la campagne de mesure quant aux trajectoires suivies par les masses d'air avant leur arrivée au puy de Dôme. Par exemple, pour la situation B3, une alternance de masses d'air d'origines « marine modifiée » et « continentale » est observée. Il a été choisi de simuler la situation B2 puisqu'il s'agit d'une situation hivernale où des masses d'air de même origine (« marine modifiée » ou « marine ») sont échantillonnées sur de longs intervalles de temps. Concernant l'automne 2008, une très forte variabilité de l'origine des masses d'air échantillonnées apparaît. Or, durant cette saison, la présence de masses d'air d'origine « méditerranéenne » a été identifiée. Nous avons choisi de simuler la situation A1 car, comme le montre la Figure 33, bien que des masses d'air principalement d'origine « continentale » aient été échantillonnées au puy de Dôme durant cette situation, des masses d'air d'origine « méditerranéenne » ont été identifiées sur un intervalle de temps plus important que dans le cas des situations A2 et A3.

Pour résumer, notre étude porte sur 3 situations appartenant à différentes saisons (automne : A1, hiver : B2, été : C1 ; Figure 33) durant lesquelles des masses de diverses origines ont été échantillonnées au puy de Dôme. Ces situations étant bien documentées du point de vue de l'observation, elles offrent un point de comparaison intéressant aux sorties de modèles. Elles ont ainsi été simulées avec le modèle WRF-Chem dont les sorties ont été comparées aux différentes mesures (gaz, particules) réalisées sur le site du puy de Dôme.

Par souci de clarté, afin de mieux distinguer les différentes situations, le code couleur suivant sera utilisé dans la suite de ce document : le cas d'automne 2008 sera représenté en vert, celui d'hiver 2009 en bleu et celui d'été 2010 en rouge.

3.3 CONFIGURATION DU MODÈLE

Comme présenté dans la section 3.1, le puy de Dôme, avec une altitude de 1465 m, représente le plus haut volcan de la chaîne des Puys qui correspond à un ensemble de volcans alignés sur un axe Nord-Sud, d'une longueur d'environ 45 km et d'une largeur variant de 3 à 5 km. Ce type de relief à petite échelle génère des circulations thermodynamiques locales (soulèvement de masses d'air, brise de pente) et nécessiterait donc d'utiliser une résolution spatiale fine. Cependant, afin de tenir compte du transport à longue distance des polluants atmosphériques et du fait que le modèle WRF-Chem est extrêmement coûteux en mémoire et temps de calcul, un domaine situé sur l'Europe avec une résolution spatiale de 30 km a été utilisé. Ce domaine est défini par 73 points de grille dans la direction Ouest-Est et 61 dans la direction Nord-Sud. Un second domaine localisé sur la France avec une résolution spatiale de 10 km, 130 points de grille dans la direction Ouest-Est et 97 dans la direction Nord-Sud, a été imbriqué dans le premier (Figure 35a). Ces domaines étant situés à des latitudes moyennes, la projection Lambert conforme a été utilisée. Verticalement, ces deux domaines s'étendent sur 28 niveaux en coordonnées hybrides (σ). Comme présenté dans la section 2.1, dans ce système de coordonnées le premier niveau suit le terrain. Sur le point de grille du modèle correspondant aux latitude et longitude du puy de Dôme, le premier niveau vertical se situe à 495 m dans le domaine le plus grossier et 799 m dans le domaine le plus fin. Bien que sous-estimée par rapport à l'altitude réelle

du puy de Dôme (1465 m), l'altitude obtenue pour le domaine le plus fin est la plus cohérente avec la réalité. Les comparaisons réalisées entre les sorties du modèle et les mesures sont donc issues des résultats obtenus sur le domaine n°2. Par ailleurs, la Figure 35b, qui représente pour le domaine le plus fin (domaine n°2) l'altitude des 10 premiers niveaux σ au point de grille du modèle correspondant au puy de Dôme, montre la diminution de la résolution verticale du sol vers le sommet du modèle qui permet de mieux représenter les basses couches de l'atmosphère et plus spécifiquement les variations de la hauteur de couche limite. Pour représenter les événements observés sur le site du puy de Dôme, il est envisageable de considérer le point de grille du modèle situé à son altitude réelle (1465m) qui se situe entre les 6^{ème} et 7^{ème} niveaux verticaux ($\sigma = 0,934$ et $\sigma = 0,909$). Afin d'évaluer quel niveau (sol ou 1465m) est le plus représentatif des phénomènes observés au puy de Dôme, des comparaisons modèle/mesures portant sur les évolutions de la hauteur de la couche limite et de différents paramètres météorologiques (température, humidité relative et pression) vont être réalisées dans la suite de cette étude.

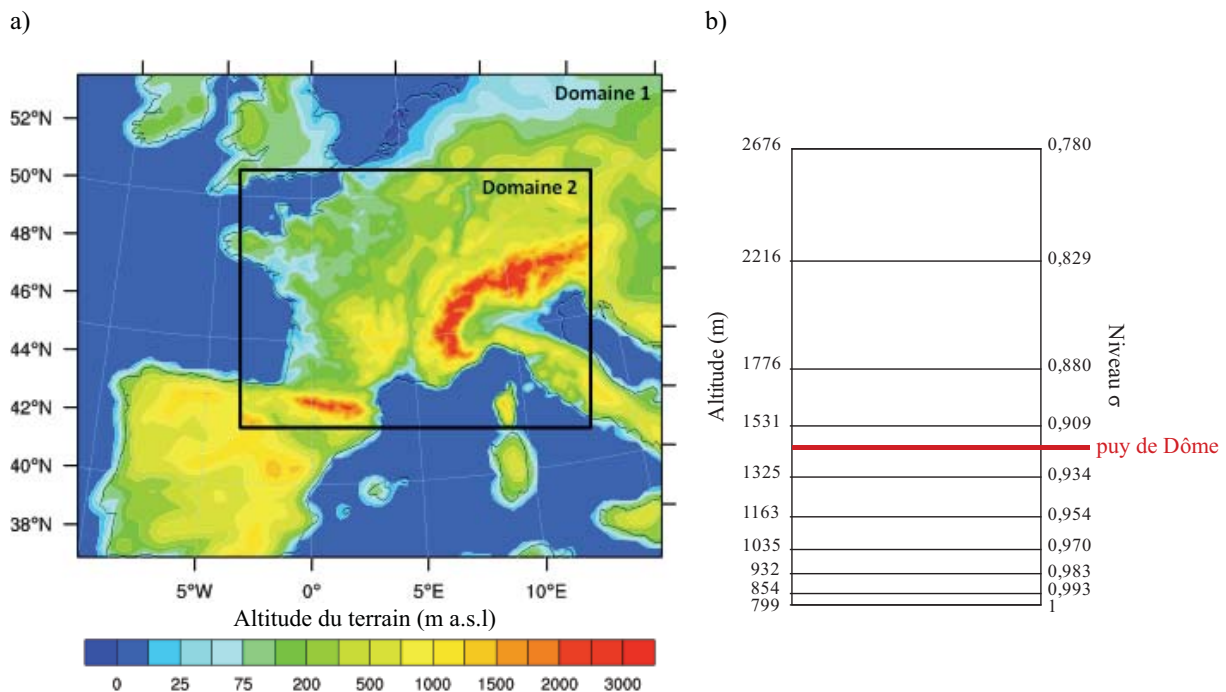


Figure 35 : a) Représentation des différents domaines utilisés pour simuler les événements observés au puy de Dôme. b) Niveaux verticaux et altitude au point de grille correspondant au puy de Dôme dans le domaine le plus fin (domaine n°2).

Pour chaque cas sélectionné d'après l'étude de *Frenay et al. (2011)* (A1, B2, C1 ; Figure 33 ; § 3.2), des simulations ont été réalisées afin de simuler 5 jours pour les trois situations environnementales. Afin de laisser suffisamment de temps au modèle pour s'ajuster aux conditions initiales et aux limites, un temps de mise à l'équilibre (spin-up temporel) de 2 jours a été utilisé avant les 5 jours étudiés. Les résultats présentés couvrent ainsi les périodes du 14 au 18 Septembre 2008 (A1), du 27 Février au 3 Mars 2009 (B2) et du 22 au 26 Juin 2010 (C1).

3.4 ORIGINE DES MASSES D'AIR ET CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES

3.4.1 Origine des masses d'air

L'étude des rétro-trajectoires menée par *Frenay et al. (2011)* et présentée dans la section 3.2 a mis en évidence l'influence de masses d'air de diverses origines (Figure 33) : « continentale » du 15 au 17 Septembre 2008 et « méditerranéenne » le 18 Septembre 2008 ; « marine modifiée » le 3 Mars 2009 et « continentale » du 23 au 26 Juin 2010. Comme nous l'avons vu dans la section 3.2, ces rétro-trajectoires ont été calculées *via* le modèle HYSPLIT, modèle lagrangien largement reconnu pour l'étude de la dispersion atmosphérique. Afin d'étudier l'impact de l'origine des masses d'air sur la composition chimique des aérosols au puy de Dôme et de réaliser des comparaisons modèle/mesures, il a dans un premier temps était nécessaire de s'assurer que l'origine des masses d'air simulée par le modèle WRF-Chem était en accord avec celles fournies par le modèle HYSPLIT pour chacune des situations étudiées.

Ainsi, les rétro-trajectoires ont été calculées toutes les 6h sur 2 jours pour chaque situation. La Figure 36 représente les rétro-trajectoires obtenues pour la situation d'automne 2008, la Figure 37 pour celle d'hiver 2009 et la Figure 38 pour celle d'été 2010. Le plus large domaine de simulation a été utilisé afin de mieux appréhender l'origine des masses d'air. Dans ce domaine, le puy de Dôme culmine à 495 m. Les rétro-trajectoires, dont la localisation finale se trouve à cette altitude, sont représentées en rouge, celles en bleu correspondant aux rétro-trajectoires des masses d'air arrivant à 1465 m c'est à dire à l'altitude réelle du puy de Dôme.

Concernant la période automnale, s'étendant du 14 au 18 Septembre 2008, les rétro-trajectoires mettent en évidence une origine non uniforme des masses d'air sur l'ensemble de la période. Ainsi, d'après la classification présentée précédemment (§3.2), les masses d'air arrivant au puy de Dôme, tant au niveau du sol qu'à l'altitude de 1465 m, survolent le sud de l'Angleterre avant d'atteindre la France et sont donc dans un premier temps d'origine « marine modifiée ». Leurs rétro-trajectoires dévient durant la journée du 14 Septembre, les amenant à passer au Nord-Est de la France, notamment par l'Allemagne. Leurs origines appartiennent alors au secteur caractérisé comme « continental » et ce jusqu'au 18 Septembre. A cette date, les rétro-trajectoires subissent alors un nouveau changement de direction, elles survolent le sud de l'Europe et plus particulièrement la mer Méditerranée et l'Espagne. Leurs origines peuvent alors se référer à la classification « méditerranéenne ».

Au cours de la période hivernale de 2009, plusieurs types de masses d'air arrivent au niveau du puy de Dôme. Le 27 Février à 00h00, les masses d'air arrivant au niveau du puy de Dôme sont transportées suivant différents parcours en fonction de leur altitude. En effet, la masse d'air arrivant au sommet du puy de Dôme tel qu'il est représenté dans le modèle a stagné au-dessus de la France. Deux jours avant son arrivée, cette masse d'air se situait au Nord-Est de la France. Puis, elle s'est dirigée vers l'Ouest de la France avant de prendre la direction du site. La masse d'air arrivant à l'altitude de 1465 au puy de Dôme apparaît quant à elle comme d'origine « marine modifiée ». Sa trajectoire débute au-dessus de l'Océan Atlantique. Ensuite, elle survole le Sud-Ouest du Royaume-Uni, la Mer du Nord et la France en direction du puy de Dôme. Au cours de la journée du 27 Février, et jusqu'au 1^{er} Mars, quelle que soit l'altitude considérée, les masses d'air proviennent du Nord-Ouest. Leurs passages au-dessus de l'Angleterre leur confèrent une origine « marine modifiée ». Le 1^{er} Mars, en raison de leur passage au-dessus de la mer Méditerranée, les masses d'air sont qualifiées de « méditerranéennes ». L'attribution

d'une origine est beaucoup plus complexe pour la journée du 2 Mars où les rétro-trajectoires mettent en évidence le passage des masses d'air au-dessus du continent, puis de l'océan avant de traverser de nouveau le continent. Cette situation se stabilise le 3 Mars, journée pour laquelle les masses d'air sont clairement d'origine « marine modifiée ».

La période estivale, s'étendant du 22 au 26 Juin 2010, est caractérisée par des masses de même origine sur l'ensemble de la période. Elles proviennent du Nord-Est de l'Europe et sont donc toutes qualifiées de « continentales ».

Les origines des masses d'air, telles qu'elles sont simulées dans le modèle WRF-Chem, sont donc en accord avec celles déterminées par *Frenay et al. (2011)* (§ 3.2) avec le modèle numérique offline HYSPLIT : « continentale » pour la période du 15 au 17 Septembre 2008 ; « méditerranéenne » pour le 18 Septembre 2008 ; « marine modifiée » pour le 3 Mars 2009 et « continentale » pour la période du 23 au 26 Juin 2010. Cette comparaison des résultats de simulation du modèle WRF-Chem avec le modèle de dispersion atmosphérique HYSPLIT a non seulement permis de montrer que WRF-Chem restitue correctement les trajets parcourus par les masses d'air mais a surtout permis de valider nos choix quant aux périodes étudiées. Ainsi, il va par la suite pouvoir être possible de comparer les résultats de simulation aux observations pour divers polluants (gaz et particules) tout en étant assurés que les espèces simulées et observées au niveau du puy de Dôme sont, pour chaque période étudiée, influencées par des masses d'air aux origines identiques.

3.4.1 Hauteur de la couche limite

L'atmosphère terrestre se décompose en plusieurs couches dont la plus basse, s'étendant de la surface de la Terre jusqu'à la tropopause, est la troposphère. L'altitude de la tropopause varie de 10 à 15 km en fonction de la saison et de la localisation, et plus particulièrement de la latitude, car elle dépend de la température et de la circulation atmosphérique. Ainsi, son altitude est maximale à l'équateur (plus de 20 km), minimale aux pôles (environ 7 km) et en moyenne d'une quinzaine de kilomètres aux latitudes moyennes. Bien que cette couche ne représente qu'une part mineure de la hauteur totale de l'atmosphère, elle contient cependant 80% de sa masse totale et quasiment l'ensemble de la vapeur d'eau atmosphérique et des aérosols (*Seinfeld and Pandis, 1998*). La troposphère se divise en deux parties: la couche limite atmosphérique (CLA ou PBL en anglais pour Planetary Boundary Layer) et la troposphère libre. La couche limite se définit comme la partie basse de la troposphère, directement influencée par la surface. L'air situé au-dessus de cette couche n'est plus influencé par la surface, il s'agit de la troposphère libre. La CLA a une hauteur variable dépendante du moment de la journée, de la saison, des conditions d'ensoleillement, du vent, ... Les polluants gazeux et particuliers émis au sol étant mélangés et dispersés dans cette couche, l'étude de sa variabilité spatiale et temporelle est primordiale.

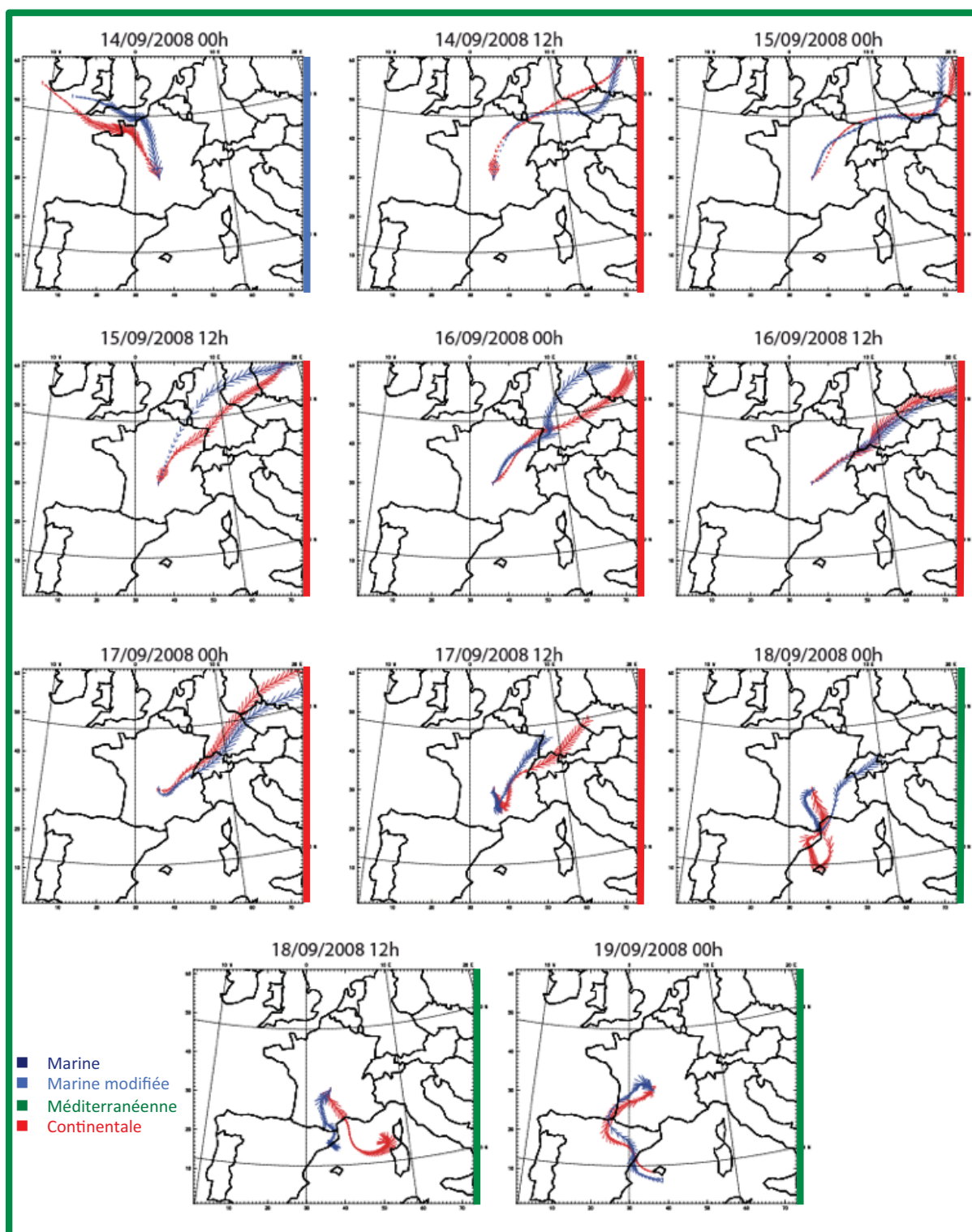


Figure 36 : Rétro-trajectoires pour les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme dans le modèle (rouge) et à l'altitude de 1465 m (bleu) pour la situation d'automne 2008. Les barres de couleur sur la droite de chaque figure indiquent l'origine des masses d'air (bleu marine : « marine », bleu ciel : « marine modifiée », vert : « méditerranéenne » et rouge « continentale »).

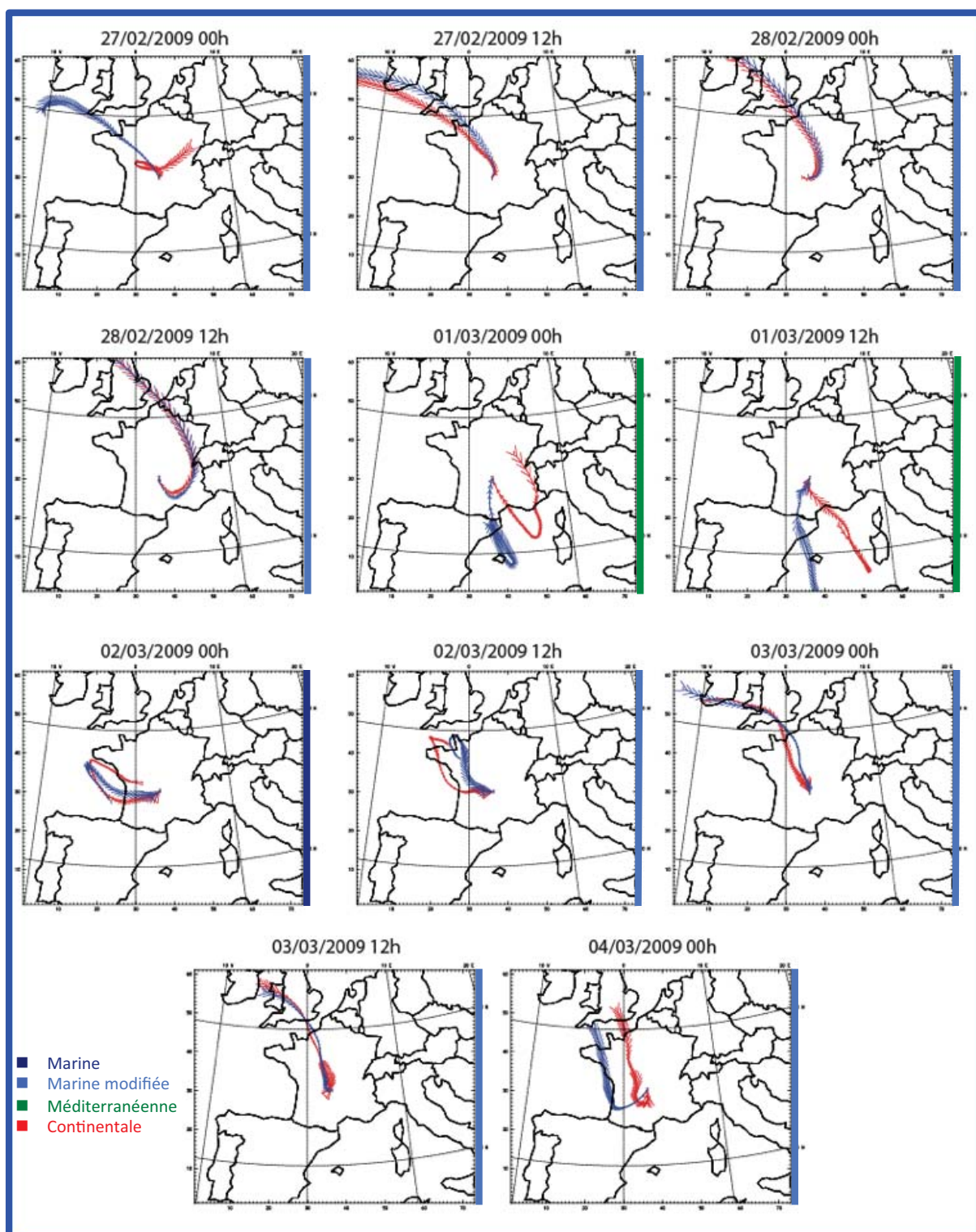


Figure 37 : Rétro-trajectoires pour les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme dans le modèle (rouge) et à l'altitude de 1465 m (bleu) pour la situation d'hiver 2009. Les barres de couleur sur la droite de chaque figure indiquent l'origine des masses d'air (bleu marine : « marine », bleu ciel : « marine modifiée », vert : « méditerranéenne » et rouge « continentale »).

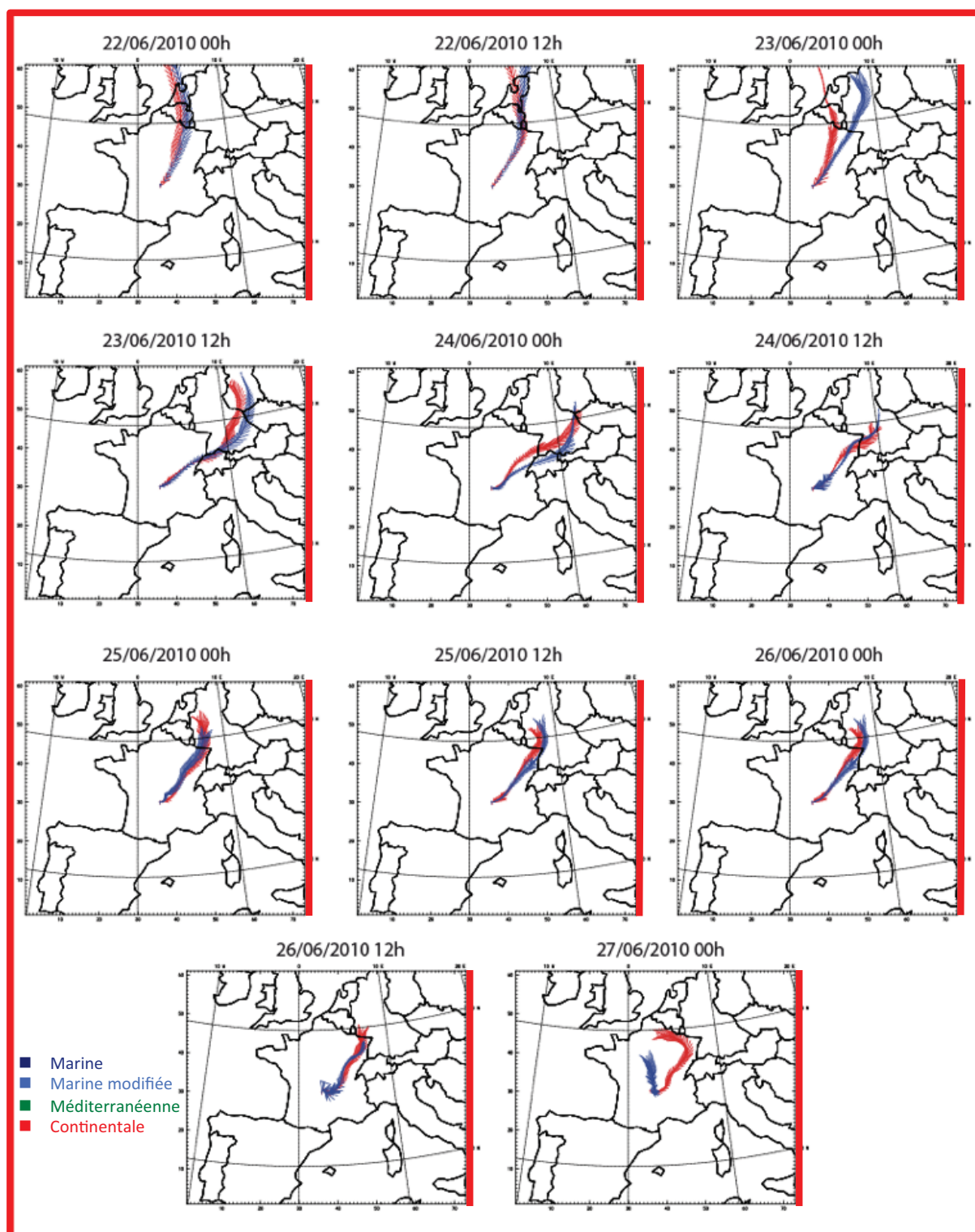


Figure 38 : Rétro-trajectoires pour les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme dans le modèle (rouge) et à l'altitude de 1465 m (bleu) pour la situation d'été 2010. Les barres de couleur sur la droite de chaque figure indiquent l'origine des masses d'air (bleu marine : « marine », bleu ciel : « marine modifiée », vert : « méditerranéenne » et rouge « continentale »).

Culminant à 1465 m d'altitude, le puy de Dôme a la spécificité de pouvoir se trouver soit dans la couche limite, soit dans la troposphère libre. Une étude récente, basée sur des mesures LIDAR (Light Detection And Ranging) réalisées entre 2009 et 2011, a porté sur la variation journalière de la hauteur de la couche limite au puy de Dôme pour différentes saisons (*Hervo, 2013*). Afin d'estimer le sommet de la couche limite, les variations de concentration des aérosols et donc de signal LIDAR, sont analysées. L'altitude pour laquelle une forte variation de ce paramètre est observée correspond alors au sommet de la couche limite. *Hervo (2013)* a alors mis en évidence que le puy de Dôme reste principalement dans la troposphère libre durant l'hiver tandis que, durant l'été, il se situe dans la couche limite le jour et en dehors la nuit.

Dans la section précédente, il a été vu que des masses d'air aux origines diverses (« marine », « continentale », « méditerranéenne ») arrivaient au niveau du puy de Dôme. Dans cette partie, nous allons analyser l'évolution de la hauteur de la couche limite simulée par le modèle et la localisation du puy de Dôme vis-à-vis de cette dernière. Dans la couche limite atmosphérique, les masses d'air échantillonnées au sommet du puy de Dôme peuvent être influencées par les émissions provenant du sol. A l'opposé, en troposphère libre les masses d'air sont susceptibles d'avoir transporté les polluants sur de longues distances et cette partie de l'atmosphère n'étant pas directement sous l'influence des sources d'émissions, les polluants y sont moins concentrés.

La Figure 39 représente l'évolution temporelle de la hauteur de la couche limite simulée sur le point de grille du modèle correspondant au puy de Dôme sur l'ensemble de chaque situation. La hauteur de couche limite suit un cycle diurne relativement marqué, notamment durant l'été et l'automne. Ce cycle est lié au réchauffement du sol par le rayonnement solaire. Ainsi, la hauteur de la couche limite augmente progressivement du lever du soleil au début d'après-midi puis diminue sur le reste de la journée. Si l'on considère l'altitude du puy de Dôme simulée par le modèle (799 m) (ligne noire discontinue), il se trouve alors majoritairement dans la couche limite. En se positionnant à l'altitude réelle du puy de Dôme (1465 m), les conclusions sont alors plus réalistes (ligne noire continue). En effet, la plus forte variation journalière est observée en été où le puy de Dôme est dans la couche limite durant la journée, d'environ 9h00 à 19h00, soit 42% du temps, et en troposphère libre le reste du temps. Pour les autres situations (automne 2008 et hiver 2009), il se trouve principalement en troposphère libre et, sur certaines journées, exceptionnellement en couche limite. La Figure 39 (d) représente l'évolution journalière moyenne simulée de la hauteur de couche limite pour chaque situation. Elle permet de définir des tendances pour chaque saison et ainsi de les comparer à celles établies *via* les mesures LIDAR. Ainsi, en se plaçant à l'altitude réelle du puy de Dôme soit 1465m, le site est en couche limite le jour et en troposphère libre la nuit durant l'été tandis qu'il reste principalement en troposphère libre durant l'hiver. Ces conclusions sont en bon accord avec les tendances généralement observées à partir des données LIDAR excepté pour la période automnale où la plupart des études (*Venzac et al., 2009 ; Bourcier et al., 2012*) montrent que le site serait principalement en couche limite alors que le modèle le simule plutôt en troposphère libre.

Au final, les tendances observées quant à l'évolution journalière de la hauteur de couche limite sont correctement reproduites par le modèle. Par ailleurs, la confrontation entre l'évolution journalière de la hauteur de couche limite simulée par le modèle et les tendances issues des observations LIDAR démontre qu'il est plus réaliste d'effectuer les comparaisons modèle/mesures sur le point de grille du modèle, correspondant aux latitude et longitude du puy de Dôme, situé à l'altitude de 1465 m plutôt qu'à celui situé au sol (799 m).

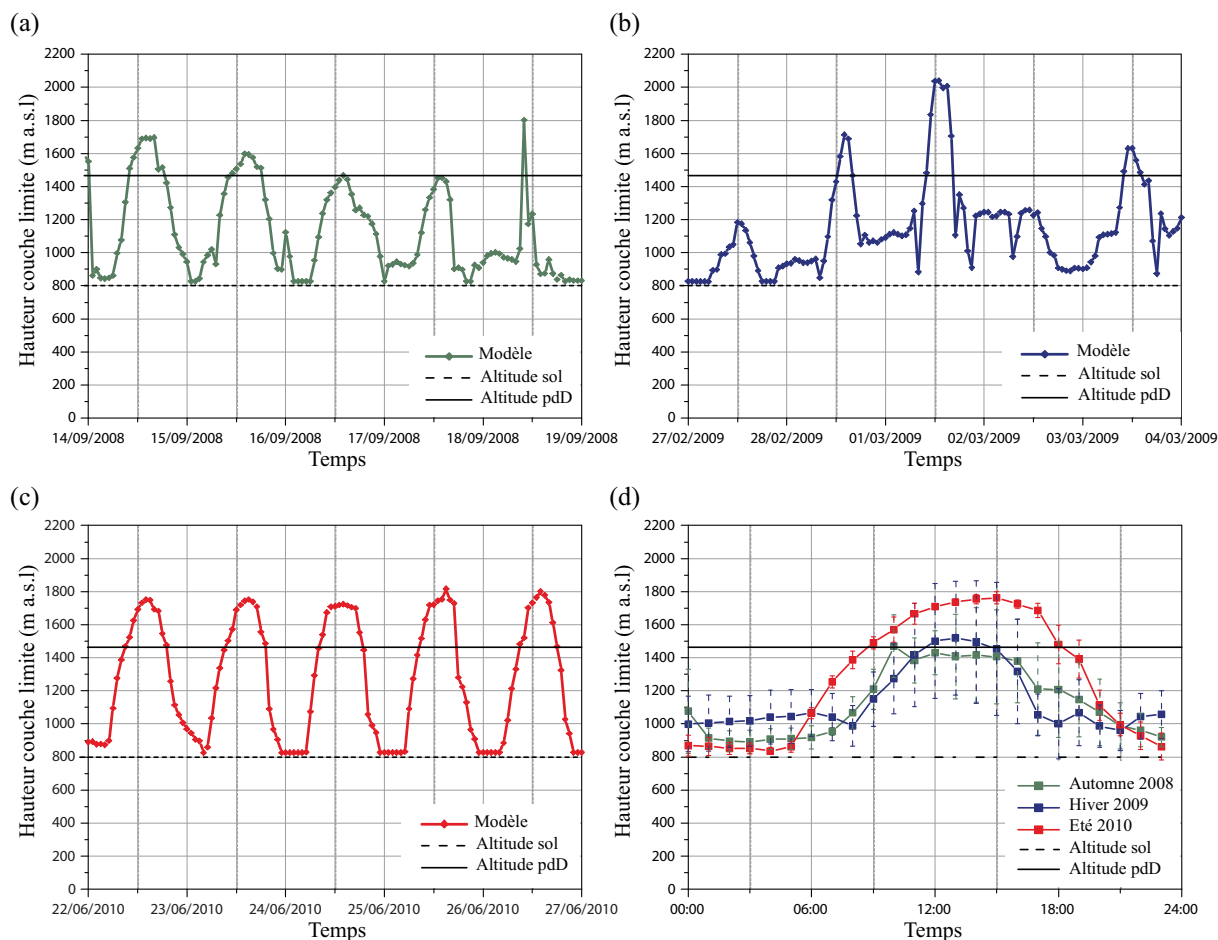


Figure 39 : Séries temporelles de la hauteur de couche limite simulée par WRF-Chem (rouge) pour les situations d'automne 2008 (a), d'hiver 2009 (b) et d'été 2010 (c) 2010. L'altitude réelle du puy de Dôme est représentée par la ligne continue noire et celle simulée par le modèle par la ligne discontinue noire. Variation journalière moyenne simulée par le modèle de la hauteur de couche limite pour les 3 situations (d). Les traits pleins représentent la médiane et les barres l'écart type.

3.4.2 Conditions météorologiques

Dans cette section, les conditions météorologiques vont être étudiées à travers une confrontation des résultats de simulation aux mesures de température, pression et humidité relative réalisées en continu à la station du puy de Dôme.

Les conditions météorologiques, telles qu'elles sont mesurées au sommet du puy de Dôme pour chaque situation, sont caractérisées par une humidité relative de l'ordre de 77%, et des températures variant de 2,9 à 16,9 °C (moyenne de $9,0 \pm 3,8$ °C), de -1,6 à 12,8 °C (moyenne de $3,8 \pm 3,4$) et de 4,5 à 23,4 °C (moyenne de $13,8 \pm 4,2$ °C) respectivement pour les situations d'automne, d'hiver et d'été.

L'humidité relative et la température moyenne observées sont confrontées aux sorties du modèle sur deux niveaux : au niveau le plus proche du sol et à 1465 m (Tableau 11). Pour les deux grandeurs, le modèle prédit au sol des valeurs légèrement sur-estimées par rapport aux observations. A 1465 m d'altitude, le modèle a par contre tendance à sous-estimer à la fois la température et l'humidité relative. La Figure 40 et la Figure 41 représentent pour le cas estival de 2010 les températures et l'humidité relative mesurées et simulées au sol (a) et à l'altitude du puy de Dôme (b). Au niveau du

sol, les températures et l'humidité relative mesurées et simulées montrent une variation diurne similaire. Un accroissement de la température apparaît également sur l'ensemble de la période étudiée et est bien reproduit par le modèle. À 1465 m, les variations journalières sont respectées mais avec un cycle diurne moins marqué et des températures sous-estimées

	Température (°C)			Humidité relative (RH)		
	Observations	Modèle (sol)	Modèle (1465 m)	Observations	Modèle (sol)	Modèle (1465 m)
Automne	$9,0 \pm 3,8$	$10,5 \pm 3,4$	$7,3 \pm 3,1$	$77,5 \pm 25,3$	$78,3 \pm 15,1$	$71,2 \pm 18,4$
Hiver	$3,8 \pm 3,4$	$4,8 \pm 3,5$	$2,6 \pm 3,8$	$77,13 \pm 23,1$	$77,11 \pm 16,1$	$64,1 \pm 26,4$
Eté	$13,8 \pm 4,2$	$14,4 \pm 3,8$	$9,8 \pm 3,2$	$77,8 \pm 10,3$	$79,6 \pm 11,9$	$78,9 \pm 10,1$

Tableau 11 : Paramètres météorologiques : température et humidité relative moyennes pour chaque situation issues des observations, des sorties du modèle au niveau du sol et à 1465 m, altitude du puy de Dôme. Les erreurs représentent l'écart type.

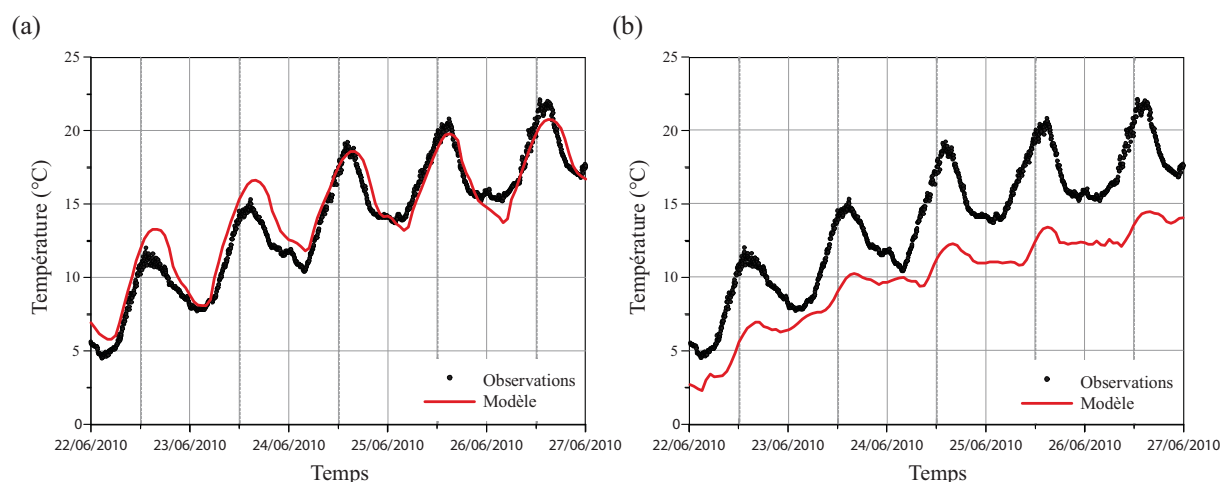


Figure 40 : Mesures réalisées au puy de Dôme (bleu) et sorties du modèle (rouge) pour la température. Sorties du modèle obtenues en se plaçant au niveau du sol (a) et à l'altitude de 1465m (b).

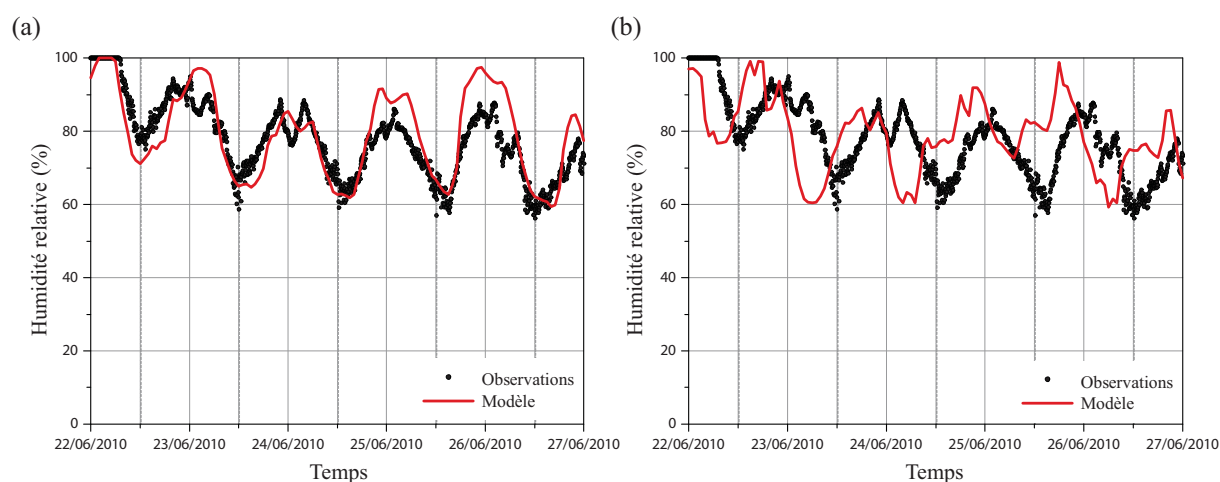


Figure 41 : Mesures réalisées au puy de Dôme (bleu) et sorties du modèle (rouge) pour l'humidité relative. Sorties du modèle obtenues en se plaçant au niveau du sol (a) et à l'altitude de 1465m (b).

Chapitre 3 - Les situations étudiées au puy de Dôme

La Figure 42 représente, pour le cas d'été 2010, l'évolution de la pression mesurée au puy de Dôme et les valeurs simulées par le modèle à l'altitude de 1465 m. Même si une légère sous-estimation atteignant au maximum 2 hPa (23/06/2010 4h00) apparaît sur les premiers jours, les variations de la pression simulée sont identiques à celles observées.

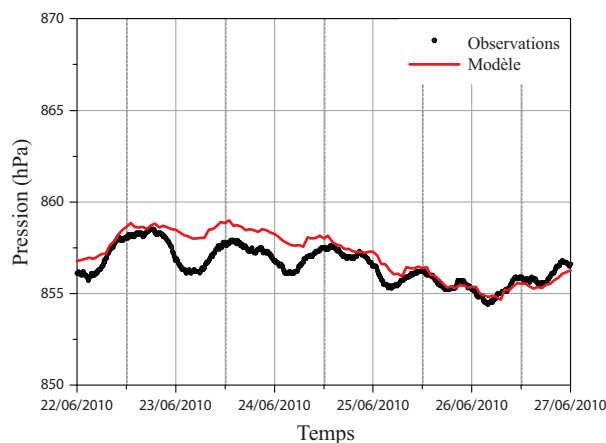


Figure 42 : Mesures réalisées au puy de Dôme (bleu) et sorties du modèle (rouge) pour la pression à l'altitude de 1465m.

A l'altitude de 1465m, il apparaît que la localisation du puy de Dôme vis-à-vis de la couche limite ou de la troposphère libre mais également le niveau de pression sont plus représentatifs des observations. Cependant, à ce niveau, la température et l'humidité relative sont légèrement sous-estimées par le modèle. Or, les concentrations en aérosol étant fortement dépendantes des variations de hauteur de la couche limite, les comparaisons entre les résultats de simulation et les mesures effectuées à la station du puy de Dôme, que nous allons présenter dans le chapitre suivant, sont réalisées sur le point de grille du modèle situé à l'altitude de 1465 m.

CHAPITRE 4 SIMULATION DES SITUATIONS PAR LE MODÈLE WRF-CHEM

4.1 LES POLLUANTS GAZEUX

Parmi les mesures réalisées de manière continue à la station du puy de Dôme se trouvent un certain nombre de polluants gazeux parmi lesquels figurent les oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), l'ozone (O_3), le dioxyde de soufre (SO_2) et le monoxyde de carbone (CO). Ces espèces gazeuses présentant des sources et/ou une réactivité chimique variées (polluants primaires/secondaires, temps de vie dans l'atmosphère), les comparaisons modèle/mesures vont permettre suivant l'espèce étudiée d'évaluer la capacité du modèle à simuler les émissions, la réactivité chimique ou le transport.

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.2a), le monoxyde d'azote (NO) est un polluant primaire principalement émis dans l'atmosphère par les sols, les combustions naturelles et anthropiques. A température ambiante, NO est instable et s'oxyde rapidement en dioxyde d'azote (NO_2) par réaction avec d'autres oxydants de l'air tels que le dioxygène (O_2) ou l'ozone (O_3). Le temps de vie chimique des NO_x est typiquement de l'ordre de la journée (*Hobbs, 2000*). Le niveau de concentration des NO_x et le rapport entre NO et NO_2 fournissent respectivement des indications sur la représentation des sources anthropiques et de la réactivité chimique par le modèle.

Le SO_2 est un polluant primaire, émis directement dans l'atmosphère lors de la combustion de matières fossiles (§ 1.1.2a). Son temps de vie chimique est relativement faible (1 à 2 jours) ; il s'oxyde dans l'atmosphère notamment en acide sulfurique, précurseur des particules d'aérosol (sulfates, sulfate d'ammonium, bisulfate d'ammonium). La confrontation des mesures de SO_2 , et de NO_x , réalisées au puy de Dôme aux concentrations simulées par le modèle va permettre de déterminer à la fois si les sources et le transport sont bien simulés mais également si la réactivité chimique est correctement représentée par le modèle.

Le monoxyde de carbone (CO) est le composé carboné oxydé le plus important dans l'atmosphère après le CO_2 . Il est émis directement lors des processus de combustion des hydrocarbures mais également produit suite à l'oxydation du formaldéhyde. Dans l'atmosphère, CO est stable, il subit peu de transformations chimiques. Il dispose par conséquent d'une longue durée de vie dans la troposphère (2 mois ; *Hobbs, 2000*). Le CO est un traceur chimique du transport de la pollution.

Les mesures gazeuses réalisées à la station du puy de Dôme sont disponibles toutes les 5 minutes. En revanche, les sorties du modèle WRF-Chem, étant constituées d'un grand nombre de variables, deviennent rapidement très coûteuses en espace mémoire c'est pourquoi les résultats de simulation sont stockés toutes les heures dans les fichiers de sortie. Afin de confronter les concentrations mesurées à celles simulées par le modèle, les données ont été traitées afin d'obtenir des valeurs horaires : la valeur des observations affectée à chaque heure H correspond à la valeur médiane des mesures se situant dans l'intervalle de temps $[H-30 \text{ minutes}, H+30 \text{ minutes}]$.

Les composés gazeux étudiés (NO_x , O_3 , SO_2 , CO) étant des polluants principalement d'origine anthropique, les situations d'automne 2008 et été 2010 suffisent à caractériser les contrastes saisonniers. Les résultats pour la situation d'hiver 2009, documentée par des données uniquement pour la journée du 3 Mars, sont présentés en Annexe B. Par ailleurs, en raison de la non disponibilité de l'ensemble des mesures gazeuses et de composition chimique des aérosols sur l'ensemble des périodes étudiées, seules les périodes pour lesquelles ces mesures sont disponibles ont été conservées. Ainsi, les résultats présentés pour la situation d'automne 2008 se situent, conformément à ce qui a été défini

Chapitre 4 - Simulation des situations par le modèle WRF-Chem

antérieurement, entre le 14 et le 18 Septembre. En revanche, concernant la situation d'été 2010, la période conservée s'étend du 23 au 25 Juin.

Les différents tableaux présentés ci-dessous répertorient les concentrations moyennes observées et simulées sur l'ensemble des périodes d'étude mais également les indicateurs statistiques, dont une description détaillée est fournie en Annexe A, de la comparaison des observations avec les résultats de simulation (Tableau 12 : automne 2008 et Tableau 13 : été 2010).

	Moyenne observée ± écart-type (ppbv)	Moyenne simulée ± écart-type (ppbv)	r	biais	RMSE
NO	0,3 ± 0,6	0,1 ± 0,1	0,48	-0,2	0,6
NO ₂	0,4 ± 0,3	0,6 ± 0,6	0,52	0,2	0,5
NO _x	0,7 ± 0,6	0,7 ± 0,6	0,39	0,1	0,5
O ₃	39,3 ± 8,1	42,8 ± 6,7	0,56	3,4	7,8
SO ₂	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,10	-0,1	0,3
CO	117,9 ± 15,7	127,2 ± 15,8	0,43	9,3	19,1

Tableau 12 : Comparaison entre les résultats de simulation du modèle WRF-Chem et les mesures réalisées à la station d'observation du puy de Dôme pour la situation d'automne 2008 (14/09/2008 au 18/09/2008).

	Moyenne observée ± écart-type (ppbv)	Moyenne simulée ± écart-type (ppbv)	r	biais	RMSE
NO	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,55	-0,1	0,1
NO ₂	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,76	0,0	0,1
NO _x	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,70	-0,1	0,2
O ₃	63,6 ± 6,7	56,1 ± 1,4	0,43	-7,8	9,9
SO ₂	0,4 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,05	-0,3	0,4
CO	126,5 ± 8,1	138,9 ± 4,6	0,22	12,9	15,2

Tableau 13 : Comparaison entre les résultats de simulation du modèle WRF-Chem et les mesures réalisées à la station d'observation du puy de Dôme pour la situation d'été 2010 (23/06/2010 au 25/06/2010).

D'après les valeurs des concentrations moyennes observées et simulées sur l'ensemble des périodes étudiées (Tableau 12 et Tableau 13), les niveaux de NO ne disposent pas d'une forte variabilité saisonnière. Les valeurs des coefficients de corrélation, compris entre 0,48 et 0,55, témoignent d'une restitution correcte des niveaux de NO observés par le modèle. Les biais mettent toutefois en évidence le fait que le modèle a tendance à légèrement sous-estimer les concentrations en NO.

Concernant le NO₂, les écarts entre les différentes saisons sont faibles. Pour cette espèce, le modèle reproduit convenablement les niveaux observés comme en témoignent les valeurs des coefficients de corrélation qui sont systématiquement supérieures à 0,5. Le biais entre le modèle et les mesures est

faible puisque inférieur à 0,2 ppbv et les faibles valeurs de la RMSE témoignent de légers écarts en moyenne.

L'ozone présente une forte variabilité saisonnière. Les niveaux d'ozone sont comme attendu plus élevés pour la situation d'été 2010. Pour ce cas, le modèle a toutefois tendance à fortement sous-estimer les niveaux de cette espèce chimique comme en témoignent les valeurs du biais (-7,8 ppbv) et de la RMSE qui mettent en évidence de larges écarts en moyenne entre le modèle et les mesures.

Le SO₂ ne présente pas de variabilité saisonnière marquée. Les valeurs des coefficients de corrélation, proches de zéro, montrent que le modèle reproduit mal les niveaux de concentration. Quelle que soit la situation considérée, le modèle a tendance à sous-estimer les concentrations en SO₂ puisque ces dernières sont de l'ordre de 66 et 75% plus faibles que celles mesurées, respectivement pour les situations d'automne 2008 et été 2010.

Le CO présente des concentrations similaires en été et à l'automne, périodes durant lesquelles il est surestimé par le modèle (biais positif). Les valeurs du biais font par ailleurs ressortir des écarts plus marqués que pour les autres espèces entre les résultats de simulation et les observations.

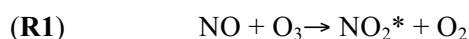
Dans les sections suivantes, les évolutions temporelles et saisonnières des espèces gazeuses cibles ainsi que les biais entre les observations et les sorties de modélisation seront analysées avec l'objectif d'identifier les facteurs responsables de ces divergences.

4.1.1 Les oxydes d'azote (NO_x)

a) Correction des mesures réalisées à la station du puy de Dôme

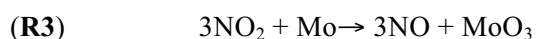
Le terme « NO_x » regroupe deux oxydes d'azote émis dans l'atmosphère que sont le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). L'analyseur en ligne permettant d'effectuer la mesure des NO_x au puy de Dôme repose sur le principe de chimiluminescence.

Afin de déterminer la concentration en NO, l'air est mélangé à de l'ozone produit par un générateur. En réagissant avec l'ozone suivant la réaction **R1**, le monoxyde d'azote produit du dioxyde d'azote excité (NO₂^{*}) qui, en se stabilisant (**R2**), émet un photon fluorescent de longueur d'onde supérieure à 600 nm.



L'énergie lumineuse émise est ensuite captée par un photomultiplicateur qui la transforme en tension électrique dont l'intensité est proportionnelle au rapport de mélange du NO.

L'évaluation de la concentration en NO₂ est une mesure indirecte. Seul NO réagit avec l'ozone et peut donc être mesuré, par conséquent, le NO₂ doit être préalablement converti en NO avant de pouvoir être mesuré. Ceci est réalisé par l'intermédiaire d'un convertisseur au molybdène chauffé à 300-400°C où la réaction suivante se produit :



Ensuite, le NO obtenu est mélangé à l'ozone assurant les mêmes réactions que présentées précédemment (**R1** et **R2**). Or, la mesure a été remise en question récemment par de nombreuses études menées en laboratoire. En effet, la conversion en NO par ce procédé n'est pas spécifique au NO₂. Des oxydes d'azote tels que l'acide nitrique (HNO₃), le nitrate de peroxyacétyle (PAN) et les

nitrate organiques peuvent potentiellement être réduits en NO (*Winer et al., 1974 ; Grosjean and Harrison, 1985*). Par conséquent, ces composés peuvent interférer de manière significative sur les mesures en contribuant au signal du NO₂ et ainsi conduire, dans certaines conditions, à une surestimation des concentrations en NO₂.

En milieu urbain, *i.e.* proche des sources, les NO_x sont dominants et par conséquent, ces interférences peuvent être considérées comme négligeables. En revanche, en milieu rural ou éloigné, où les concentrations en NO_x peuvent être faibles par rapport à l'ensemble des NO_y (= NO_x + HNO₃ + PAN + HONO + HO₂NO₂ + NO₃ + N₂O₅ + autres composés organiques contenant de l'azote), ces interférences peuvent conduire à de fortes surestimations des concentrations en NO₂ (*Fehsenfeld et al., 1987 ; Williams et al., 1998 ; Dunlea et al., 2007*). Afin de s'affranchir de ces interférences, il est également possible d'avoir recours à des techniques de mesure directe du NO₂. L'une d'elles consiste à substituer le convertisseur au molybdène par un convertisseur photolytique. Ce dernier, par l'intermédiaire de lampes au Xénon ou de diodes électroluminescentes UV (« blue light converters »), irradie spécifiquement NO₂ en NO (*Fehsenfeld et al., 1990*).

Durant les périodes étudiées, les mesures de NO₂ réalisées à la station du puy de Dôme doivent être corrigées car la station n'a que très récemment été équipée d'un analyseur spécifique au NO₂ de type convertisseur photolytique. Le déploiement d'un analyseur muni d'un convertisseur photolytique parallèlement à un analyseur disposant d'un convertisseur au molybdène peut permettre d'estimer la proportion des différents composés interférant dans la mesure du NO₂ avec ce dernier instrument. Par cette approche, *Steinbacher et al. (2007)* ont montré que, selon le mois et l'emplacement du site de mesure, seulement 43 à 83% des concentrations de NO₂ mesurées par un analyseur utilisant un convertisseur au molybdène pouvaient être considérées comme étant réellement du NO₂. Une analyse similaire au puy de Dôme n'a pu être réalisée car les deux analyseurs n'ont, à ce jour, jamais été déployés simultanément. Ainsi, dans le but de comparer les concentrations en NO₂ réalisées à la station du puy de Dôme *via* un analyseur disposant d'un convertisseur au molybdène à celles simulées par le modèle, une méthode a été développée afin d'éliminer les interférences induites par les oxydes d'azote autres que les NO_x, à savoir les NO_z (NO_z = NO_y – NO_x).

Le Tableau 14 répertorie les différents oxydes d'azote pris en compte dans le mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem. A chaque pas de temps, à savoir toutes les heures, les concentrations de l'ensemble de ces espèces sont sommées donnant accès à la concentration totale de la famille des NO_y.

La somme des mesures des concentrations en monoxyde d'azote (NO)_{obs} et dioxyde d'azote (NO₂)_{obs} est surestimée à cause de la prise en compte de composés de type NO_z. De plus, l'efficacité de conversion du NO₂ en NO par ce procédé est proche de 100% (*Steinbacher et al., 2007*) tandis que celle des NO_z n'est pas clairement établie car elle est variable en fonction du composé considéré. Pour exemple, *Winer et al. (1974)* estiment l'efficacité de conversion du PAN à 92% et *Grosjean et Harrison (1985)* à plus de 98%. Il est alors possible d'écrire :

$$(NO)_{obs} + (NO_2)_{obs} = (NO) + (NO_2) + \gamma (NO_z) \quad (4.1)$$

où l'indice « obs » correspond aux mesures et γ est un coefficient représentant la contribution (indéterminée) des NO_z.

Espèce	Description
NO	monoxyde d'azote
NO ₂	dioxyde d'azote
NO ₃	nitrate
N ₂ O ₅	pentoxyde d'azote
HONO	acide nitreux
HNO ₃	acide nitrique
HNO ₄	acide pernitrique
ONIT	nitrate organique
PAN	nitrate de peroxyacétyle et PANs supérieurs saturés
TPAN	PANs insaturés

Tableau 14 : Oxydes d'azote du mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem appartenant à la famille des NO_y.

La Figure 43 représente les évolutions temporelles de la concentration en NO_y simulée par le modèle et des oxydes d'azote mesurés à la station du puy de Dôme ((NO)_{obs} + (NO₂)_{obs}) pour les situations d'automne 2008 et été 2010. Les concentrations en NO_y simulées en moyenne sur l'ensemble de la période sont, respectivement pour les situations d'automne 2008 et d'été 2010, de $1,8 \pm 1,2$ ppbv et $1,6 \pm 0,4$ ppbv. Les concentrations moyennes en oxydes d'azote mesurées sont proches des valeurs simulées avec en moyenne des valeurs de $1,8 \pm 0,7$ ppbv pour 2008 et $2,4 \pm 0,5$ ppbv pour 2010. Les évolutions temporelles observées et simulées affichent également des comportements très similaires. Les résultats de cette comparaison mettent en évidence que les concentrations en oxydes d'azote mesurées à la station du puy de Dôme sont quasiment identiques aux concentrations en NO_y simulées par le modèle.

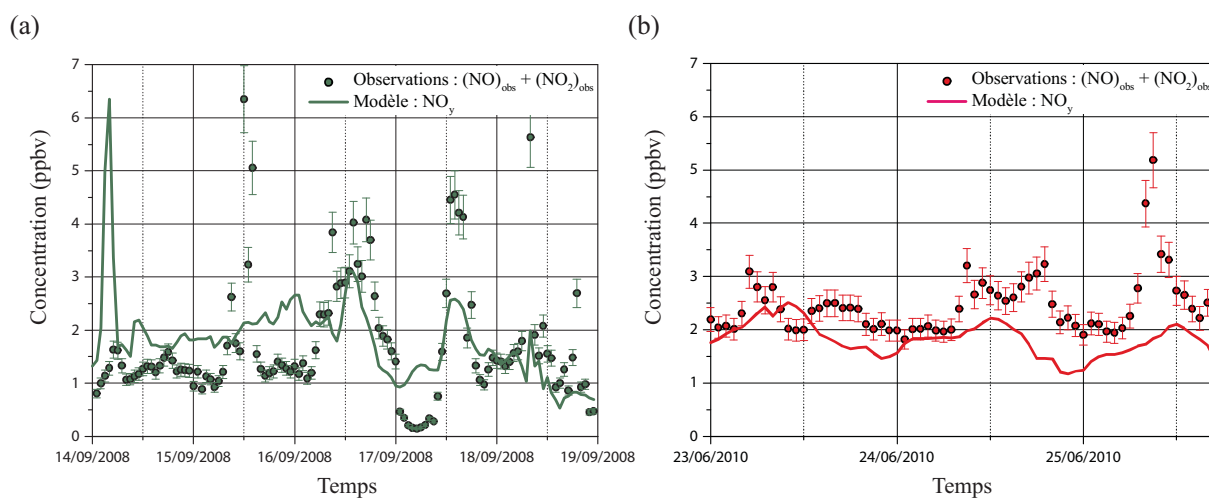


Figure 43 : Comparaison des évolutions temporelles de la concentration en NO_y simulée par le modèle WRF-Chem et de la somme des (NO)_{obs} et (NO₂)_{obs} observés à la station du puy de Dôme pour les situations (a) d'automne 2008 et (b) d'été 2010 .

Afin d'évaluer la concentration en NO_x observée au puy de Dôme, l'hypothèse suivante est faite :

$$(\text{NO}_y)_{\text{modèle}} \approx (\text{NO})_m + (\text{NO}_2)_m \quad (4.2)$$

L'estimation de la concentration en NO_x « réellement » observée nécessite de déterminer la contribution de ces espèces dans l'ensemble des NO_y . Pour ce faire, le rapport $a = \text{NO}_x/\text{NO}_y$ est évalué en se basant sur les résultats de simulation.

La Figure 44 et la Figure 45 représentent l'évolution temporelle des concentrations en NO_y simulées par le modèle (haut) et de la contribution de chaque oxyde d'azote à l'ensemble des NO_y (bas). Ces résultats mettent en évidence que les concentrations en NO_y simulées par le modèle varient peu entre les différentes situations. Elles sont en moyenne, sur l'ensemble de chaque période, de $1,8 \pm 1,2$ ppbv (automne 2008) et $1,8 \pm 0,3$ ppbv (été 2010). Des différences plus marquées apparaissent quant aux concentrations simulées en NO_x avec des concentrations en moyenne de $0,7 \pm 0,6$ ppbv et $0,3 \pm 0,1$ ppbv respectivement pour les situations d'automne 2008 et été 2010. Cet écart ne peut être attribué au NO car, quelle que soit la situation considérée, ce dernier est en moyenne de $0,1 \pm 0,1$ ppbv, représentant ainsi moins de 5% de l'ensemble des NO_y . En revanche, la contribution relative des concentrations en NO_2 présente de fortes différences entre les situations. Pour la situation automnale de 2008, elles représentent en moyenne $32 \pm 13\%$ des NO_y alors que pour l'été 2010, leur contribution à l'ensemble des NO_y s'élève à seulement $16 \pm 5\%$.

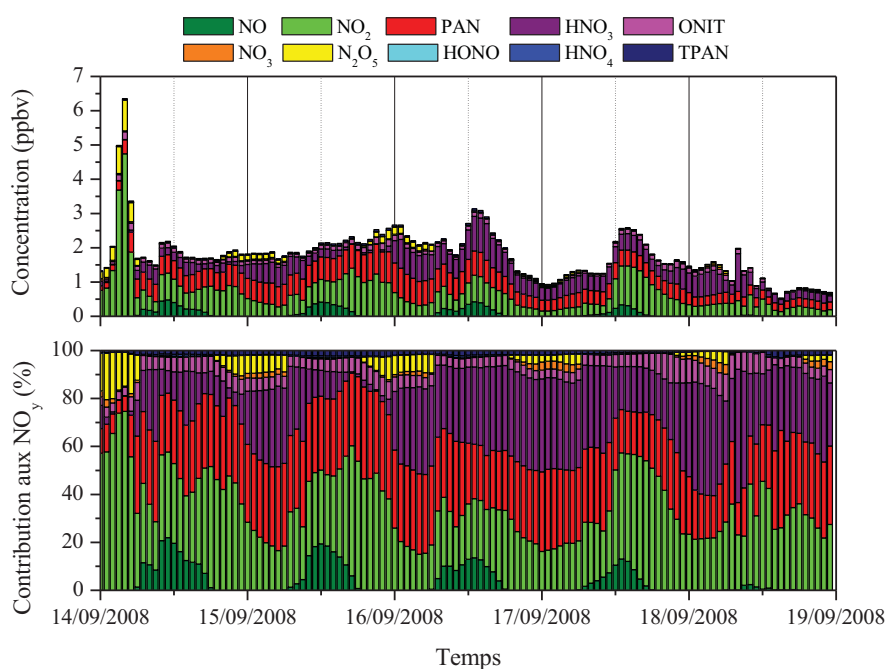


Figure 44 : Evolutions temporelles des concentrations en oxydes d'azote dans le modèle WRF-Chem (haut) et de la contribution de chacun des composés à la famille des NO_y (bas) pour la situation d'automne 2008.

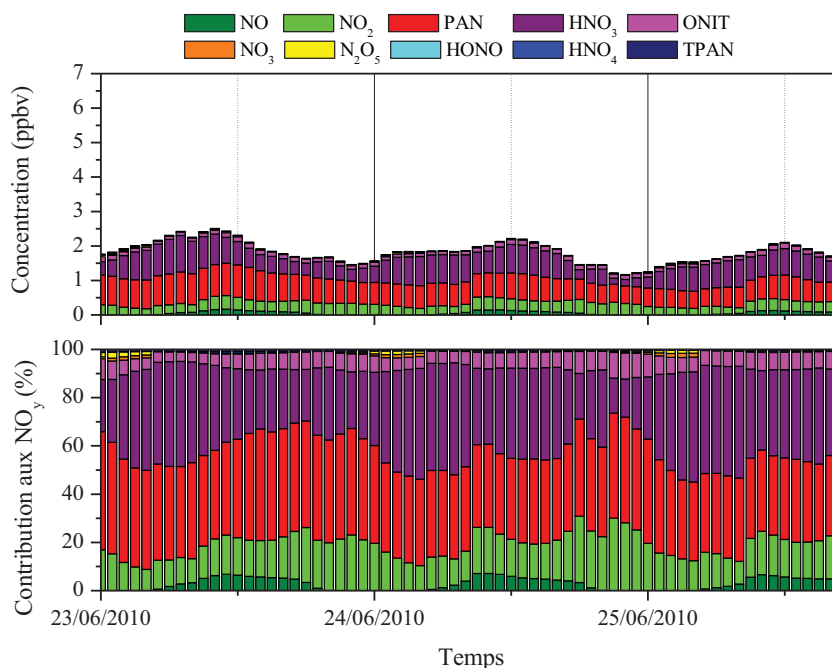
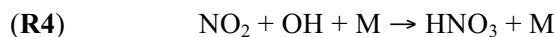
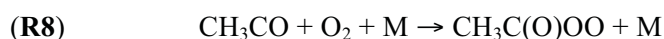
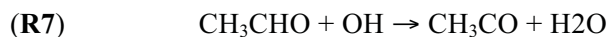


Figure 45 : Evolutions temporelles des concentrations en oxydes d'azote dans le modèle WRF-Chem (haut) et de la contribution de chacun des composés à la famille des NO_y (bas) pour la situation d'été 2010.

De plus, il apparaît que les NO_z représentent la fraction majoritaire des NO_y et plus particulièrement pour la situation d'été 2010. Parmi les NO_z, deux espèces sont largement prédominantes : l'acide nitrique (HNO₃) et le nitrate de peroxyacétyle (PAN). Le HNO₃ représente en moyenne près de 25 et 35% des NO_y, respectivement pour les situations d'automne 2008 et été 2010. Durant l'été, l'abondance des radicaux hydroxyles HO^{*} peut favoriser la réaction de formation de HNO₃ (**R4**) qui détermine le temps de vie des NO_x (de l'ordre de la journée) et qui constitue le principal puits de NO_x :



HNO₃ est par la suite rapidement éliminé de l'atmosphère par les précipitations et par dépôt sec. Par ailleurs, il existe un mécanisme chimique pouvant permettre un transport efficace des NO_x sur de longues distances, il s'agit de la formation d'une espèce «réservoir» : le PAN dont la contribution moyenne aux NO_y s'élève à hauteur de 30 et 40% pour les situations d'automne 2008 et été 2010. Cette espèce est produite près des régions sources de NO_x suivant le mécanisme réactionnel suivant :



La durée de vie de cette espèce est dépendante de la température puisque son puits principal est sa décomposition thermique. Il peut être transporté sur de longues distances puis être décomposé loin des sources pour restituer des NO_x. Ainsi, durant l'été, une oxydation plus efficace des NO_x expliquerait pourquoi non seulement leur concentration mais également leur contribution à l'ensemble des NO_y serait plus faible que celles des espèces de type NO_z.

Le rapport simulé $a = \text{NO}_x/\text{NO}_y$ n'est donc pas constant car il varie non seulement en fonction du moment de la journée mais également suivant la saison considérée. Pour la situation d'automne 2008, il fluctue entre 15 et 75% affichant un cycle diurne caractérisé par des valeurs maximales durant la

journée, plus particulièrement dans l'après-midi, et minimales durant la nuit. A l'été 2010, la marge de fluctuation de ce rapport est réduite car elle se situe dans un intervalle compris entre 10 et 30% mais présente un cycle journalier similaire au cas précédent. Ainsi, afin de conserver les informations apportées par le modèle quant à la variabilité temporelle du rapport NO_x/NO_y , la valeur fournie à chaque pas de temps du modèle a été conservée.

Par la suite, les mesures réalisées à la station du puy de Dôme ont été contraintes par le rapport $a = \text{NO}_x/\text{NO}_y$ issus des résultats de simulation, de telle sorte que :

$$a \times [(\text{NO})_{\text{obs}} + (\text{NO}_2)_{\text{obs}}] = (\text{NO}_x)_{\text{estimation}} \quad (4.3)$$

Cette étape a pour objectif d'éliminer les perturbations induites par la prise en compte des NO_z lors des mesures par l'analyseur utilisé au puy de Dôme pendant les situations étudiées.

Les résultats de la comparaison entre les évolutions temporelles des concentrations en NO_x simulées et estimées pour les observations sont présentés sur la Figure 46. Concernant la situation d'automne 2008, les concentrations moyennes simulée et observée sur l'ensemble de la période sont similaires ($0,7 \pm 0,6$ ppbv). La valeur du coefficient de corrélation exposée dans le Tableau 12 ($r = 0,39$) laisse supposer que des différences significatives existent entre les résultats de simulation et les observations. Or, il s'avère impacté par les fortes différences se situant dans les premières heures de la journée du 14/09/2008 où du NO_2 est transporté depuis le nord de la France. A l'exception de ces quelques heures où une surestimation des concentrations en NO_x par le modèle est relevée, excédant 4,5 ppbv, les évolutions temporelles observées et simulées semblent correspondre. Quant à la situation d'été 2010, la valeur du biais entre les mesures et le modèle ($-0,1$ ppbv), présentée dans le Tableau 13, témoigne d'une très faible sous-estimation des concentrations en NO_x par le modèle. Les résultats de simulation et les observations n'en demeurent pas moins fortement corrélées ($r = 0,70$). L'évolution temporelle tant des résultats de simulation que des observations suit par ailleurs un cycle journalier : les concentrations en NO_x commencent à augmenter très tôt dans la matinée, diminuent en début d'après-midi avant d'augmenter à nouveau jusqu'à environ 18h00 et enfin décroître durant la nuit. Ces variations sont liées au transport et aux transformations chimiques subis par NO et NO_2 qui seront détaillées dans la section suivante.

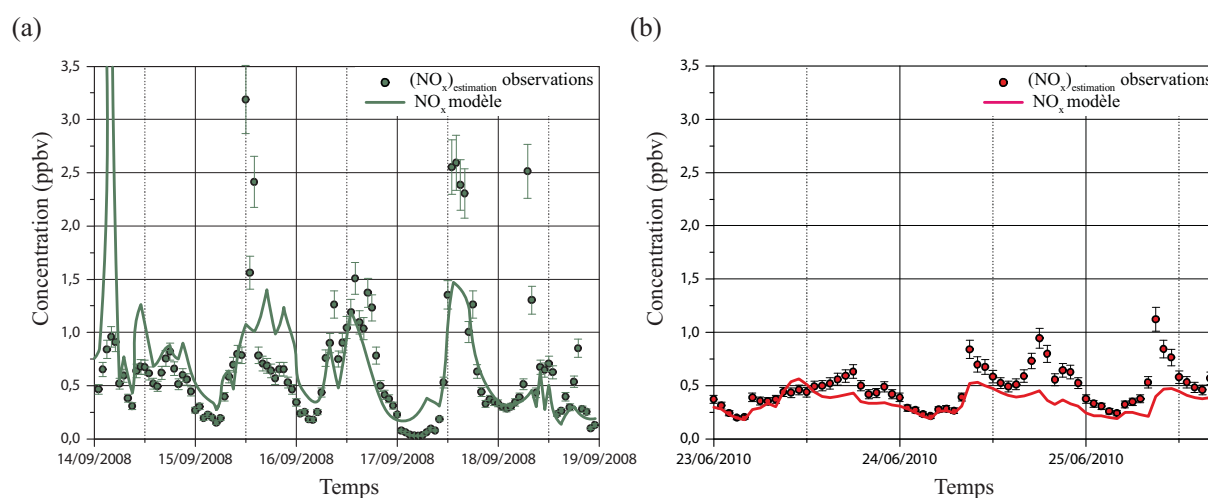


Figure 46 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO_x simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme pour les situations (a) d'automne 2008 et (b) d'été 2010 .

L'étape suivante a consisté à évaluer la concentration en NO₂ réelle mesurée à la station du puy de Dôme. Pour cela, les mesures doivent être corrigées en utilisant la concentration en oxydes d'azote estimée (NO_x)_{estimation} ainsi que celle en monoxyde d'azote mesurée (NO)_{obs} qui n'est pas perturbée par la technique de mesure. L'estimation de la concentration en NO₂ a donc été réalisée de la manière suivante :

$$(NO_2)_{estimation} = (NO_x)_{estimation} - (NO)_{obs} \quad (4.4)$$

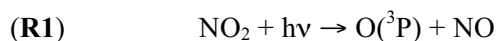
Cette estimation repose sur des résultats de simulation mais il s'agit de l'unique moyen disponible pour évaluer la concentration en NO₂ au puy de Dôme. Dans la section suivante, les concentrations à la station du puy de Dôme en NO et en NO₂ corrigées sont confrontées aux résultats de simulation.

b) Le monoxyde et le dioxyde d'azote

Les résultats des différentes comparaisons entre les résultats de simulation et les observations pour les concentrations du monoxyde et du dioxyde d'azote sont présentés pour la situation automnale de 2008 et estivale de 2010, respectivement sur la Figure 49 et la Figure 50.

Les variations journalières des concentrations en NO et NO₂ résultent de processus soit chimiques (réactivité) soit physiques (hauteur de la couche limite atmosphérique).

Tout d'abord, les NO_x jouent un rôle crucial dans le cycle de l'ozone. En présence de lumière, NO₂ est détruit lors de sa photolyse suivant la réaction :



NO₂ peut également être produit lors de l'oxydation du monoxyde d'azote par l'ozone :



La réaction de destruction de NO₂ dépend de son taux de photolyse J_{NO_2} dont l'intensité varie en fonction du flux actinique.

Dans WRF-Chem, le modèle utilisé dans ce travail permettant de calculer les taux de photolyse est le modèle de transfert radiatif TUV « Tropospheric Ultraviolet and Visible » (*Madronich, 1987*). Une version de ce modèle est disponible en ligne (TUV version 4.1 ; http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/ ; *Madronich et al., 1998, McKenzie et al., 2007*) et a été utilisé comme outil diagnostique permettant d'évaluer J_{NO_2} . Ce modèle nécessite comme paramètres d'entrée la colonne d'ozone et l'albédo de surface. Les colonnes d'ozone utilisées dans ce modèle pour réaliser les calculs du taux de photolyse de NO₂ ont été extraites des mesures effectuées à la station du réseau SAOZ (« Système d'Analyse par Observation Zénithale » : <http://saoz.obs.uvsq.fr/>) la plus proche du puy de Dôme à savoir la station de l'Observatoire de Haute Provence. Une valeur de 0,1 a par ailleurs été appliquée à l'albédo de surface afin de représenter une surface composée de forêts, d'herbe et de cultures. La Figure 47 présente l'évolution temporelle des taux de photolyse (J_{NO_2}) simulés par le modèle WRF-Chem utilisant TUV sur le point de grille du puy de Dôme et ceux calculés directement par le modèle TUV en ligne.

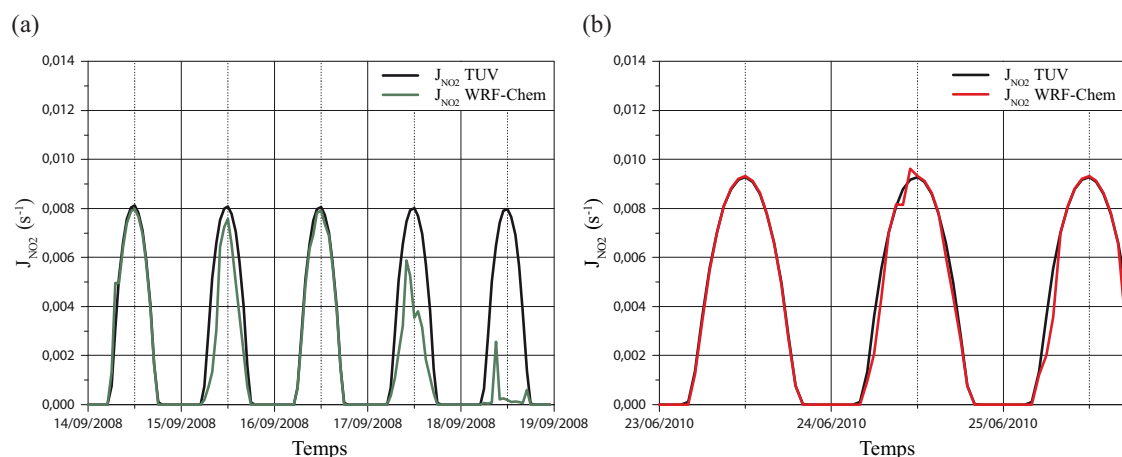


Figure 47 : Taux de photolyse du NO₂ simulés par le modèle WRF-Chem et le modèle TUV pour les situations d'automne 2008 (a) et d'été 2010 (b).

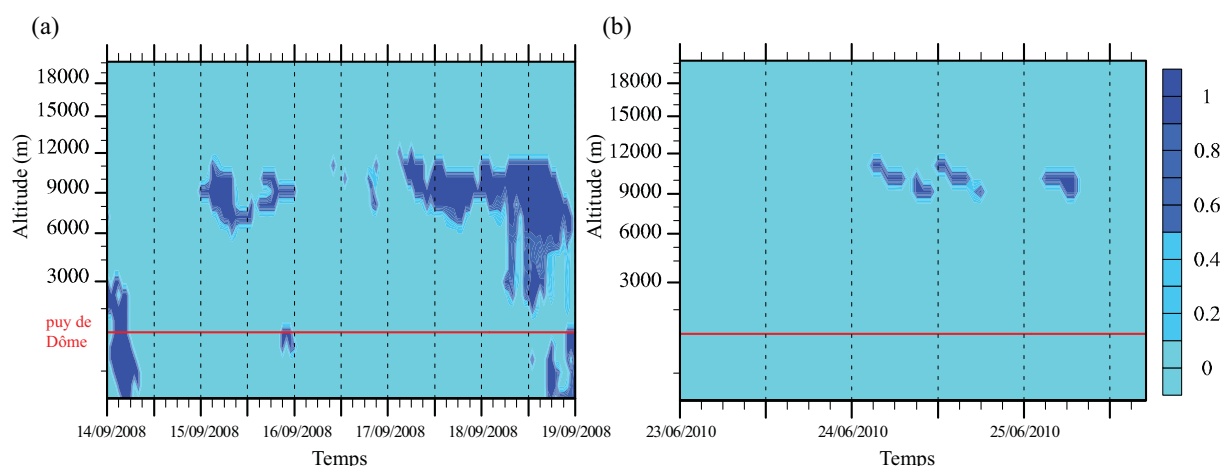


Figure 48 : Fraction nuageuse en fonction de l'altitude simulée par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a) et d'été 2010 (b). La ligne rouge représente l'altitude du sommet du puy de Dôme (1465 m).

Concernant la situation d'automne 2008 (Figure 47a), les taux de photolyse simulés par les deux modèles sont similaires pour les journées du 14/09/2008 et du 16/09/2008. En revanche, des différences apparaissent durant les autres journées et plus particulièrement les 17 et 18/09/2008 où les taux de photolyse simulés par le modèle WRF-Chem sont nettement inférieurs à ceux simulés par le modèle TUV disponible en ligne. La Figure 48 représente l'évolution temporelle de la couverture nuageuse simulée par le modèle WRF-Chem qui met en évidence la présence de nuages au-dessus du puy de Dôme au cours de cette période. Le rayonnement solaire parvenant au niveau du sol est atténué par les nuages puisqu'il est réfléchi à leur surface ou subit des diffusions multiples en leur sein (*Lelieveld and Crutzen, 1991*); cette atténuation est prise en compte dans le modèle WRF-Chem qui simule la formation des nuages. Durant la journée du 15/09/2008, des nuages, dont l'épaisseur varie de 1 à 4 km, apparaissent à une altitude d'environ 7 km au-dessus du niveau de la mer soit 5,5 km au-dessus du niveau du puy de Dôme. La présence de ces nuages à haute altitude pourrait expliquer le faible écart entre la valeur simulée par le modèle TUV et celle obtenue par WRF-Chem. Cette atténuation du flux actinique par les nuages est flagrante pour la journée du 17/09/2008 où le taux de photolyse simulé par WRF-Chem dispose de valeurs encore plus faibles ($< 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Par exemple, à

12h00, l'écart entre les taux de photolyse simulés par les deux modèles est de $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La Figure 48a révèle également l'existence de nuages simulés par le modèle WRF durant cette journée. L'épaisseur nuageuse étant plus importante que durant la journée du 15/09/2008 et plus particulièrement durant l'après-midi, le taux de photolyse est d'autant plus diminué. Les plus forts contrastes apparaissent le 18/09/2008, date à laquelle les taux de photolyse simulés par WRF-Chem se situent systématiquement en dessous de $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ tandis que ceux simulés par le modèle TUV s'élèvent jusqu'à $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Durant cette journée, l'épaisseur nuageuse est d'environ 9 km de 7h00 à 17h00. Le rayonnement solaire est alors fortement atténué lors de son passage à travers cette couche nuageuse à forte extension verticale ce qui contribue à considérablement diminuer le taux de photolyse.

Durant la situation d'été 2010, les taux de photolyse simulés par les deux modèles affichent des différences nettement moins marquées (Figure 47b). Le 23/06/2010 alors que les taux de photolyse simulés par les deux modèles sont identiques, aucun nuage n'est observé dans l'atmosphère (Figure 48b). En revanche, le 24/06/2010, journée durant laquelle des nuages se situent au-dessus du puy de Dôme de manière quasiment continue, les taux de photolyse simulés par le modèle WRF-Chem sont légèrement inférieurs à ceux simulés par le modèle TUV. De même, le 25/06/2010, alors que des nuages sont présents à une dizaine de kilomètres d'altitude entre 3h00 et 8h00, les taux de photolyse simulés par le modèle WRF-Chem affichent des valeurs inférieures à ceux simulés par le modèle TUV. Cette analyse a permis de mettre en avant le rôle de la couverture nuageuse simulée dans le modèle WRF-Chem dans l'atténuation des taux de photolyse.

Cette étude comparative des taux de photolyse de NO_2 simulés par les modèles TUV en ligne et WRF-Chem a permis de vérifier que les taux de photolyse simulés par ces deux modèles étaient identiques et ainsi de s'assurer du bon fonctionnement du schéma de photolyse implémenté dans WRF-Chem. Il s'est par ailleurs avéré que les différences entre les valeurs simulées par ces deux modèles étaient liées à une atténuation des taux de photolyse par les champs nuageux simulés par le modèle WRF-Chem. Les nuages simulés atténuent le rayonnement solaire ce qui affecte les valeurs des taux de photolyse. Or, au puy de Dôme aucune information n'est disponible concernant la couverture nuageuse. Il n'est pas possible de savoir si les nuages simulés par le modèle WRF-Chem étaient réellement présents au dessus du puy de Dôme durant les différentes situations étudiées. Cependant, quel que soit le modèle considéré, il apparaît nettement que la réaction de photolyse de NO_2 est moins efficace durant l'automne par rapport à l'été.

Par ailleurs, les niveaux de concentration en NO et NO_2 peuvent être influencés par la dynamique de la couche limite où l'ensemble des polluants est émis et mélangé. Même si il est difficile de décorrélérer l'impact des processus chimiques et physiques sur les variations de concentrations en NO et NO_2 , nous allons analyser les évolutions saisonnières et journalières de ces deux espèces.

Concernant les niveaux de concentration en NO, ils ne présentent pas de variations saisonnières significatives. Pour cette espèce, le modèle fournit des résultats semblables aux observations comme le montrent les coefficients de corrélation (Tableau 12 et Tableau 13), compris entre 0,48 et 0,55 bien qu'une légère sous-estimation par le modèle soit relevée.

Quelle que soit la période considérée, l'évolution temporelle du NO affiche un cycle diurne marqué. Pour la situation d'automne 2008 (Figure 49a), chaque jour, les concentrations en NO mesurées augmentent systématiquement à partir de 6h00-7h00 ; cette variation temporelle des concentrations est

bien reproduite par le modèle. A l'été 2010 (Figure 50a), ce phénomène est observé plus tôt dans la journée au niveau des observations avec une hausse dès 4h00 ; les résultats de simulation montrent également une hausse des concentrations de NO plus tôt dans la matinée, vers 5h00. En analysant les taux de photolyse simulés par le modèle (Figure 47b), cette augmentation de NO correspond à la mise en place des réactions de photolyse. La photolyse de NO_2 entraînant la formation de NO pourrait être à l'origine de ce premier pic matinal.

Concernant la situation d'automne 2008, les concentrations observées ne cessent d'augmenter jusqu'en milieu de journée, puis diminuent progressivement jusqu'à redevenir quasiment nulles en fin de journée, vers 18h00-19h00. Cette variation est également bien reproduite par le modèle. La photolyse de NO_2 à l'origine de la formation de NO semble favorisée durant la matinée. Ensuite, le NO serait détruit durant l'après-midi lors de sa réaction avec O_3 . Dans le cas estival de 2010, l'évolution temporelle observée présente deux maxima très marqués : un premier tôt dans la matinée et un second en fin de journée (17h00). Le premier maximum est bien représenté par le modèle alors que le second n'apparaît pas. Ce pic n'apparaît que pour la situation d'été. Durant cette saison, le puy de Dôme se trouve principalement en couche limite durant la journée, les émissions locales ont donc un impact sur les concentrations en NO mesurées à la station du puy de Dôme. Or, comme les émissions prises en compte dans le modèle sont constantes durant toute la journée, ces effets locaux ne peuvent pas représentés par le modèle c'est pourquoi ce pic de concentration n'apparaît pas dans les résultats de simulation.

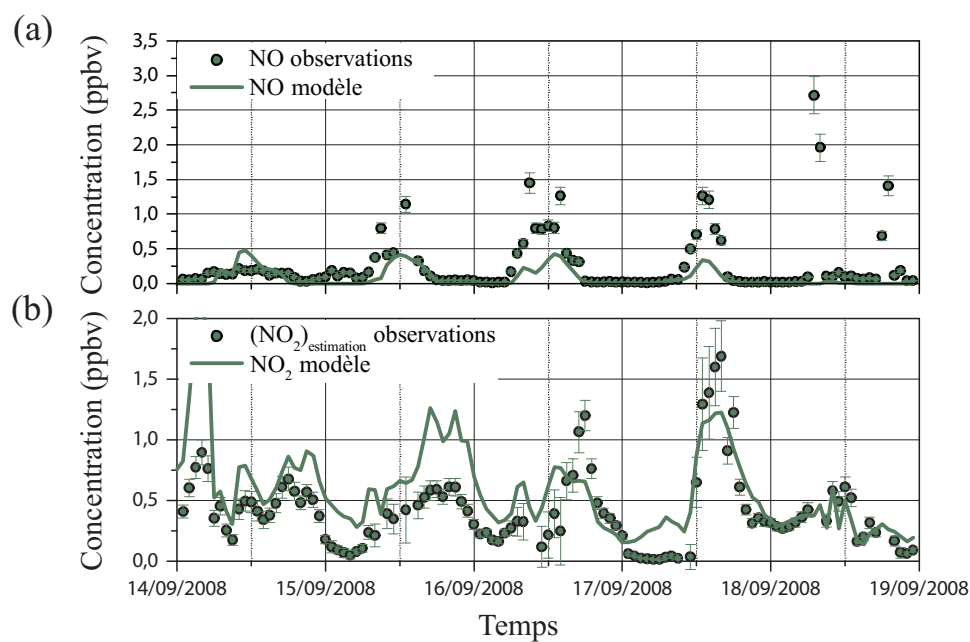


Figure 49 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO simulées par le modèle WRF-Chem et mesurées à la station du puy de Dôme (a) et des concentrations en NO_2 simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme (b) pour la situation d'automne 2008.

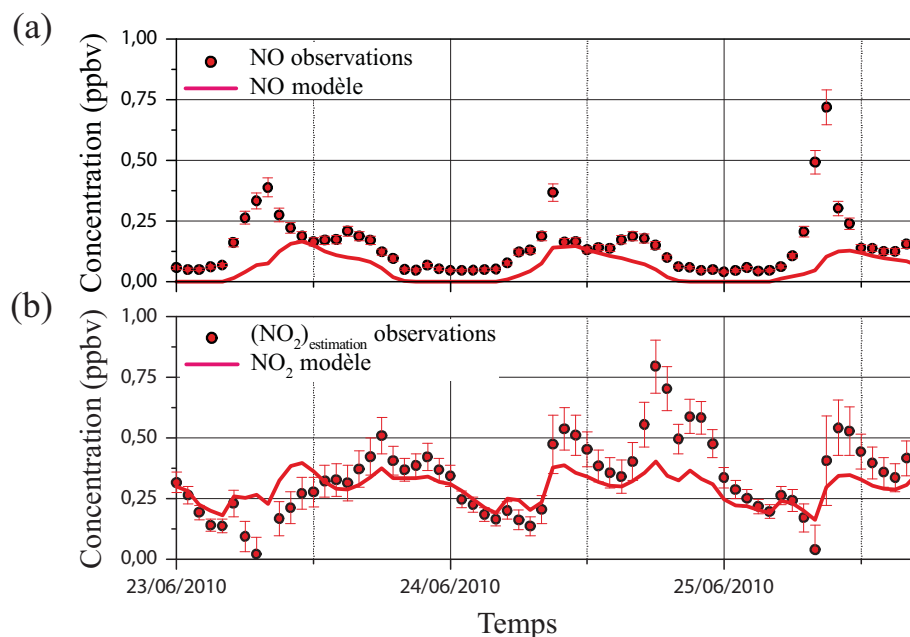


Figure 50 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO simulées par le modèle WRF-Chem et mesurées à la station du puy de Dôme (a) et des concentrations en NO₂ simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme (b) pour la situation d'été 2010 .

La comparaison modèle/mesures des concentrations de NO a permis de montrer que les niveaux de NO sont correctement simulés par le modèle. Ceci est particulièrement important puisque cette espèce joue un rôle clef dans le cycle de l'ozone. Les différences qui apparaissent entre les évolutions temporelles de NO simulée et observée semblent principalement liées aux émissions utilisées dans le modèle qui ne disposent pas de variabilité horaire et par conséquent ne reflètent pas les émissions réelles de cette espèce dont les variations sont fortement liées aux activités anthropiques.

Les concentrations en NO₂ mesurées durant la période d'automne 2008 ($0,4 \pm 0,3$ ppbv) sont très proches de celles observées durant la période d'été 2010 ($0,3 \pm 0,2$ ppbv). Les résultats de simulation font apparaître des concentrations en NO₂ légèrement supérieures durant l'automne 2008 ($0,6 \pm 0,6$ ppbv) par rapport à l'été 2010 ($0,3 \pm 0,1$ ppbv). Ces variations saisonnières peuvent être attribuées à différents facteurs. Tout d'abord, les émissions de NO_x par les activités anthropiques sont plus importantes durant l'automne (§ 2.2.1d). Ensuite, comme nous l'avons vu précédemment (Figure 47), la réaction de photolyse de NO₂ qui est directement dépendante du rayonnement solaire, est moins efficace durant l'automne ce qui pourrait expliquer pourquoi ces concentrations sont plus importantes durant cette saison.

Quelle que soit la situation considérée, la variation journalière du NO₂ présente un profil très marqué avec, généralement, un premier pic apparaissant dans la matinée et un second en fin de journée (Figure 49b et Figure 50b). Le modèle reproduit correctement cette variation journalière de la concentration en NO₂.

La variation journalière du NO₂ mesuré durant l'été 2010 (Figure 50b) présente un profil avec deux pics reproduits par le modèle: un le matin (10h00-11h00) et un autre le soir (18h00). Cette variabilité des concentrations peut être reliée aux réactions chimiques faisant intervenir NO et NO₂. Dès que la réaction de photolyse de NO₂ est initiée du NO se forme. Ce composé semble rapidement converti en

NO₂ suivant la réaction **R2**. Puis, l'augmentation du flux actinique favorise la réaction **R1** qui entraîne alors une destruction de NO₂ : la concentration en NO₂ chute jusqu'en début d'après-midi, moment où le taux de photolyse est maximal (Figure 47b). Par la suite, les concentrations en NO₂ ré-augmentent car l'efficacité de la réaction **R1** décroît, la production d'ozone est diminuée et la réaction **R2** prédomine de nouveau.

Les concentrations en NO et NO₂ sont également contrôlées par l'évolution temporelle de la hauteur de la couche limite atmosphérique (CLA), présentée en détails dans la section 3.4.1. Le premier pic matinal apparaît lorsque la hauteur de couche limite monte et que le puy de Dôme se retrouve en CLA. Ensuite, l'élévation de la CLA se poursuit jusqu'à être maximale en début d'après-midi (14h00-15h00). Ce développement de la CLA est accompagné d'une diminution des concentrations en NO₂ due à une plus forte dilution. Lorsque la hauteur de la CLA diminue, le NO₂ voit de nouveau sa concentration augmenter.

Durant la période d'automne 2008 (Figure 49b), la variation des concentrations observées et simulées présente également un profil à deux modes pouvant être analysés de la même manière que pour la situation d'été 2010. Pour les deux premières journées de cette période (14/09/2008 et 15/09/2008), bien qu'affectées par les processus chimiques, les variations de la concentration en NO₂ semblent également corrélées à la dynamique de la couche limite. Le 14/09/2008, un premier pic de concentration apparaît à 11h00 et un second vers 18h00. Dès le moment où le puy de Dôme se retrouve dans la CLA où les polluants sont plus concentrés qu'en troposphère libre, le premier pic de NO₂ apparaît. Durant la matinée, la CLA se développe et le NO₂, plus dilué, voit ses concentrations diminuer. Durant l'après-midi, l'épaisseur de la couche limite diminue et les concentrations en NO₂ augmentent à nouveau. Des comportements similaires sont à noter pour la journée du 15/09/2008 malgré une intensité moins importante du pic matinal. Durant les journées suivantes, le modèle indique que le puy de Dôme se situe principalement en troposphère libre. Les variations journalières de la concentration en NO₂ sont, sur ces journées, complètement indépendantes de la dynamique de la CLA.

D'après cette étude, l'évolution temporelle des concentrations en NO et NO₂ observée est globalement bien restituée par le modèle WRF-Chem même si dans certains cas de légères différences sont observées. Il est particulièrement difficile d'appréhender l'origine de ces différences puisque non seulement les mécanismes chimiques impliquant ces espèces mais également des processus physiques tels que l'évolution de la hauteur de couche limite contrôlent l'évolution de ces espèces. Cependant, le modèle est capable de reproduire les niveaux de concentration de NO et NO₂ qui jouent un rôle crucial dans l'atmosphère notamment en raison de leur implication dans le cycle de l'ozone.

4.1.2 L'ozone

L'ozone troposphérique (O₃) est une espèce déterminant les niveaux de pollution atmosphérique. A l'échelle locale, sa présence en excès peut présenter des effets indésirables sur la santé humaine (intoxications chroniques et aiguës) et sur les végétaux (altération des processus physiologiques : photosynthèse et respiration). Aux échelles régionale et globale, il joue un rôle clef dans les processus d'oxydation troposphérique. La capacité oxydante de l'atmosphère dépend principalement de sa concentration en radicaux hydroxyle (HO^{*}) dont la photodissociation de l'ozone constitue une des

principales sources. L'ozone est également un agent oxydant puissant qui oxyde de nombreux composés organiques.

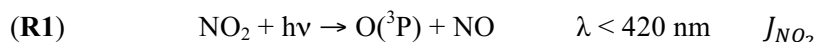
Dans la troposphère, l'ozone est une espèce secondaire dont la production résulte d'un mécanisme chimique complexe impliquant de nombreuses espèces gazeuses. Avec pour objectif de valider les schémas chimiques régissant le cycle de l'ozone dans le modèle et de vérifier que les sources chimiques d'ozone sont correctement représentées, cette étude va reposer sur une comparaison des niveaux de concentration et des variations temporelles de ce composé mesurés à la station du puy de Dôme et simulés par le modèle. L'analyse des évolutions nécessite d'évaluer le régime chimique (production/destruction) dans lequel se trouve l'ozone. Pour ce faire, le rapport de Leighton peut être utilisé. Cette étude se décompose en deux parties. La première partie est dédiée à la description du système chimique régissant l'évolution de l'ozone troposphérique. La seconde partie est consacrée à la comparaison entre les mesures et les résultats de simulation.

a) Le système chimique $O_3/NO_x/COV$: Equilibre photo-stationnaire

L'ozone est une espèce relativement stable, son temps de vie chimique est typiquement de l'ordre de la semaine. L'oxydation photochimique des composés organiques volatils (COV) (et du monoxyde de carbone (CO)) en présence d'oxydes d'azote (NO_x) est une source majeure d'ozone, aussi bien aux échelles locales et régionales que globale. Ces deux familles de composés constituent les précurseurs chimiques de l'ozone.

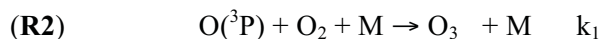
Le mécanisme réactionnel produisant l'ozone troposphérique est complexe mais relativement bien connu. La production de ce composé est gouvernée par les radicaux HO_x . Cette famille chimique regroupe différents radicaux tels que $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$ et l'ensemble des radicaux peroxydes organiques ($RO_2^\bullet$). Le radical $HO^\bullet$ est l'oxydant majeur de l'atmosphère et contrôle le temps de vie des COV et des NO_x . Les radicaux peroxydes ($HO_2^\bullet$, $RO_2^\bullet$) assurent la conversion de NO en NO_2 et sont acteurs de la production d'ozone. Les espèces chimiques de type HO_x constituent en conséquence le moteur chimique : il s'agit d'espèces réactives (notamment le radical $HO^\bullet$), présentes en quantité d'ultra traces et associées à des temps de vie de l'ordre de la seconde.

Le mécanisme de production de O_3 est initié par la photolyse du dioxyde d'azote pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, suivant la réaction :

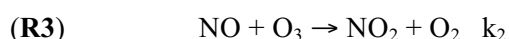


avec J_{NO_2} le taux de photolyse de NO_2 en s^{-1} .

La réaction **R1** produit à la fois l'espèce $O(^3P)$ permettant la formation de l'ozone et celle responsable de sa destruction (NO). La principale source d'ozone dans l'atmosphère est due à la réaction de type Troe entre l'espèce chimique $O(^3P)$ et le dioxygène en présence d'une molécule M (O_2 ou N_2):



Une fois formé, l'ozone est rapidement consommé lors de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote, régénérant du dioxyde d'azote :



Le taux de réaction de l'atome d'oxygène ($O(^3P)$) s'exprime par :

$$\frac{d[O(^3P)]}{dt} = J_{NO_2}[NO_2] - k_1[O(^3P)][O_2][M] \quad (4.5)$$

La forte réactivité de cette espèce fait que sa production par la réaction **R1** se fait à la même vitesse que sa destruction par la réaction **R2** (*Seinfeld and Pandis, 1998*). En supposant alors que la concentration de l'oxygène $O(^3P)$ est quasi-stationnaire c'est à dire que $\frac{d[O(^3P)]}{dt} = 0$, la relation suivante est obtenue :

$$J_{NO_2}[NO_2] = k_1[O(^3P)][O_2][M] \quad \text{soit} \quad [O(^3P)] = \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_1[O_2][M]} \quad (4.6)$$

En l'absence de composés organiques volatils et de radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$), un équilibre s'établit en une centaine de secondes (*Ridley et al., 1992*) entre ces trois réactions. Le NO_2 est alors formé par la réaction **R3** à la vitesse où il est détruit par sa réaction de photolyse **R1** ce qui aboutit à un bilan nul pour l'ozone. L'état d'équilibre photostationnaire pour O_3 est ainsi donné par:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O(^3P)][O_2][M] - k_2[O_3][NO] = 0 \quad (4.7)$$

La combinaison des équations (4.6) et (4.7) amène alors à :

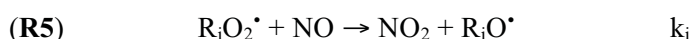
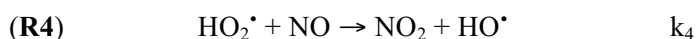
$$J_{NO_2}[NO_2] = k_2[O_3][NO] \quad \text{soit} \quad \frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{k_2[O_3]}{J_{NO_2}} \quad (4.8)$$

où J_{NO_2} représente le taux de photolyse de NO_2 en s^{-1} et k_2 la constante de réaction, dépendante en température, entre NO et O_3 en $cm^3 s^{-1}$.

Le rapport de la concentration en NO_2 sur la concentration en NO donné par l'équation précédente, établi à partir de l'analyse de l'état d'équilibre des réactions **R1** à **R3**, correspond au rapport à l'équilibre photo-stationnaire déterminé par *Leighton (1961)*.

Ce cycle peut être perturbé si des réactions supplémentaires interviennent ou si un changement brutal des conditions apparaît, comme par exemple des émissions locales marquées de NO ou une variation brutale du flux actinique entraînant une modification du taux de photolyse de NO_2 . L'ozone et les NO_x ne seront alors plus à l'équilibre photo-stationnaire.

Si le NO est rapidement transformé de manière à ne plus consommer d' O_3 et que du NO_2 est régénéré entraînant la formation d' $O(^3P)$, l'ozone est alors produit et peut s'accumuler dans l'atmosphère. Cette perturbation peut se produire lorsque le système chimique contient des COV en présence de HO_x , notamment le radical hydroxyle $HO^\bullet$. Ce dernier oxyde les COV entraînant la formation de radicaux alkyles ($R^\bullet$) qui réagissent avec l'oxygène (O_2) pour produire des radicaux hydroperoxydes ($HO_2^\bullet$) et peroxydes ($R_iO_2^\bullet$) qui contribuent à la conversion de NO en NO_2 .



Dans le cas d'un régime saturé en NO_x , caractérisé par des concentrations supérieures à quelques ppb typiques d'un milieu urbain, les radicaux $HO^\bullet$ sont éliminés de manière efficace lors de leur réaction avec NO_2 pour former de l'acide nitrique (HNO_3), ils sont donc disponibles en moindre quantité pour oxyder les COV. Dans de telles conditions, l'état photo-stationnaire entre O_3 et NO_x est vérifié. En revanche, pour un régime limité en NO_x tel qu'en milieu rural, les radicaux $HO^\bullet$ évoluent majoritairement vers la formation de radicaux peroxydes. Les réactions d'oxydation de NO en NO_2 par ces radicaux (**R4** et **R5**) entrent en compétition avec la réaction d'oxydation par O_3 (**R3**). Lors de la

conversion de NO en NO₂ par ces réactions (**R4** et **R5**), O₃ n'est pas détruit et, successivement à sa production, le NO₂ est photolysé ce qui aboutit à une production photochimique d'ozone. L'équilibre photostationnaire est ainsi perturbé.

La suite de cette étude est consacrée à la comparaison des niveaux et des évolutions temporelles d'O₃ observés au puy de Dôme et simulés par le modèle WRF-Chem.

b) Concentrations en ozone

L'étude des niveaux de concentration en ozone mesurés pour chaque situation met clairement en avant une variabilité saisonnière de ce composé : la concentration moyenne mesurée en été ($63,6 \pm 6,7$ ppbv) est environ 1,5 fois supérieure à celles rapportées pour la situation automnale (Tableau 12 et Tableau 13). Dans leur étude visant à déterminer l'influence de l'altitude sur les concentrations en ozone, *Chevalier et al. (2007)* ont analysés plusieurs bases de données issues de mesures réalisées entre 2001 et 2004 sur des sites européens de moyenne et haute altitudes situés en milieux ruraux ou montagneux. Les auteurs montrent que les niveaux d'ozone sont d'autant plus importants que l'altitude du site est élevée. Ils rapportent également que, pour chaque année, les rapports de mélange en O₃ disposent de valeurs minimales durant l'automne et l'hiver, s'échelonnant de 10 à 45 ppb entre la station la plus basse (115 m) et la plus élevée (3580 m) et maximales durant le printemps et l'été (entre 30 et 70 ppb). D'après cette étude réalisée sur 4 années consécutives, les concentrations en O₃ au puy de Dôme sont globalement, durant l'automne et l'hiver, comprises entre 30 et 40 ppb et au-dessus de 50 ppb durant l'été. Concernant les résultats de simulation, ils laissent apparaître les mêmes tendances : les niveaux d'ozone sont plus marqués durant l'été ($56,1 \pm 1,4$ ppbv) par rapport à l'automne ($42,8 \pm 6,7$ ppbv).

L'analyse des indicateurs statistiques des comparaisons modèle/mesures de la concentration en O₃ (Tableau 12 et Tableau 13) montre que la situation d'automne 2008 est la mieux représentée par le modèle ($r = 0,56$). Pour ce cas, un biais de 3,4 ppbv est relevé, attestant d'une surestimation des niveaux de concentrations en O₃ par le modèle. Pour la situation d'été 2010, la corrélation entre les mesures et les résultats de simulation est plus faible ($r = 0,43$), les valeurs simulées mettent en avant une sous-estimation (biais négatif) et la forte valeur de la RMSE signifie la présence de plus larges erreurs en moyenne. Excepté sur les toutes premières heures de la période étudiée, les niveaux de concentrations simulés par le modèle sont clairement en deçà de ceux observés. Ils n'excèdent jamais 60 ppbv alors que certaines mesures sont de l'ordre de 75 ppbv.

La Figure 51 montre les évolutions temporelles simulées et observées de la concentration en ozone pour les situations d'automne 2008 (a) et été 2010 (b).

Concernant la situation automnale de 2008, à l'exception de la journée du 16/09/2008 et de l'après-midi du 18/09/2008 où de fortes différences apparaissent entre les variations de O₃ simulées et observées, les tendances observées sont globalement bien reproduites par le modèle. Pour la situation d'été 2010, les concentrations en O₃ mesurées augmentent fortement tout au long de la période étudiée (de 50 à 70 ppbv). Les concentrations simulées affichent également une augmentation mais dans une moindre mesure (une dizaine de ppbv). Ainsi, malgré l'existence de quelques différences notables entre les résultats de simulation et les observations, les niveaux et les évolutions temporelles de O₃ sont assez bien reproduits par le modèle.

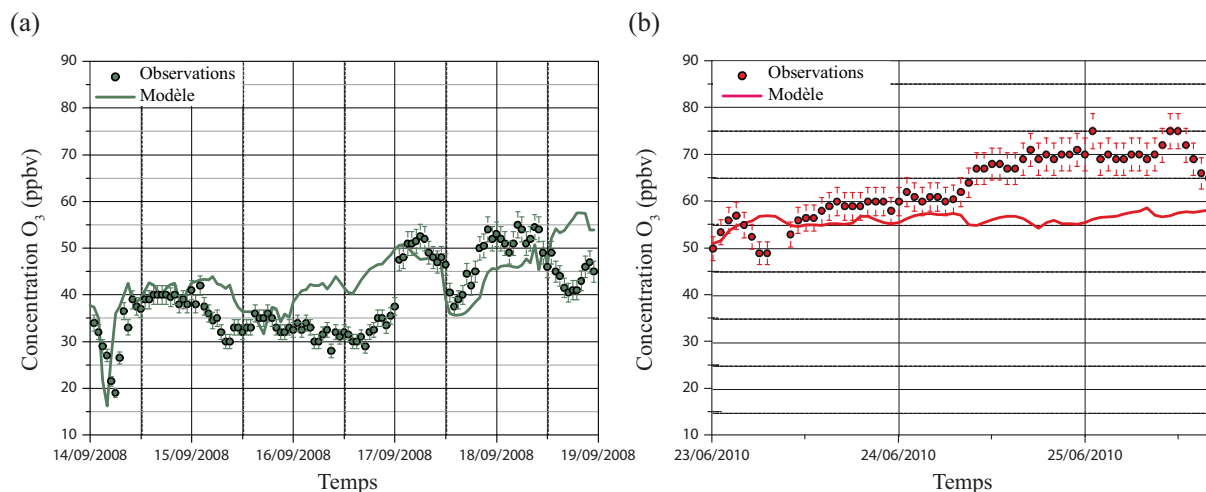


Figure 51 : Evolutions temporelles des concentrations en O₃ simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour les situations (a) d'automne 2008 et (b) d'été 2010.

c) Influence de l'orientation des vents sur l'ozone

De manière générale, la comparaison des évolutions temporelles des concentrations en O₃ observées et simulées sur la période automnale de 2008 (Figure 51a) fait ressortir des variations similaires à l'exception de la période comprise entre le 15/09/2008 18h00 et le 16/09/2008 9h où les observations décroissent de 8 ppbv alors que, dans le même temps, les résultats de simulation augmentent de 7,3 ppbv. Cette anti-corrélation entre les résultats de simulation et les mesures apparaît par ailleurs pour la majorité des espèces. La direction prise par les vents horizontaux, qui n'est peut-être pas correctement reproduite par le modèle, pourrait être une explication à cette constatation.

L'orientation et la vitesse des vents sont présentées sur la Figure 52 pour les journées du 16/09/2008 et du 17/09/2008. Concernant la journée du 16/09/2008, d'après le modèle, le puy de Dôme est majoritairement influencé par des vents provenant du secteur compris entre les directions Nord-Est et Est puisque ces derniers sont compris entre 45 et 90° dans plus de 90% du temps (Figure 52a). Par ailleurs, avec une intensité moyenne simulée de $7,8 \pm 0,8 \text{ m s}^{-1}$, ces vents disposent d'une vitesse modérée présentant de très faibles fluctuations. Quant aux mesures réalisées au puy de Dôme, elles présentent des orientations et intensités nettement différentes (Figure 52b). La très forte variabilité temporelle de l'orientation des vents ne permet pas de leur attribuer une origine préférentielle. Ceux-ci disposent par ailleurs d'une intensité plus faible car elle est en moyenne de $4 \pm 2,2 \text{ m s}^{-1}$.

Concernant la journée du 17/09/2008, les résultats de simulation montrent que la provenance des vents change progressivement au fur et à mesure de la journée (Figure 52c). Initialement, à minuit, ces derniers proviennent du Sud-Est (113,8°). A partir de cet instant, l'orientation prise par les vents au fil de la journée varie schématiquement sur la rose des vents dans le sens des aiguilles d'une montre. En effet, ils proviennent par la suite du Sud et finalement, en fin de journée, plutôt du Sud-Ouest (253° à 23h00). L'intensité moyenne des vents simulés sur cette journée est de $4 \pm 1,2 \text{ m s}^{-1}$ et ne présente pas de fluctuations importantes. L'évolution temporelle de l'orientation des vents mesurés au puy de Dôme présente un comportement très proche de celle simulée par le modèle (Figure 52d). A minuit, ils proviennent de l'Est (84,6°). De manière générale, ils se décalent progressivement tout au long de la journée. Un flux provenant du Sud est relevé en milieu de journée. Le changement d'orientation se poursuit jusqu'en fin de journée où le puy de Dôme est alors sous l'influence de vents du Sud-Ouest

(249° à 23h00). La vitesse des vents observée est quant à elle beaucoup plus fluctuante que celle simulée car elle varie entre 0,9 et 8,8 m s⁻¹.

Ainsi, des différences apparaissent le 16/09/2008 entre les résultats de simulations et les observations concernant l'évolution et les niveaux de concentration en O₃ mais aussi dans l'orientation prise par les vents. A l'opposé, le 17/09/2008, le modèle reproduit convenablement les tendances et les concentrations en O₃ ainsi que l'orientation des vents observées. L'orientation prise par les vents apparaît donc comme un facteur déterminant quant à la représentation des polluants par le modèle. Il apparaît nettement que l'existence de divergences entre l'orientation des vents simulée et observée se traduit par des écarts notables au niveau des concentrations des polluants gazeux.

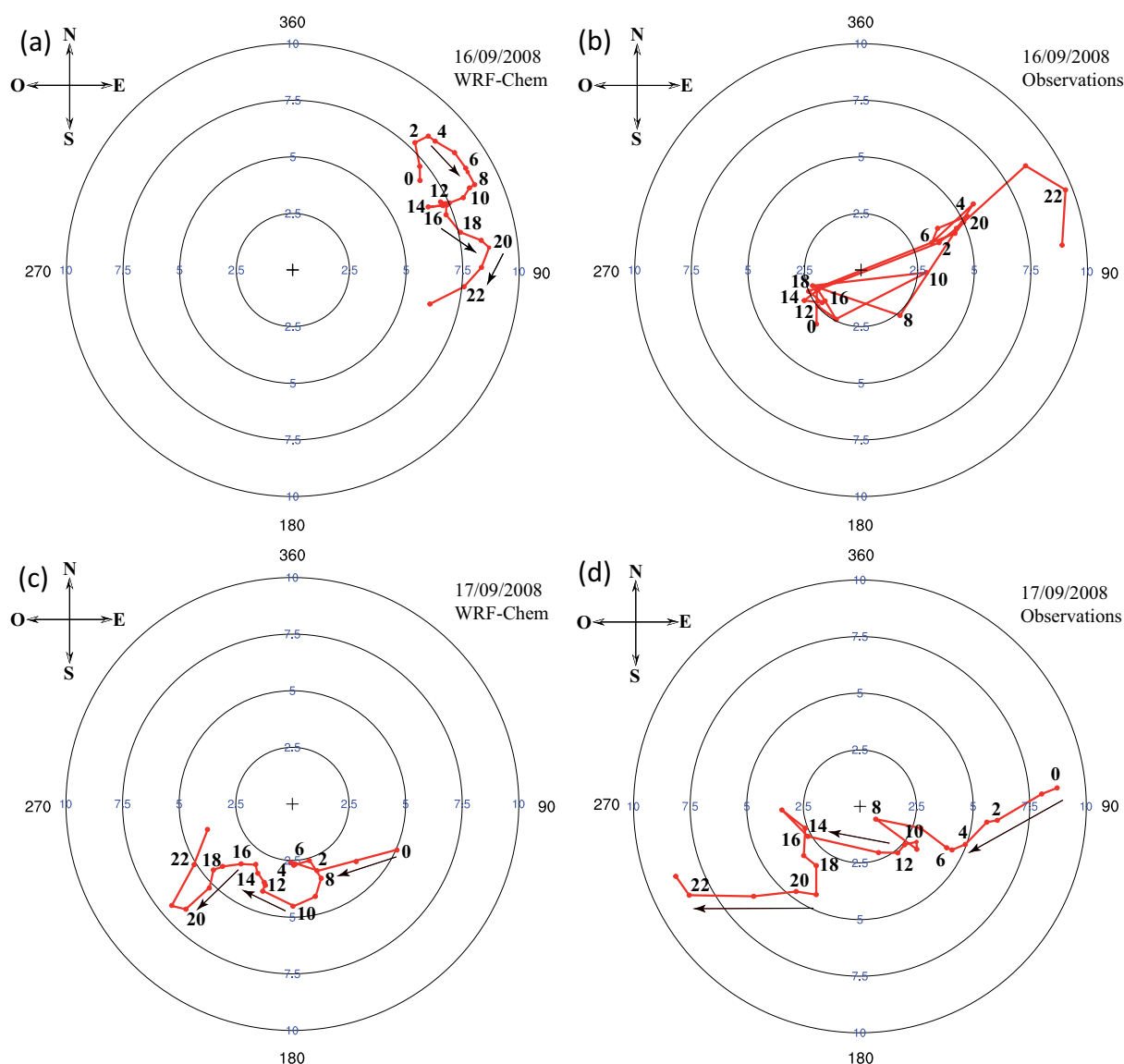


Figure 52 : Rose des vents représentant la direction et la vitesse des vents au pdD simulés par le modèle WRF-Chem (a,c) et observés à la station du pdD (b,d). Les résultats obtenus pour la journée du 16/09/2008 sont représentés sur la ligne supérieure et ceux pour la journée du 17/09/2008 sur la ligne inférieure. Points numérotés : heures de la journée ; chiffres bleus : vitesse du vent en m s⁻¹.

4.1.3 Le dioxyde de soufre

Dans cette étude, les mesures de SO₂ vont être comparées à celles simulées par le modèle WRF-Chem. Le SO₂ émis est transporté, réagit dans l'atmosphère et produit du H₂SO₄, précurseur des particules inorganiques sulfatées. La comparaison modèle/mesures va permettre d'évaluer la capacité du modèle à reproduire à la fois le transport et la réactivité de cette espèce chimique.

Quelle que soit la période considérée, les coefficients de corrélation entre les mesures et les résultats de simulation (Tableau 12 et Tableau 13, page 120) montrent les difficultés du modèle à reproduire les concentrations mesurées. Identiquement aux concentrations en O₃, les meilleurs scores sont obtenus pour le cas de 2008, situation pour laquelle le modèle a toutefois tendance à sous-estimer les concentrations (biais de -0,1 ppbv). Comme précédemment observé pour les concentrations en O₃, une évolution opposée entre les valeurs simulées et les mesures de SO₂ est constatée pour la période entre le 15/09/2008 18h00 et le 16/09/2008 9h (Figure 53a). Les valeurs de concentrations mesurées augmentent de 0,6 ppbv alors que celles simulées décroissent jusqu'à avoisiner la valeur nulle. Un écart entre le modèle et les mesures de 0,7 ppbv est obtenu le 16/09/2008 à 9h00. Ces différences semblent liées à l'orientation prises par les vents qui, comme présenté dans la section précédente, diffèrent sur cet intervalle de temps entre le modèle et les mesures. A partir du 17/09/2008, les évolutions observées et simulées sont de nouveau identiques.

Pour la situation d'été 2010, les résultats de simulation sont plus éloignés des observations (biais entre les mesures et le modèle = -0,3 ppbv). Dans ce cas, comme le montre la Figure 53b, le modèle ne parvient non seulement pas à atteindre les niveaux de concentration observés mais également à restituer les différentes tendances.

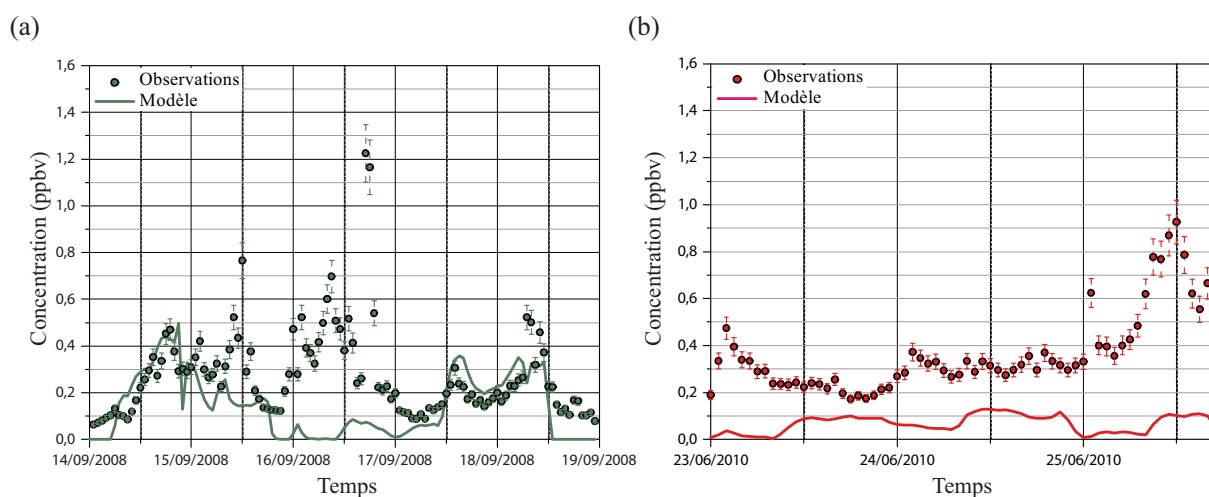


Figure 53 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en dioxyde de soufre observées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a) et été 2010 (b).

Cette comparaison modèle/mesures a finalement permis de mettre en évidence la sous-estimation systématique des niveaux de concentration en SO₂ par le modèle. Ces résultats sont différents des conclusions de l'étude menée par Tuccella et al. (2012) qui ont confrontés les sorties du modèle WRF-Chem aux mesures réalisées durant l'année 2007 pour différentes stations européennes représentatives de concentrations de fond. Les auteurs observent une surestimation des concentrations en SO₂ gazeux observées par le modèle et une sous-estimation du sulfate particulaire qu'ils attribuent à l'absence du

mécanisme d'oxydation en phase aqueuse de SO_2 par H_2O_2 et O_3 . Dans notre étude, il est d'autant plus difficile d'interpréter la sous-estimation du SO_2 par le modèle qu'il apparaît que les niveaux de sulfate particulaire simulé et observé sont similaires (§ 4.2.3). Ceci implique que les quantités de SO_2 nécessaires à la formation de ces particules sont présentes dans l'atmosphère mais également que les procédés d'oxydation conduisant à la production de sulfate particulaire sont bien représentés par le modèle WRF-Chem comme le précise *Chapman et al. (2009)*. Il semblerait donc que le SO_2 soit émis en quantités nécessaires pour assurer la formation d'espèces particulaires mais pas suffisantes pour maintenir leur niveau dans l'atmosphère. Il est par ailleurs possible que des émissions locales, qui ne peuvent être restituées par le modèle, contribuent à augmenter les teneurs en SO_2 mesurées au puy de Dôme.

4.1.4 Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est un traceur du transport des sources anthropiques. Les comparaisons modèle/mesures des concentrations en CO permettent donc d'évaluer les capacités du modèle à représenter le transport des espèces chimiques.

L'étude des concentrations en CO observées au puy de Dôme (Tableau 12 et Tableau 13, page 120) montre que ces dernières sont très proches durant les périodes d'été 2010 ($126,5 \pm 8,1$ ppbv) et d'automne 2008 ($117,9 \pm 15,7$ ppbv) qui, pour rappel, se situent respectivement en Juin et Septembre. Le même bilan apparaît dans les résultats de simulation où, en moyenne, les concentrations simulées pour l'été 2010 et l'automne 2008 sont respectivement de $138,9 \pm 4,6$ ppbv et $127,2 \pm 15,8$ ppbv. D'après les valeurs des biais, le modèle a tendance à surestimer les niveaux de concentrations en CO et les fortes valeurs de RMSE témoignent de larges erreurs en moyenne.

L'analyse de la variabilité saisonnière du CO dans plusieurs stations européennes (Donon, Hohenpeissenberg, Schauinsland, puy de Dôme, Pic du Midi, Zugspitze, Jungfraujoch) effectuée par *Chevalier et al. (2008)* via des mesures *in-situ* réalisées entre 2003 et 2005 va dans le sens de ces résultats. Les auteurs montrent que les concentrations en CO mesurées en Juin et Septembre sont peu contrastées. Par exemple, à Schauinsland (Allemagne, 1205 m a.s.l), ces concentrations sont d'environ 138 ppbv en Juin 2004 et 129 ppb en Septembre 2004. Les auteurs observent que les niveaux de CO sont nettement plus importants aux mois de Mars et d'Avril. Ils sont minimaux entre Juin et Septembre car le rayonnement solaire favorise la production de radicaux $\text{HO}^\bullet$ qui sont à l'origine de la destruction chimique du CO. L'étude menée par *Clerbaux et al. (2008)* via des mesures de CO issues d'un instrument satellitaire au cours de l'année 2005 montre des évolutions saisonnières similaires sur l'ensemble de l'hémisphère Nord. Par ailleurs, *Kumar et al. (2012)* qui ont comparé les sorties du modèle WRF-Chem configuré avec le mécanisme chimique gazeux RACM avec des mesures de polluants effectuées en Asie du Sud rapportent que les variations saisonnières de CO sont relativement bien représentées par le modèle.

La meilleure corrélation modèle/mesures est obtenue pour la situation d'automne 2008 où l'évolution temporelle des concentrations simulées par le modèle (Figure 54a) est similaire à celle mesurée à l'exception de l'intervalle compris entre le 15/09/2008 18h00 et le 16/09/2008 9h00 où, comme décrit précédemment pour O_3 et SO_2 , de fortes différences modèle/mesures, probablement causées par des phénomènes météorologiques locaux non représentés par le modèle, apparaissent : durant ce laps de temps, les concentrations en CO mesurées augmentent d'une vingtaine de ppbv tandis que celles

simulées décroissent d'une dizaine de ppbv. Concernant la situation d'été 2010 (Figure 54b), bien que les résultats de simulation fassent apparaître une surestimation par le modèle, ce dernier s'avère capable de restituer les tendances observées.

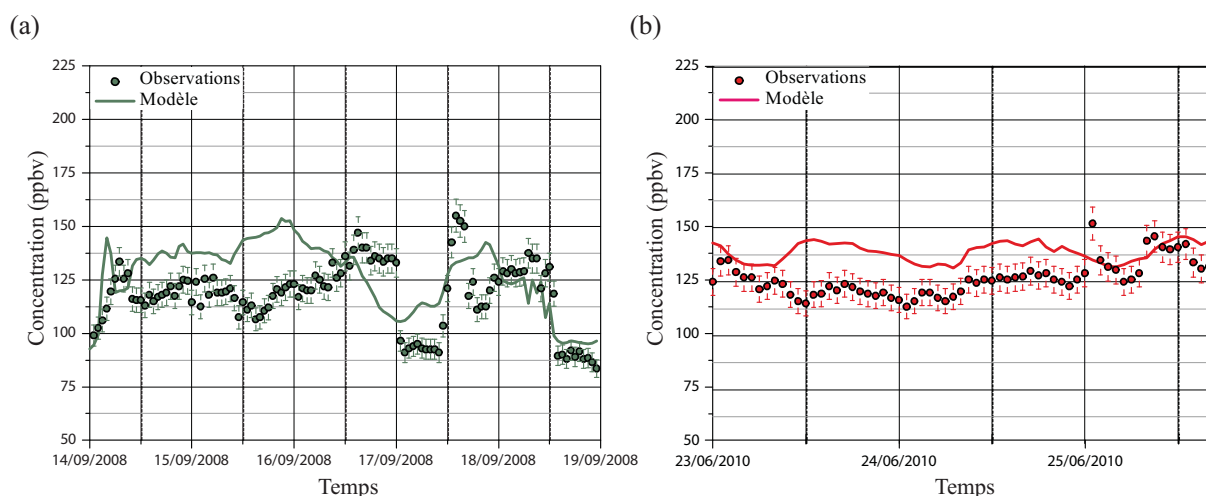


Figure 54 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en monoxyde de carbone observées au puy de Dôme et simulée par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a) et été 2010 (b).

Cette étude a permis de mettre en évidence que le modèle restituait globalement bien les niveaux de concentration en CO. Ceci implique que le transport des polluants est correctement simulé par le modèle.

4.1.5 Les composés organiques volatils

Les composés organiques volatils (COV) émis dans l'atmosphère sont des précurseurs à la formation d'aérosols organiques secondaires. Leur oxydation conduit à la formation de produits d'oxydation ayant une pression de vapeur saturante plus élevée que les composés parents en raison de l'ajout sur les molécules de divers groupements fonctionnels favorisant leur transfert vers la phase particulaire (§ 1.2.2b). Les COV peuvent se décliner en deux catégories suivant leurs sources qui peuvent être d'origine biogénique (COVB) ou anthropique (COVA). Les aérosols organiques secondaires biogéniques (AOSB) et anthropiques (AOSA) correspondent alors aux espèces organiques particulières formées à partir de chacune de ces catégories de COV.

Comme nous l'avons vu dans la section 3.2, les contrastes les plus marqués concernant les aérosols organiques sont observés par *Freney et al. (2011)* entre l'hiver 2009 et l'été 2010 avec des concentrations respectivement de $1,24 \mu\text{g m}^{-3}$ et $15,59 \mu\text{g m}^{-3}$. Parmi les précurseurs de ces aérosols organiques, les COVB sont nettement plus émis durant l'été que durant les autres saisons (§ 1.2.1a). A l'inverse, les émissions de COVA sont plus fortes durant l'hiver (§ 1.2.1b). Afin d'évaluer l'impact de ces deux catégories de précurseurs sur la formation des AOS, il est nécessaire de considérer l'ensemble des situations (automne 2008, hiver 2009 et été 2010).

A la station du puy de Dôme, un échantillonnage sur des cartouches d'adsorbants, utilisant un module d'échantillonnage élaboré par TERA Environnement - un SASS (Smart Automatic Sampling System) est réalisé depuis l'année 2010. Les composés gazeux sont prélevés à environ 10 m au-dessus du

niveau du sol, en utilisant une ligne en téflon, puis piégés dans une cartouche d'adsorbants solides composée d'un mélange de Tenax TA 60-80 (250 mg) et de carbosieve SIII (150 mg) à 100 mL min^{-1} pendant 4 heures. Ce type de cartouches permet d'échantillonner des composés aromatiques de la gamme C4-C14, des n-alcanes, des monoterpènes, de l'isoprène et des composés halogénés à une vitesse de 100 mL min^{-1} . L'analyse des cartouches est réalisée *via* un système de désorption thermique couplé à un chromatographe en phase gazeuse lui-même couplé à un spectromètre de masse (GC-MS, Perkin Elmer). La cartouche est désorbée à 270°C pendant 25 min à un débit de 40 mL min^{-1} et reconcentrée sur un second piège à -10°C contenant un mélange de Tenax TA et Carbosieve SIII. Le piège est ensuite rapidement chauffé à 300°C et les composés cibles sont injectés dans le GC où une colonne capillaire (Elite-5MS; 5% phényl – 95% PDMS) assure la séparation des composés. Le profil de température de la GC est augmenté (35°C pendant 5 minutes, chauffage à 8°C min^{-1} jusqu'à 250°C , maintenu 2 min). Les paramètres chromatographiques ont été optimisés pour identifier environ 80 composés. La spectrométrie de masse est effectuée dans un Total Ion Current (TIC) entre 35 à 350 m/z uma (unité de masse atomique).

Dans la section suivante, les précurseurs gazeux biogéniques des AOS seront tout d'abord étudiés à travers une analyse des variations saisonnières des concentrations en isoprène qui constitue l'espèce gazeuse d'origine biogénique la plus abondamment émise dans l'atmosphère (§ 1.2.1a). Ensuite, les résultats de simulation seront comparés aux mesures de COV biogéniques et anthropiques réalisées à la station du puy de Dôme afin d'évaluer la capacité du modèle WRF-Chem à restituer les concentrations en COV observées.

a) Composés organiques volatils biogéniques (COVB)

Variations saisonnières

Les émissions de précurseurs gazeux biogéniques à la formation des AOS sont calculées au sein du modèle WRF-Chem par l'intermédiaire du modèle MEGAN (§ 2.2.2). Ce modèle détermine les taux d'émission de 138 espèces chimiques. Le calcul des taux d'émission est sensible à divers paramètres incluant l'indice de surface foliaire, la température et le rayonnement solaire dont l'analyse des variations saisonnières est réalisée dans la section 0.

Comme mentionné précédemment (§ 1.2.1a), les émissions de COV d'origine biogénique (COVB) représentent la fraction prédominante des émissions de COV (90%, *Guenther et al., 1995*). Parmi eux, le composé émis en plus grande quantité est l'isoprène. Les concentrations moyennes d'isoprène en surface sur 5 jours de simulation pour les situations d'automne 2008, hiver 2009 et été 2010 sont présentées sur la Figure 55. Ces concentrations, variant entre 0 et 1 ppbv, sont largement plus élevées sur l'ensemble du domaine en été. Elles sont plus faibles à l'automne et globalement nulles en hiver. Les concentrations plus intenses qui apparaissent durant l'automne et l'été sont fortement corrélées à la couverture végétale des sols. Par exemple, durant l'été 2010, il apparaît clairement que les concentrations les plus élevées (entre 0,6 et 1 ppbv) se situent au niveau du Massif Central, des Landes et des Pyrénées présentant de forts indices de surface foliaire (Figure 28c, p75). À l'automne, les concentrations en isoprène sont globalement inférieures à 0,6 ppbv. Les concentrations les plus élevées correspondent également aux zones caractérisées par de forts indices de surface foliaire (Figure 28a, p75). En hiver, les concentrations sont quasiment nulles. La température de l'air et le rayonnement solaire sont également des facteurs responsables de cette variabilité saisonnière. Durant l'été, l'intensité lumineuse et les températures élevées favorisent les émissions de COV par la

végétation plus abondante par rapport aux autres saisons. A l'automne, la chute des feuilles, l'abaissement de l'intensité solaire et des températures entraînent une réduction des émissions. En hiver, les concentrations en isoprène sont quasiment nulles car les arbres ont perdu leurs feuilles et également car les températures et l'intensité lumineuse sont nettement inférieures aux autres saisons ce qui freine considérablement les émissions de COV.

Les concentrations en COV biogéniques sont donc fortement dépendantes des saisons; ces variations vont avoir un impact sur la part biogénique des aérosols organiques (§ 4.2.2).

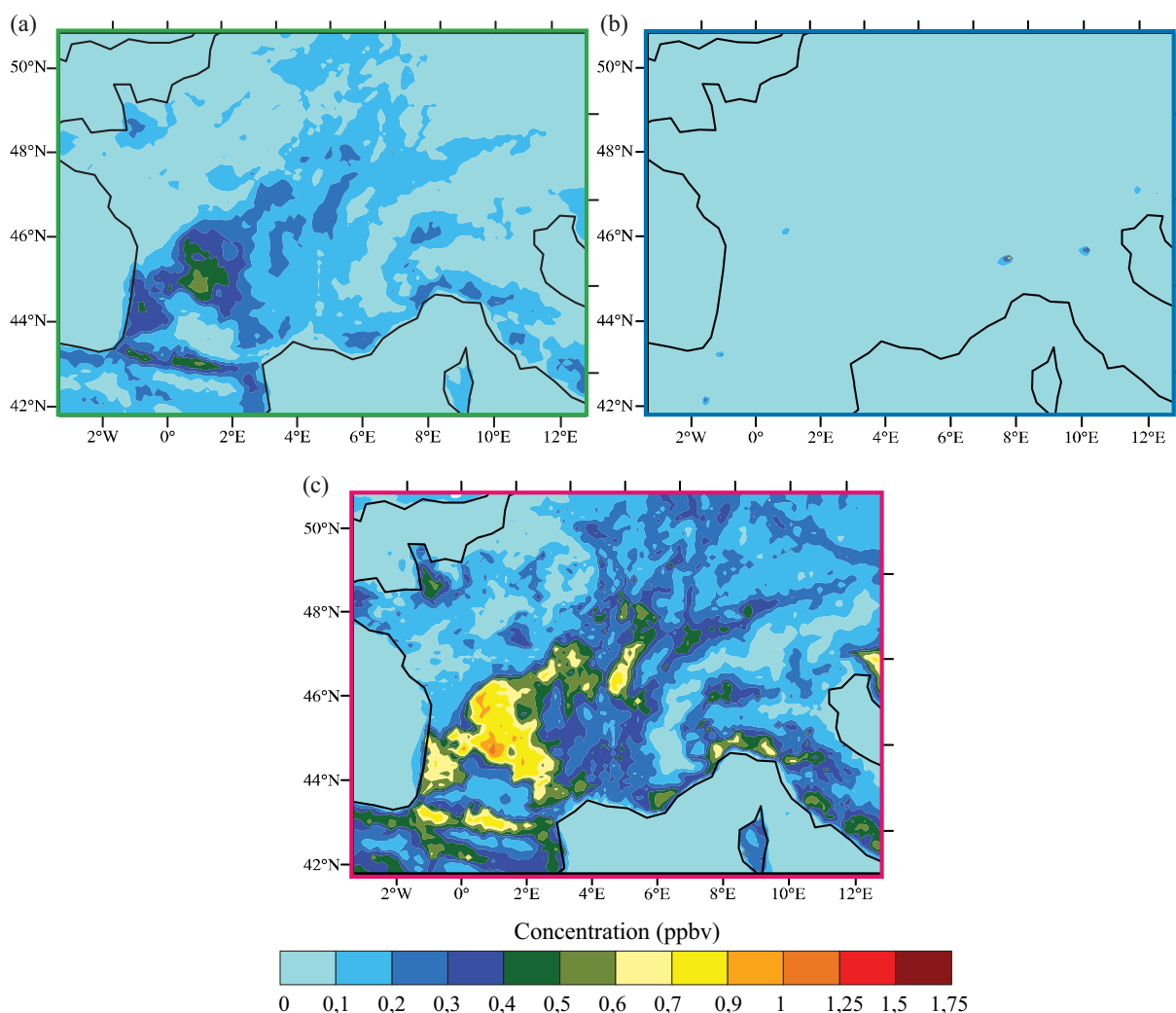


Figure 55 : Concentrations moyennes (en ppbv) d'isoprène sur 5 jours simulées par le modèle WRF-Chem pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).

Comparaisons aux mesures réalisées au puy de Dôme

A la station du puy de Dôme, des mesures de composés organiques volatils d'origine biogénique sont effectuées depuis 2010. Ces mesures permettent d'évaluer si les niveaux de concentrations en précurseurs gazeux biogéniques des AOS simulés par le modèle sont corrects. Ces dernières n'étant disponibles que depuis l'année 2010, les comparaisons modèle/mesures ont pu être effectuées uniquement pour la période située en Juin 2010.

Le Tableau 15 présente les différents COVB dont les concentrations sont mesurées à la station du puy de Dôme ainsi que les espèces du mécanisme chimique en phase gaz RACM correspondantes. Ces espèces ne sont pas représentées individuellement dans le modèle puisque, dans certains cas, plusieurs espèces mesurées correspondent à une unique espèce simulée comme par exemple l' α -pinène et le β -pinène qui sont tous deux inclus dans l'espèce API. Par ailleurs, le nombre limité de COV mesuré ne permet pas toujours de représenter les espèces modélisées dans leur totalité étant donné que ces dernières incluent de nombreux autres constituants. Toutefois, en se basant sur ces espèces une première évaluation de la capacité du modèle à simuler les précurseurs gazeux biogéniques des AOS peut être réalisée.

Espèces mesurées	Espèces WRF
α -pinène	API
β -pinène	
limonène	LIM

Tableau 15 : COV d'origine biogénique mesurés à la station du puy de Dôme et espèces du mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem correspondantes.

Les mesures de COV effectuées au puy de Dôme incluent trois espèces gazeuses d'origine biogénique : l' α -pinène, le β -pinène et le limonène. Ces espèces appartiennent à la famille des monoterpènes qui sont à l'origine de 10 à 50% des émissions de COV biogéniques par la végétation (*Guenther et al., 2000*). Elles sont abondantes dans l'atmosphère, *Guenther et al. (1995)* estiment leur émissions globales à hauteur de 50 TgC an⁻¹, 33 TgC an⁻¹ et 33 TgC an⁻¹, respectivement pour l' α -pinène, le β -pinène et le limonène. Leur oxydation par les radicaux hydroxyles, nitrates et l'ozone peut conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires (*Chen and Griffin, 2005*). Leur rendement en AOS est variable suivant les concentrations initiales en précurseurs et en NO_x, le type d'agent oxydant, la température, l'humidité relative, le rayonnement (*Lee et al., 2006*). Typiquement le rendement en AOS de ces espèces gazeuses se situe en dessous de 20% mais peut atteindre 60% en cas de fortes concentrations (*Lane et al., 2008b*).

Les mesures de COV effectuées au puy de Dôme permettent donc d'accéder aux concentrations de deux types de COVB représentés dans le modèle et impliqués dans la formation des AOS : API (pinènes et terpènes cycliques incluant une double liaison) et LIM (limonène, diènes et terpènes cycliques).

L'évolution temporelle des concentrations en précurseurs gazeux biogéniques mesurées et simulées est présentée sur la Figure 56. Les résultats de simulation font apparaître un cycle diurne très marqué avec des maxima atteints dans l'après midi et des concentrations quasiment nulles durant la nuit. Quant aux observations, bien que l'intervalle de temps entre les mesures rende plus difficile l'analyse de leur évolution temporelle, des niveaux plus importants sont également observés durant la journée. Ce phénomène est dû au fait que les émissions de COV par les végétaux a lieu en présence de lumière. Sur l'ensemble de la situation étudiée, les concentrations moyennes en API mesurée et simulée sont proches puisqu'elles sont respectivement de $4,20 \cdot 10^{-2}$ ppbv et $3,81 \cdot 10^{-2}$ ppbv. Il en est de même concernant les concentrations moyennes en LIM (mesures : $2,12 \cdot 10^{-3}$ ppbv, modèle : $0,69 \cdot 10^{-3}$ ppbv)

qui sont par ailleurs plus faibles que celles en API tant dans les observations que dans les résultats de simulation.

Les niveaux de concentration en précurseurs gazeux simulés sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés. Le modèle reproduit donc de manière convenable, pour cette situation, les précurseurs gazeux biogéniques des AOS. Dans la suite, nous allons évaluer la capacité du modèle à restituer les niveaux de concentrations en COV anthropique (COVA) mesurés au puy de Dôme.

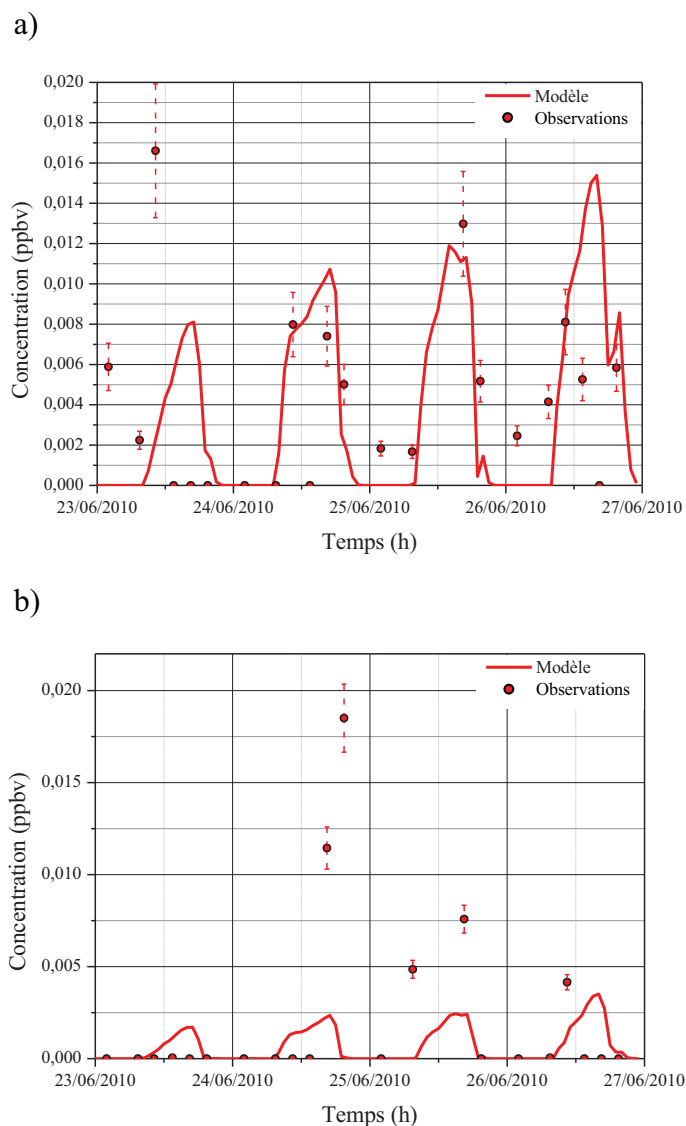


Figure 56 : Evolution temporelle des concentrations (en ppbv) en précurseurs gazeux biogéniques : API (a) et LIM (b) mesurées et simulées par le modèle WRF-Chem pour la situation d'été 2010.

b) Composés organiques volatils anthropiques (COVA)

Des mesures de COV d'origine anthropique sont également réalisées à la station du puy de Dôme depuis 2010. Comme pour les COVB, plusieurs espèces mesurées peuvent correspondre à une unique espèce modélisée. Les différents COVA mesurés à la station du puy de Dôme et les espèces du mécanisme chimique RACM correspondantes sont présentées dans le Tableau 16. Les mesures effectuées au puy de Dôme renseignent sur les concentrations de trois catégories de COVA : HC8

(alcane dont la réactivité avec HO^{*} est supérieure à $6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$), TOL (toluène et espèces aromatiques moins réactives) et XYL (xylène et espèces aromatiques plus réactives) qui sont toutes directement impliquées dans la formation des aérosols organiques secondaires anthropiques (§ 2.5.2).

Espèces mesurées	Espèces WRF
n-octane	HC8
n-nonane	
benzène	TOL
toluène	
éthylbenzène	
m- & p-xylènes	XYL
o-xylène	
4-éthyltoluène	
2 & 3-éthyltoluène	
1,2,4-triméthylbenzène	
1,2,3-triméthylbenzène	
1,3,5-triméthylbenzène	

Tableau 16 : COV d'origine anthropique mesurés à la station du puy de Dôme et espèces du mécanisme chimique RACM du modèle WRF-Chem correspondantes.

L'évolution temporelle des concentrations en précurseurs gazeux anthropiques mesurées et simulées est présentée sur la Figure 57. La ligne rouge correspond aux concentrations simulées par le modèle. Les niveaux de précurseurs gazeux d'origine anthropique simulés sont nettement inférieurs à ceux observés à la station du puy de Dôme. Les concentrations moyennes simulées sur l'ensemble de la période étudiée sont de 0,01 ppbv (HC8), 0,03 ppbv (TOL) et 0,004 ppbv (XYL) tandis que celles observées sont de 1,69 ppbv (HC8), 0,31 ppbv (TOL) et 0,04 ppbv (XYL).

Les composés étudiés étant des polluants primaires, émis directement dans l'atmosphère, la sous-estimation de leur concentration par le modèle peut être liée aux sources d'émission qui sont mal représentées dans le modèle. Les taux d'émission des espèces anthropiques ($\text{mole km}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) constituent des paramètres d'entrée du modèle WRF-Chem et sont définis dans l'inventaire d'émission MACCity. La procédure d'agrégation mise en œuvre pour regrouper les espèces chimiques émises dans les espèces du mécanisme chimique en phase gazeuse repose sur de nombreuses hypothèses (§ 2.2.1) qui constituent des sources d'erreur. Pour chaque espèce gazeuse (HC8, TOL, XYL), plusieurs tests de sensibilité ont été effectués pour retrouver les ordres de grandeur des concentrations observées. Ces tests ont consisté à modifier les taux d'émission directement dans l'inventaire, entraînant ainsi une augmentation des émissions sur l'ensemble du domaine. Ensuite, pour chaque test, une simulation avec le modèle WRF-Chem a été réalisée. L'analyse des résultats de simulation et la confrontation des concentrations en précurseurs gazeux d'origine anthropique simulés et mesurés ont permis de recalculer, pour chaque espèce, les concentrations simulées au plus près des observations (des facteurs correctifs de 50, 10 et 10 ont été appliqués aux émissions respectivement de HC8, TOL et XYL).

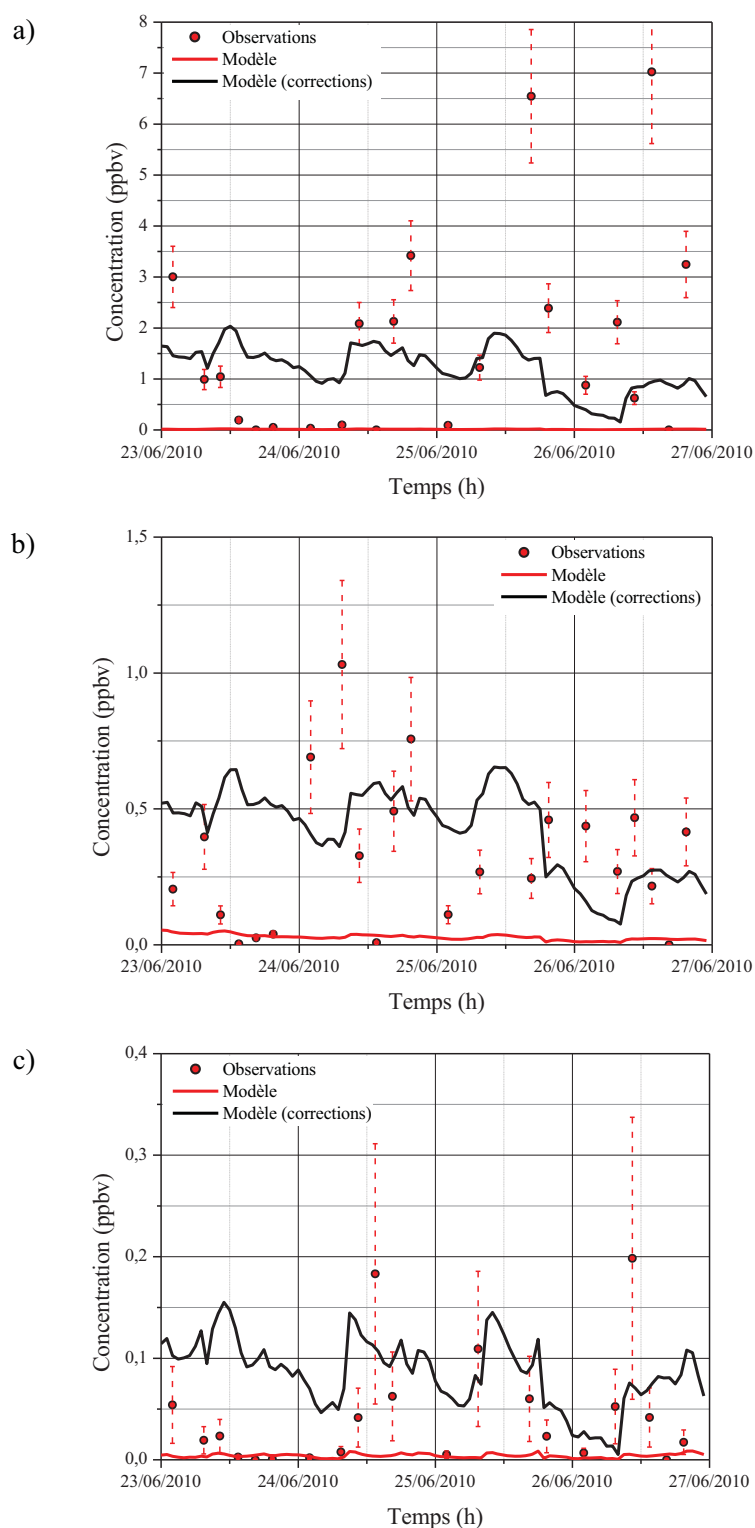


Figure 57 : Evolution temporelle des concentrations en précurseurs gazeux anthropiques: HC8 (a), TOL (b) et XYL (c) mesurées et simulées par le modèle WRF-Chem pour la situation d'été 2010. La courbe rouge correspond à la simulation de référence et la courbe violette à la simulation où les taux d'émission des espèces gazeuses ont été augmentés par 50 (HC8), 10 (TOL) et 10 (XYL).

Les concentrations en COVA simulées par le modèle suite aux modifications des émissions anthropiques sont présentées sur la Figure 57 par la ligne noire. Suite à la correction des taux d'émission de HC8 par un facteur 50 (Figure 57a), la concentration en HC8 simulée par le modèle a considérablement augmenté. L'écart entre les observations et les résultats de simulation qui était initialement de 1,68 ppbv n'est plus que de 0,49 ppbv. Concernant le composé gazeux TOL (Figure 57b) dont les taux d'émission ont été corrigés par un facteur 10, sa concentration moyenne est environ 20 fois supérieure à sa valeur initiale. Le niveau de concentration en TOL simulé par le modèle (0,42 ppbv) est désormais du même ordre de grandeur que celui observé (0,31 ppbv). Il en est de même pour l'espèce XYL pour laquelle la modification des émissions (facteur correctif 10) a abouti à une forte augmentation des concentrations (de 0,004 ppbv à 0,08 ppbv). Pour cette espèce, les concentrations simulées et observées, qui étaient espacées d'un ordre de grandeur, sont désormais proches (modèle : 0,08 ppbv, observations : 0,04 ppbv).

Les mesures de COV réalisées à la station du puy de Dôme ont donc permis de mettre en avant les difficultés du modèle à restituer les concentrations en précurseurs gazeux d'origine anthropique. En se basant sur les observations, les taux d'émission de ces espèces gazeuses dans le modèle ont pu être corrigés. Ces corrections ont abouti à une augmentation des niveaux de concentration simulés par le modèle qui sont désormais plus proches de ceux mesurés à la station du puy de Dôme.

4.2 LES PARTICULES D'AÉROSOL

Les particules d'aérosol disposent de tailles et de compositions chimiques très variées en raison de la diversité de leurs sources ainsi que de leurs mécanismes physique et chimique de formation et de transformation. Comme nous l'avons vu dans la section 2.5.1, dans le module d'aérosols MADE les particules d'aérosol sont réparties suivant leur diamètre dans des différents modes : les modes Aitken et accumulation où se situent globalement l'ensemble des particules de diamètres inférieurs au micromètre (particules fines) et le mode grossier où se trouvent les particules de diamètres supérieurs au micromètre (particules grossières). Dans chacun de ces modes, la composition chimique des aérosols est variable : les particules fines sont composées de sulfate, nitrate, ammonium, carbone suie et de composés organiques tandis que les particules primaires d'origine anthropique (issues de la combustion du charbon, la fabrication du ciment, la métallurgie et l'incinération des déchets), les sels de mer et les poussières désertiques constituent le mode grossier.

Cette partie du document sera consacrée à l'étude de la variabilité de la composition chimique des particules d'aérosol mesurée au puy de Dôme et simulée par le modèle WRF-Chem. Dans un premier temps, les particules grossières seront étudiées afin de valider l'origine des masses d'air étudiées. Ensuite, nous nous intéresserons à la composante organique des particules fines en analysant sa répartition sur la France et ses pays frontaliers lors des différentes situations étudiées ainsi que ses caractéristiques (primaire/secondaire) dans différents milieux (urbain/rural). Cette seconde étude sera complétée par un exemple de l'impact d'un feu de biomasse sur la concentration des aérosols organiques. Finalement, les résultats de simulation seront confrontés aux mesures de la composition chimique des aérosols au puy de Dôme dans le but d'évaluer les sources et mécanismes de formation des AOS du modèle WRF-Chem.

4.2.1 Particules grossières et origine des masses d'air

Les particules présentes dans le mode grossier de la distribution en taille des aérosols sont émises directement dans l'atmosphère, elles sont donc représentatives des milieux où elles ont été générées : les particules primaires d'origine anthropique sont caractéristiques de milieux pollués puisqu'elles émanent principalement des activités industrielles, les sels de mer ont une origine marine et les poussières désertiques se retrouvent dans l'atmosphère par érosion éolienne. Une fois dans l'atmosphère, ces particules sont transportées. La présence de ces particules dans les masses d'air simulées au puy de Dôme va permettre d'identifier leur origine.

L'étude des rétro-trajectoires des masses d'air présentée dans la section 3.4.1 a permis d'avoir un premier aperçu de l'origine des masses d'air avant leur arrivée au sommet du puy de Dôme. Pour la situation d'automne 2008, plusieurs origines ont été identifiées suivant les journées considérées (« continentale » du 14 au 17 Septembre et « méditerranéenne » le 18 Septembre). Durant la situation d'hiver 2009, les masses d'air se sont avérées être majoritairement d'origines « marine » et « marine modifiée » et, pour la situation d'été 2010, d'origine « continentale » sur l'ensemble de la période. L'objectif de cette étude étant de déterminer l'origine des masses d'air par la composition chimique des particules grossières, des journées pour lesquelles les provenances des masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme étaient différentes sont choisies : « méditerranéenne », « marine modifiée » et « continentale ». Afin d'analyser une masse d'air dont l'origine était uniquement « méditerranéenne », la journée du 18 Septembre 2008 a été choisie puisque l'étude des rétro-trajectoires a montré qu'il s'agissait de la seule journée pour laquelle l'ensemble des masses d'air arrivant au puy de Dôme disposait de cette origine (Figure 36, p110). La journée du 3 Mars 2009 a été retenue en raison de l'origine « marine modifiée » des masses d'air (Figure 37, p111). Enfin, la période estivale étant caractérisée par des masses d'air uniquement d'origine « continentale », la journée du 25 Juin 2010 a été choisie puisque les trajectoires des masses d'air sur l'ensemble de cette journée étaient identiques (Figure 38, p112).

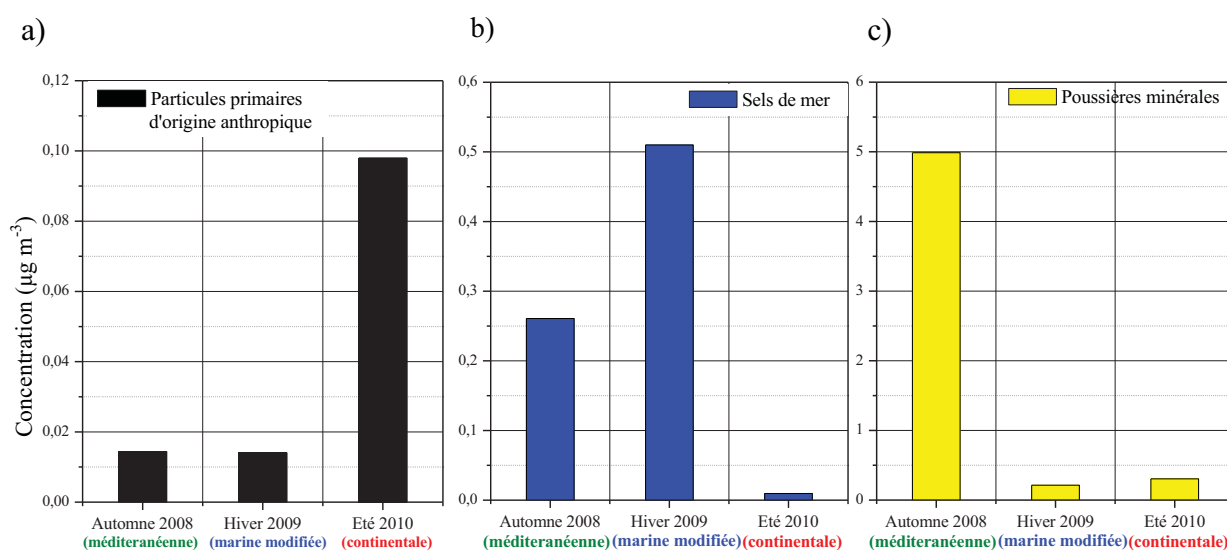


Figure 58 : Concentrations moyennes simulées d'aérosols primaires d'origine anthropique (a), de sels de mer (b) et de poussières minérales (c) pour les journées 18/09/2008 (automne), 03/03/2009 (hiver) et 25/06/2010 (été).

La Figure 58 représente les concentrations massiques moyennes en particules primaires d'origine anthropique (a), sels de mer (b) et poussières minérales (c) pour chacune des journées sélectionnées. Pour la journée d'été 2010 où une masse d'air d'origine « continentale » arrive au niveau du puy de Dôme, la concentration massique en particules d'origine anthropique ($0,097 \mu\text{g m}^{-3}$), bien que faible, s'avère 7 fois plus importante que pour les journées d'automne 2008 et hiver 2009. Durant les journées d'automne et d'hiver où respectivement des masses d'air d'origine « méditerranéenne » et « marine modifiée » arrivent au puy de Dôme, les concentrations en sels de mer ($0,26 \mu\text{g m}^{-3}$ dans le cas méditerranéen et $0,51 \mu\text{g m}^{-3}$ dans le cas marin) sont nettement supérieures au cas continental ($0,009 \mu\text{g m}^{-3}$). Quant aux concentrations en poussières désertiques, elles sont environ 20 fois supérieures lorsque la masse d'air est d'origine « méditerranéenne » en comparaison des deux autres cas.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par exemple par *Bourcier et al. (2012)* qui ont étudié l'influence de l'origine des masses d'air sur la composition chimique des aérosols échantillonnés au puy de Dôme durant une année (Avril 2006 – Avril 2007). Suite à une analyse des concentrations massiques en cations (sodium, ammonium, potassium, magnésium et calcium) et anions (chlorure, nitrate, sulfate, oxalate) pour des aérosols de différentes tailles, les auteurs rapportent que l'influence de l'origine des masses d'air est particulièrement visible sur les particules dont le diamètre est compris entre $1,02 \mu\text{m}$ et $10,42 \mu\text{m}$ c'est à dire sur les particules grossières. Comme dans nos résultats de simulation, les teneurs les plus importantes en sels de mer sont mesurées lorsque les masses d'air sont d'origines « marine » et « méditerranéenne ». Les concentrations issues de nos résultats de simulation sont par ailleurs similaires à celles mesurées dans le cadre de cette étude. En effet, en hiver, la teneur moyenne en sels de mer ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) mesurée pour des masses d'air d'origine « marine » est de $0,25 \pm 0,29 \mu\text{m m}^{-3}$. A l'automne, pour des masses d'air d'origine « méditerranéenne » cette dernière est de $0,21 \pm 0,29 \mu\text{m m}^{-3}$ et en été lorsque des masses d'air « continentales » sont échantillonnées, la concentration moyenne en sels de mer observée n'est que de $0,035 \pm 0,018 \mu\text{m m}^{-3}$. Par ailleurs, dans le cas d'une masse d'origine « méditerranéenne », les auteurs montrent qu'une large fraction de la masse d'aérosol est constituée d'espèces autres que celles identifiées. Cette fraction non identifiée de l'aérosol est principalement attribuée aux poussières minérales puisque dans le même temps de plus fortes concentrations en ions Ca^{2+} sont observées pour ces masses d'air.

Ainsi, suivant leurs trajectoires avant leur arrivée au puy de Dôme, les masses d'air se chargent en particules caractéristiques des zones traversées. Les concentrations des différentes espèces constitutives du mode grossier de la distribution des aérosols en sont représentatives. Les masses d'air d'origine « continentale » sont d'avantage chargées en particules primaires d'origine anthropique, celles d'origine « marine » disposent de quantités plus importantes de sels de mer tandis que celles d'origine « méditerranéenne » comportent non seulement des sels de mer en raison de leur passage au niveau de la mer Méditerranée mais également d'importantes teneurs en poussières désertiques probablement soulevées puis transportées par les vents au niveau du Sahara.

4.2.2 Les aérosols organiques sur la France

Les aérosols organiques présents dans la fraction fine des particules d'aérosol peuvent se décomposer en diverses composantes selon leur origine. Il est ainsi possible de distinguer la fraction primaire (AOP : aérosols organiques primaires) et la fraction secondaire résultant de la conversion de gaz en particules (AOS : aérosols organiques secondaires). Cette dernière catégorie d'aérosols est produite

suite à l'oxydation de divers précurseurs gazeux, les composés organiques volatils, qui se distinguent également par leur origine qui peut être anthropique ou biogénique. *Frenay et al. (2011)* ont observé une forte variabilité saisonnière des aérosols organiques au puy de Dôme avec des concentrations maximales en été et minimales durant l'hiver (§ 3.2). Dans cette partie, les variations saisonnières des concentrations en aérosols organiques sont étudiées sur une zone plus étendue : au niveau de la France et de ses pays frontaliers. Comme présenté dans les sections 2.2.1d) et 0, les COVA et COVB, précurseurs gazeux des AOS, disposent de variations saisonnières opposées. En effet, alors que les COVA sont émis en plus fortes quantités durant l'hiver, les COVB le sont au contraire en été. Cette étude a pour objectif d'identifier la contribution de ces différents précurseurs gazeux à la formation des AOS.

Les concentrations d'aérosols organiques moyennées sur 5 jours de simulation pour les 3 situations étudiées sont présentées sur la Figure 59. Il apparaît nettement que les concentrations les plus importantes sont obtenues pour la situation d'été 2010 (Figure 59c). Durant cette période, les concentrations en aérosols organiques ont globalement des valeurs supérieures à $2 \mu\text{g m}^{-3}$ sur les pays au Nord-Est de la France, sur la grande majorité du territoire français et au niveau de la Mer Méditerranée. La région parisienne et la côte méditerranéenne affichent quant à elles les concentrations les plus fortes, les valeurs maximales excédant $5 \mu\text{g m}^{-3}$ étant atteintes au niveau de Paris en raison de fortes émissions anthropiques. Les valeurs minimales des concentrations, inférieures à $1 \mu\text{g m}^{-3}$, se situent quant à elles le long de la chaîne alpine.

Les concentrations simulées durant les périodes automnale de 2008 (Figure 59a) et hivernale de 2009 (Figure 59b) sont systématiquement inférieures à $2 \mu\text{g m}^{-3}$ et donc nettement plus faibles que celles obtenues durant la période estivale de 2010. La variabilité saisonnière des aérosols organiques observée par *Frenay et al. (2011)* au puy de Dôme va dans le sens de ces résultats (§ 3.2). Ces différences semblent principalement dues aux aérosols organiques d'origine biogénique. La Figure 59 présente la concentration en aérosols organiques simulée pour la situation d'été 2010 lorsque le modèle ne considère pas les émissions biogéniques. En l'absence des précurseurs biogéniques, les concentrations en aérosols organiques estimées pour la situation d'été sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les situations d'automne et d'hiver. Les précurseurs biogéniques sont les principaux responsables de la variabilité saisonnière des concentrations en aérosols organiques.

La Figure 59 met non seulement en relief la variabilité saisonnière des aérosols organiques mais fait également ressortir des différences dans la répartition spatiale de ces derniers. Par exemple, aux abords de Paris, des concentrations plus élevées que sur le reste du domaine apparaissent systématiquement quelle que soit la saison considérée. Ces différences peuvent être dues aux émissions d'aérosols organiques primaires (AOP), plus importantes à proximité des sources d'émission ou liées aux concentrations en précurseurs gazeux, responsables de la formation d'aérosols organiques secondaires. Dans la section suivante, nous allons étudier l'évolution diurne des aérosols organiques dans trois sites caractérisés par des niveaux de pollution contrastés.

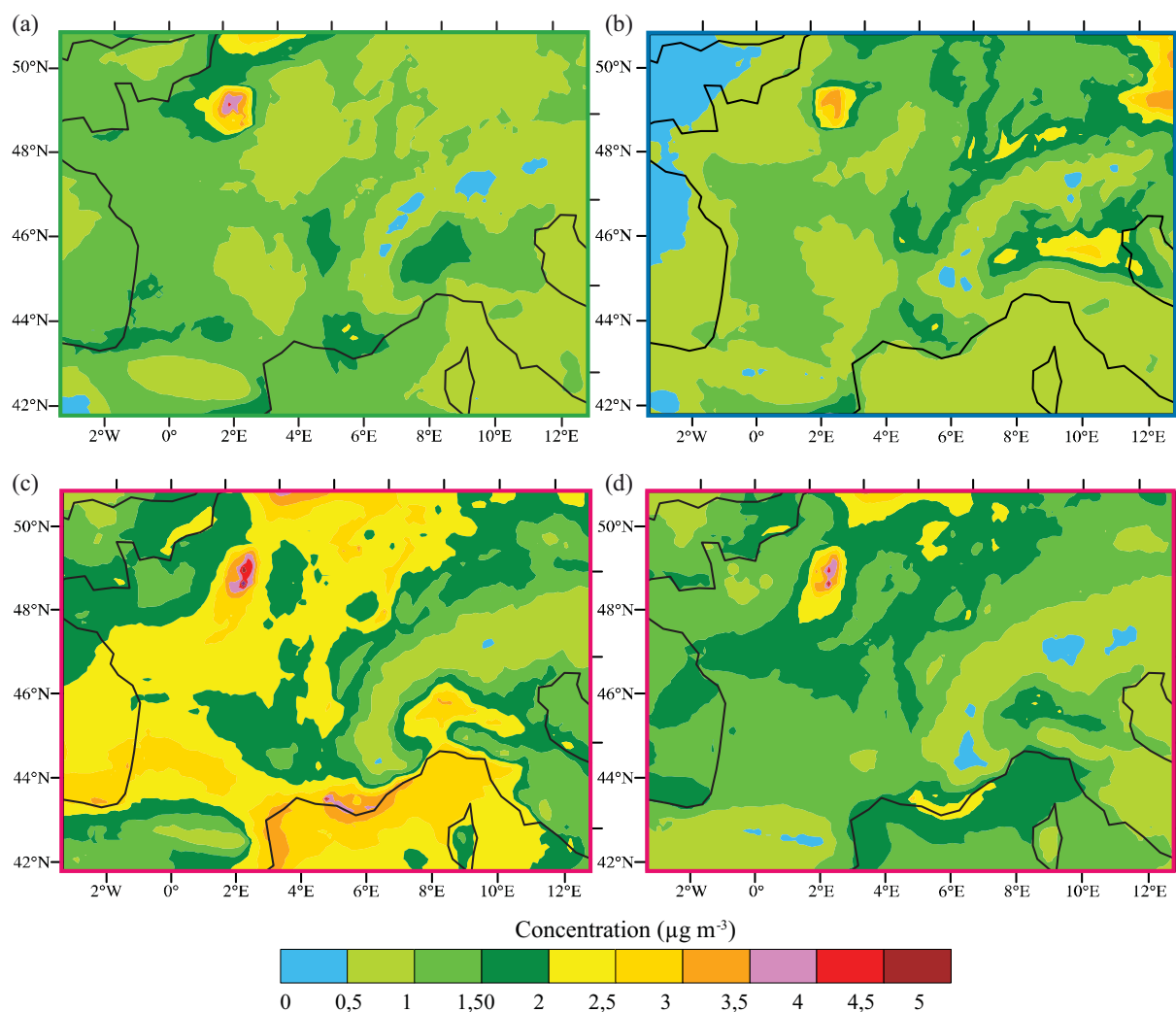


Figure 59 : Concentrations moyennes d'aérosols organiques sur 5 jours simulées par le modèle WRF-Chem avec prise en compte de l'ensemble des émissions pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c) et sans émission biogénique pour la situation d'été 2010 (d).

a) Evolution diurne

Le site du puy de Dôme est situé à 10 km à l'Ouest de la zone urbaine de Clermont-Ferrand et de sa banlieue mais l'influence de cette agglomération sur les mesures réalisées sur le site est limitée (*Henne et al., 2010*). *Putaud et al. (2004)* le classifie comme un site naturel, représentatif de la pollution de fond. L'étude menée sur les variations de la hauteur de la couche limite au puy de Dôme (§ 3.4.1) a montré que, de par son altitude (1465 m a.s.l), ce site était idéalement situé pour caractériser des masses d'air contrastées qui appartiennent soit à la couche limite (printemps/été), soit à la troposphère libre (automne/hiver). *Venzac et al. (2009)* notent une forte variabilité saisonnière du nombre d'aérosols échantillonnés au puy de Dôme : des concentrations journalières moyennes de 2500 cm⁻³ et 900 cm⁻³ sont respectivement observées en été et en hiver.

Dans cette étude, l'évolution diurne des concentrations de chaque constituant de l'aérosol organique (AOP : aérosol organique primaire, AOSA et AOSB: aérosols organiques secondaires d'origine anthropique et biogénique) simulée au puy de Dôme est comparée à celles obtenues sur 2 sites présentant des localisations géographiques et une proximité aux sources d'émission très différentes

mais sous l'influence d'un flux identique. La localisation de ces sites, situés sur le territoire français, est présentée sur la Figure 60. Le 1^{er} site se trouve au centre de la zone la plus urbanisée de France : la mégapole de Paris. Le 2nd site correspond à la commune de Florac située dans le département de la Lozère. Il s'agit d'un site rural en raison non seulement de sa faible population mais surtout de son environnement. Florac se situe au cœur du Parc national des Cévennes qui, avec un taux de boisement supérieur à 55%, représente un domaine forestier majeur, le reste du domaine étant principalement constitué de milieux agricoles ouverts. Durant la période d'été 2010, où les plus forts contrastes apparaissent sur la répartition des aérosols organiques sur la France (§ 4.2.2), l'étude des rétro-trajectoires des masses d'air (§ 3.4.1) montre que ces trois sites seraient approximativement sous l'influence d'un même flux se dirigeant du Nord-Est vers le Sud de la France.



Figure 60 : Localisation des différents sites à travers la France : Paris (48.83°N, 2.3°E), Florac (44.32°N, 3.59°E) et puy de Dôme (45.77°N, 2.97°E).

La Figure 61 présente le cycle diurne des concentrations en aérosols organiques, AOP, AOSA et AOSB pour le site urbain (Paris), le site rural (Florac) et la station du puy de Dôme durant la situation d'été 2010. A chaque heure, les valeurs de concentrations correspondent à la médiane des concentrations sur 5 jours de simulation (du 22 au 26 Juin 2010).

Les aérosols organiques sont présents en plus forte quantité en milieu urbain avec une concentration moyenne journalière de $3,09 \mu\text{g m}^{-3}$ alors qu'en milieu rural elle n'excède pas $1,50 \mu\text{g m}^{-3}$. Les principaux responsables de ces fortes concentrations observées en milieu urbain sont les aérosols organiques primaires puisqu'ils représentent à eux seuls en moyenne plus de 50% de l'aérosol organique. En milieu urbain, ces espèces sont à l'origine du cycle diurne des aérosols organiques. En fin de journée, l'abaissement de la couche limite atmosphérique entraîne une accumulation de ces particules en surface ce qui explique pourquoi le cycle journalier montre des concentrations en aérosols organiques atteignant des valeurs maximales ($5,44 \mu\text{g m}^{-3}$) durant la nuit. Concernant les AOS d'origine anthropique, ils représentent en moyenne 32% de l'aérosol organique et leur concentration moyenne sur la journée est de $0,84 \mu\text{g m}^{-3}$. Les AOS d'origine biogénique, avec une concentration moyenne de seulement $0,38 \mu\text{g m}^{-3}$, ne représentent que 23% de l'aérosol organique. Ainsi, en milieu urbain, les AOP constituent la fraction fortement dominante des aérosols organiques suivis des AOSA qui sont deux fois supérieurs aux AOSB.

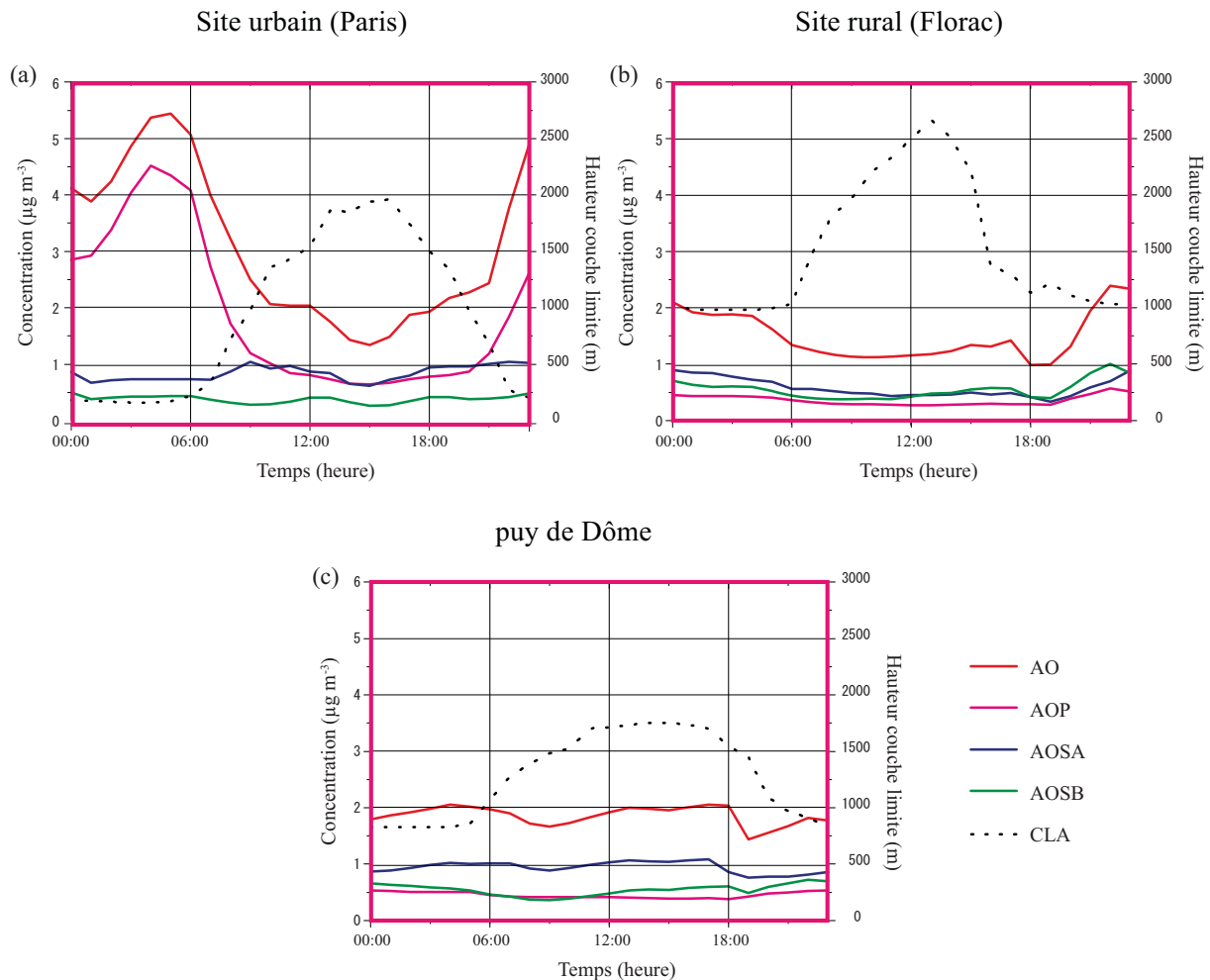


Figure 61 : Cycle diurne moyen sur 5 jours des concentrations en aérosols organiques simulé en milieu urbain (a), en milieu rural (b) et au puy de Dôme (c) pour la situation d'été 2010.

En milieu rural, bien que le cycle diurne des aérosols organiques soit similaire à celui observé en milieu urbain, la contribution de chaque constituant à l'aérosol organique se présente de manière très différente. Les AOP constituent désormais la fraction minoritaire de l'aérosol organique puisqu'ils ne représentent en moyenne sur la journée que 24% de ce dernier. Leur concentration, tout comme celle des AOSA, est plus faible qu'en milieu urbain en raison de l'éloignement du site par rapport aux sources d'émission. A l'opposé, la concentration en AOSB est plus élevée qu'en milieu urbain car la formation de telles particules est favorisée par la présence environnante d'une forte densité de végétaux à l'origine des émissions de COV biogéniques. Quel que soit le moment de la journée, la concentration des AOP est systématiquement inférieure à celle des autres constituants de l'aérosol. La contribution des AOSA et AOSB à l'aérosol organique est relativement proche avec des contributions respectives de 39 et 37%. Des différences apparaissent quant aux variations horaires de ces composés. En effet, bien que ces composés aient tous deux tendance à s'accumuler durant la nuit, leur évolution n'est pas identique durant la journée. Les AOSA, qui représentent la fraction majoritaire de l'aérosol organique durant la matinée, voient leurs concentrations diminuer au fil de la journée car l'absence de sources de COV d'origine anthropique dans cette zone rurale reculée ne favorise pas la production de telles particules. Leur présence sur le site de Florac est probablement principalement due au fait qu'elles sont transportées depuis leur zone de production. En revanche, les concentrations en AOSB

ont tendance à augmenter au cours de la journée. Ceci s'explique par la forte densité de végétaux (indice de surface foliaire supérieur à 5), les températures élevées et l'ensoleillement durant la journée dans cette zone, qui favorisent les émissions de COV d'origine biogénique précurseurs d'AOSB.

Le site du puy de Dôme présente à première vue de fortes similitudes avec le site rural. En effet, la concentration moyenne en aérosols organiques ($1,86 \mu\text{g m}^{-3}$) est plus proche de celle obtenue sur ce site ($1,50 \mu\text{g m}^{-3}$) qu'au niveau du site urbain ($3,09 \mu\text{g m}^{-3}$). Le niveau de concentration en AOSB au puy de Dôme est quasiment identique à celui du site rural principalement en raison de la localisation du puy de Dôme dans une zone où la densité de végétaux est importante comme en témoigne la valeur de l'indice de surface foliaire qui est supérieure à 4. Concernant la concentration en AOSA au puy Dôme, elle est supérieure à celle observée sur le site rural mais également sur le site urbain. Les AOSA sont des polluants secondaires, ils ne proviennent pas directement d'une source polluante mais sont formés suite à l'oxydation de COV d'origine anthropique. Pendant le transport des masses d'air, les polluants secondaires sont formés ce qui explique leurs plus fortes concentrations en dehors des centre d'émissions (*McMeeking et al., 2012 ; Frenay et al., 2014*). Ainsi, les niveaux d'AOSA simulés à la station du puy de Dôme résultent probablement de l'oxydation de COVA produits dans des zones fortement polluées. Les niveaux d'AOP simulés au puy de Dôme sont plus élevés que sur le site rural. La masse d'air arrivant au puy de Dôme est donc chargée en polluants d'origine anthropique. Durant la journée étudiée, cette masse d'air est d'origine continentale, elle provient du Nord-Est de l'Europe qui est une zone fortement polluée. Les AOP et AOSA simulés sur le site du puy de Dôme résultent probablement du transport des masses d'air polluées depuis ces régions sources jusqu'au site. Les plus faibles concentrations en AOSA au niveau de Paris par rapport au puy de Dôme proviennent probablement du fait que les polluants secondaires sur Paris ne soient pas encore formés.

Ces résultats confirment les résultats obtenus par *Ahmadov et al. (2012)* qui étudient le cycle diurne moyen des aérosols organiques simulé sur différents sites dans le Sud-Est des Etats-Unis. Ils observent un cycle diurne des aérosols organiques (toutes espèces comprises) marqué par des concentrations maximales atteintes durant la nuit et tôt le matin qu'ils attribuent non seulement à une accumulation des particules dans la couche limite mais également à une production d'AOS durant la nuit. Ils notent que cet effet est amplifié dans les sites urbains où l'accumulation nocturne des AOP émis en plus fortes quantités contribue à augmenter la concentration en aérosols organiques. Ils observent également que les concentrations en AOP sont maximales en début de matinée et diminuent jusqu'en milieu d'après-midi et notent une augmentation des concentrations en AOSB durant la nuit qu'ils attribuent à leur formation suite aux réactions des terpènes avec l'ozone et les radicaux nitrate et à leur accumulation dans la couche limite.

b) Pics de concentration en aérosols organiques

Quelle que soit la situation considérée, la concentration en aérosols organiques se situe généralement en dessous de $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Cependant, en certains points du domaine étudié, une augmentation soudaine des concentrations jusqu'à des niveaux extrêmement élevés a parfois été observée. Par exemple, un tel phénomène a été identifié au niveau du site rural de Florac durant la journée du 27 Février 2009 (cas hivernal). Comme présenté sur la Figure 62(a), dès 9h00, la concentration en aérosols organiques entame une croissance qui se poursuit jusqu'à 17h00, heure à laquelle un maximum de $225 \mu\text{g m}^{-3}$ est atteint. Durant cette période, bien que tous les constituants de l'aérosol organique augmentent, les AOP affichent les plus fortes variations. Etant donné que les AOP sont des polluants primaires émis

directement dans l'atmosphère, les différentes émissions, au niveau du site mais également dans ces alentours, ont été analysées. Il s'est alors avéré que, peu avant 9h00, un feu s'était déclaré à une dizaine de kilomètres du site. La Figure 62b, qui représente l'évolution temporelle du taux d'émission de carbone organique, montre que des particules ont été émises abondamment dès 9h00 et ce jusqu'à 13h00, heure à laquelle le taux d'émission est maximal ($13 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Ensuite, ces émissions ont rapidement diminué puisque dès 20h00 elles étaient à nouveau quasiment nulles.

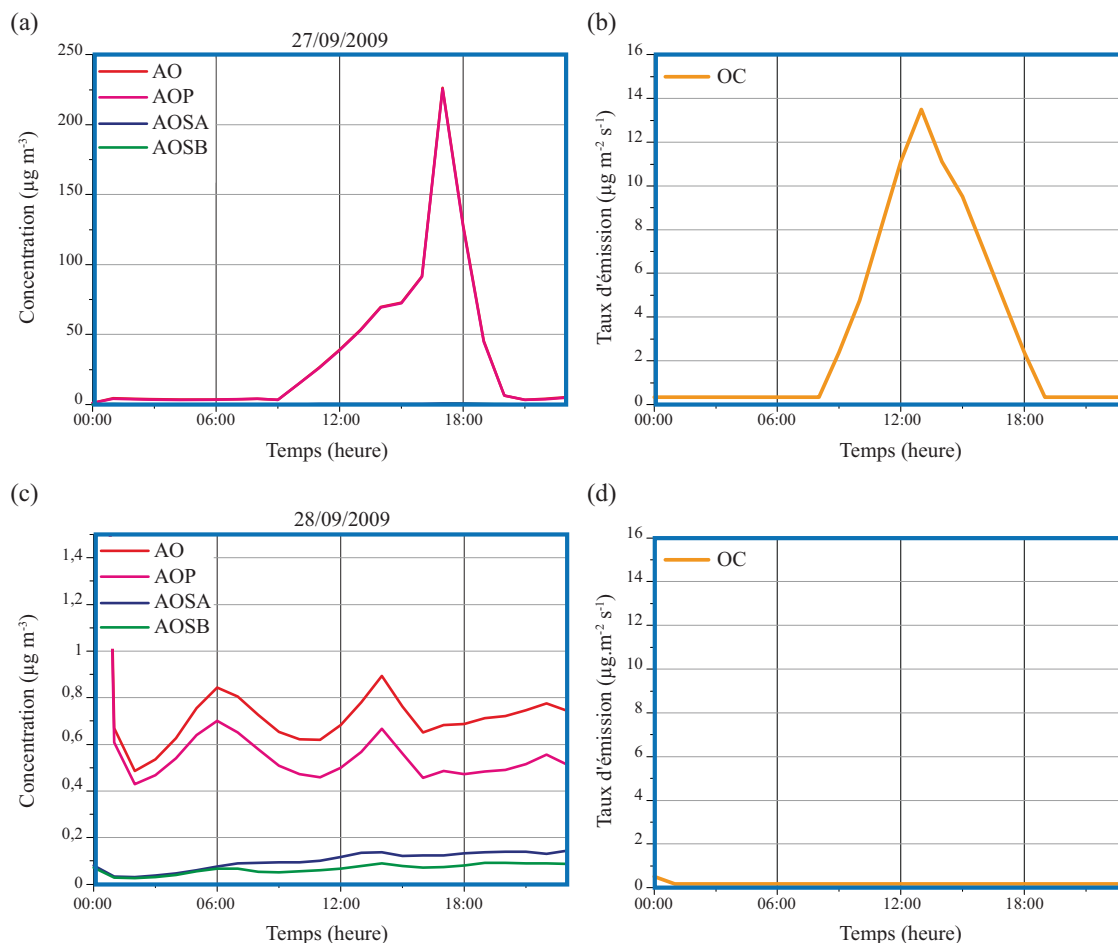


Figure 62 : Evolutions temporelles des concentrations en aérosols organiques le 27/02/2009 (a) et le 28/02/2009 (c) et des émissions de carbone organique le 27/02/2009 (b) et le 28/02/2009 (d).

Les fortes concentrations en AOP apparaissant durant la journée du 27/02/2009 au niveau du site rural sont donc liées aux émissions considérables de particules par un feu de biomasse localisé à proximité. Lorsque le feu se déclare, des particules sont émises mais également des COV qui, en s'oxydant, contribuent à la formation d'AOS ce qui explique pourquoi les concentrations de ces derniers ont augmenté dans le même temps. Le décalage temporel entre l'instant où se déclare le feu et le moment où les concentrations en aérosols organiques commencent à augmenter est dû au temps de transport des polluants depuis leur lieu d'émission vers le site de Florac.

De cette étude consacrée aux aérosols organiques en France a été mise en évidence une variabilité saisonnière des aérosols organiques avec des concentrations maximales en été et minimales en hiver. Il a par ailleurs été vu que la composition des aérosols organiques (AOS, AOSA, AOSB) était fortement variable suivant le site de mesure considéré et que la formation accrue d'aérosols organiques pouvait

résulter de phénomènes particuliers comme des feux de biomasse. Dans la section suivante, nous allons nous focaliser sur le site du puy de Dôme où des mesures de composition chimique des aérosols vont nous permettre, par confrontation modèle/mesures, d'évaluer le mécanisme de formation des AOS.

4.2.3 Les aérosols au puy de Dôme

a) Comparaisons modèle/mesures

Comme présenté dans la section 3.2, durant l'automne 2008 (Septembre et Octobre), l'hiver 2009 (Février et Mars) et l'été 2010 (Juin), des mesures portant sur la composition chimique des aérosols ont été réalisées à la station du puy de Dôme *via* un cTof-AMS qui fournit des informations détaillées sur la composition chimique et la concentration en masse des particules (§ 1.2.3). Il renseigne notamment sur la concentration massique des espèces inorganiques (sulfate, nitrate, ammonium et chlore) et organiques qui constituent l'aérosol. Ces mesures ont été complétées par celles effectuées par un Multi Angle Absorption Photometer (MAAP 5012) renseignant sur la concentration massique en carbone-suie. Dans le modèle WRF-Chem, les concentrations massiques des espèces inorganiques et organiques sont simulées par le module d'aérosol MADE (§ 2.5.1) associé à la paramétrisation VBS pour les AOS (§ 2.5.2). Dans cette étude, les mesures réalisées à la station du puy de Dôme sont utilisées afin de valider les résultats du modèle WRF-Chem.

Afin de limiter la mémoire et le temps de calcul utilisés par le modèle WRF-Chem, les résultats de simulation sont stockés avec une résolution temporelle horaire. Les mesures réalisées par le cTof-AMS et le MAAP sont, comme pour les mesures gazeuses, disponibles toutes les 5 minutes. Afin de comparer ces dernières aux résultats de simulations, les mesures ont été retraitées de la même manière que décrite précédemment pour les gaz (§ 4.1) ce qui a permis de disposer d'une valeur horaire des mesures.

L'évolution temporelle des concentrations massiques en sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), chlore (Cl^-), organiques (Org) et carbone suie (BC) mesurées et simulées est présentée sur la Figure 63. A la station du puy de Dôme, la plus forte valeur de concentration massique moyenne sur l'ensemble des différentes périodes est observée pour la situation d'été ($21,33 \mu\text{g m}^{-3}$) et la plus faible pour la situation d'hiver ($5,29 \mu\text{g m}^{-3}$). La situation d'automne dispose quant à elle d'une concentration plus faible qu'en été et légèrement plus élevée qu'en hiver ($7,25 \mu\text{g m}^{-3}$). Les concentrations moyennes issues des résultats de simulation présentent un comportement identique puisque ces dernières sont de $7,52 \mu\text{g m}^{-3}$, $5,08 \mu\text{g m}^{-3}$ et $4,62 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivement pour les situations d'été, d'automne et d'hiver. Ainsi, les niveaux d'aérosols sont relativement proches entre les mesures et le modèle pour les situations d'automne et d'hiver mais fortement sous-estimés par le modèle durant la période d'été.

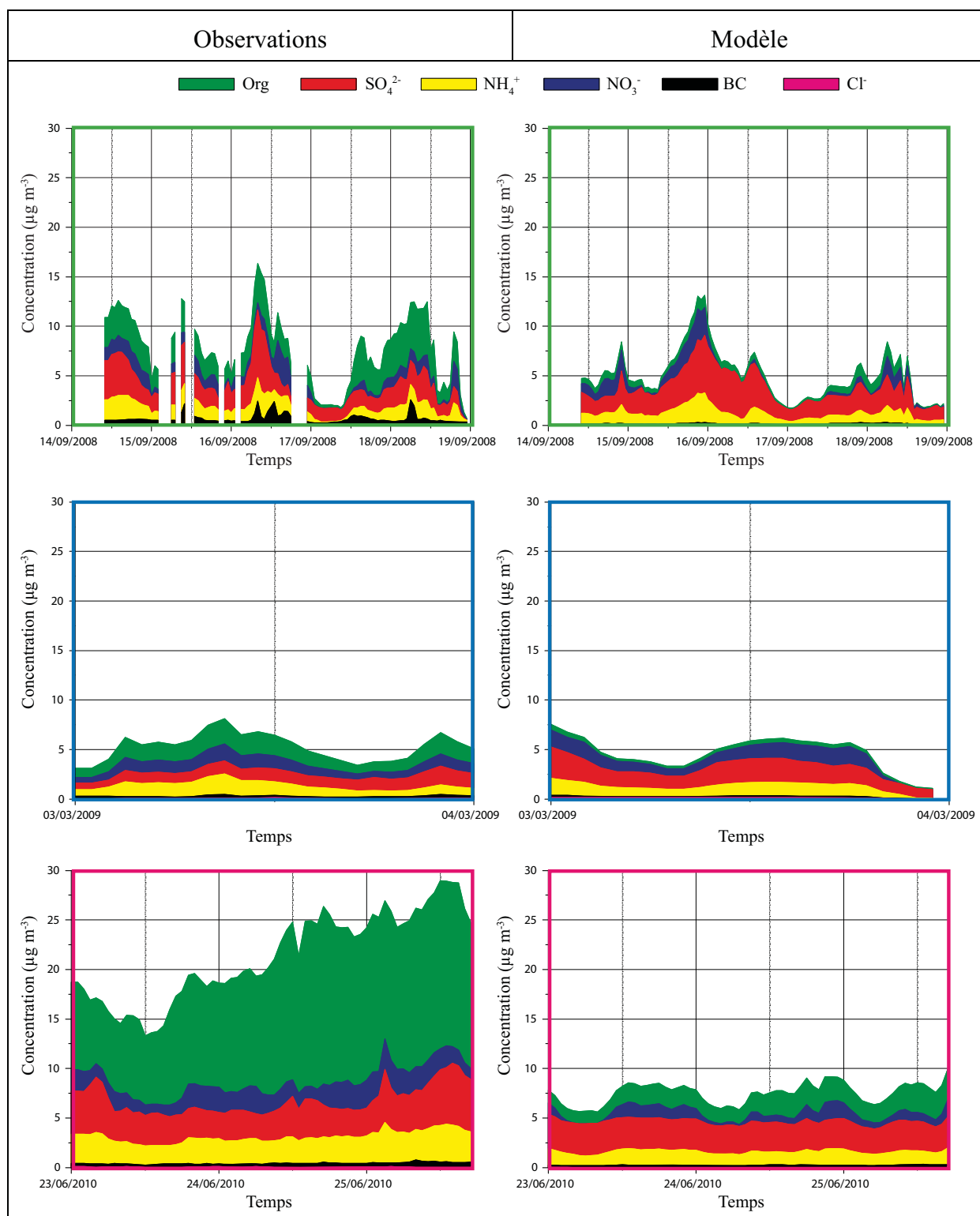


Figure 63 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols mesurée au puy de Dôme (gauche) et simulée par le modèle WRF-Chem (droite) pour les situations d'automne 2008 (haut), hiver 2009 (centre) et été 2010 (bas).

En se basant sur les concentrations massiques moyennes des divers constituants de l'aérosol sur l'ensemble des périodes étudiées (Figure 64) dans l'ordre chronologique des campagnes de mesures (automne 2008, hiver 2009, été 2010), les espèces organiques mesurées à la station du puy de Dôme représentent $2,69 \mu\text{g m}^{-3}$, $1,63 \mu\text{g m}^{-3}$ et $12,55 \mu\text{g m}^{-3}$ de la masse totale des aérosols. Leur niveau est

donc nettement plus élevé durant l'été et plus faible durant l'hiver. Dans le modèle, avec des concentrations massiques moyennes s'élevant à hauteur de $0,63 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,34 \mu\text{g m}^{-3}$ et $2,02 \mu\text{g m}^{-3}$, les espèces organiques simulées, bien que présentes en quantités plus faibles et plus particulièrement durant l'été, affichent une variabilité saisonnière identique à celle observée.

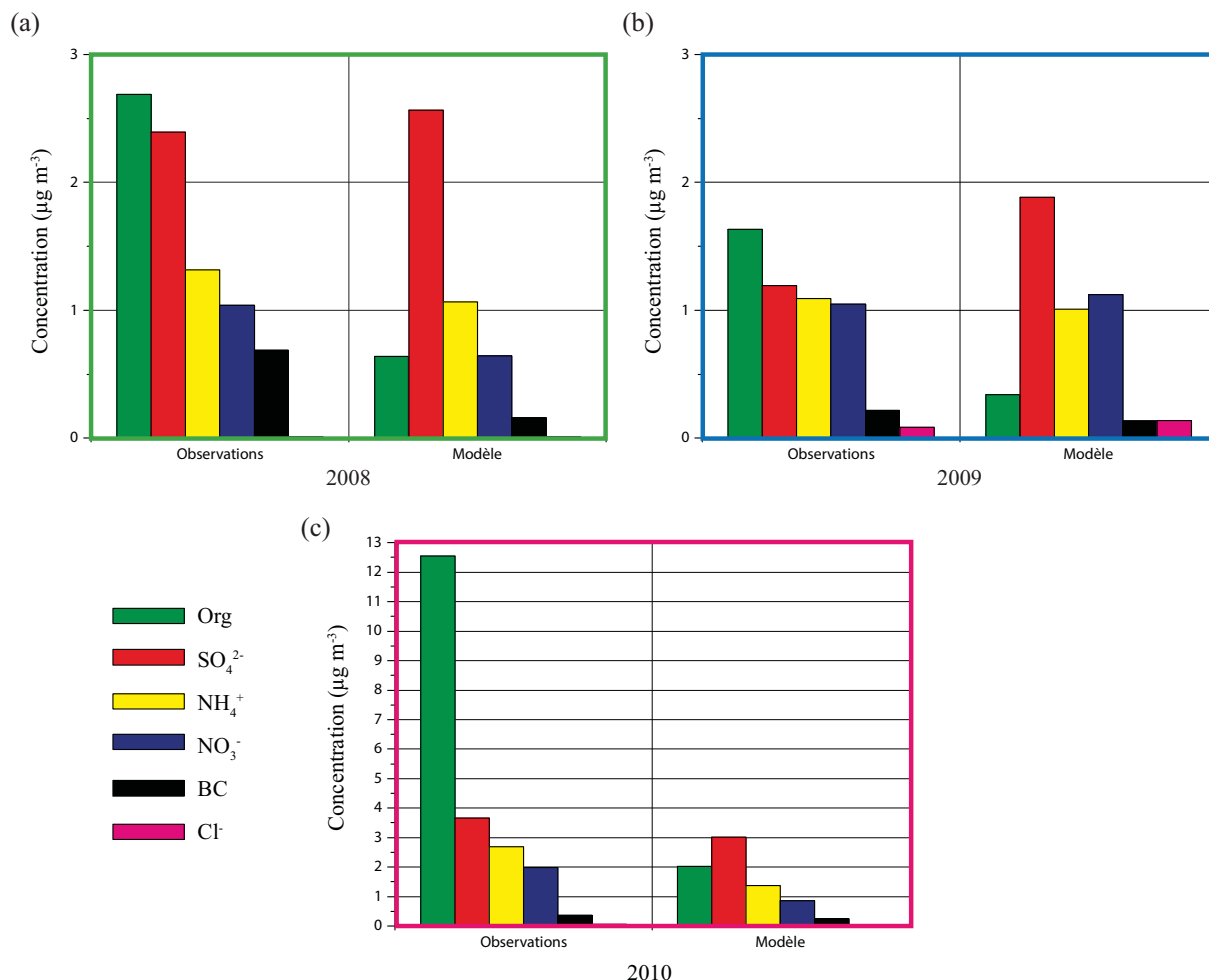


Figure 64 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem (droite) pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).

Concernant les espèces inorganiques, les niveaux de concentration en sulfates sont bien moins contrastés que pour les espèces organiques, leur évolution saisonnière est toutefois similaire à ces dernières puisqu'ils représentent au puy de Dôme en moyenne $2,39 \mu\text{g m}^{-3}$, $1,19 \mu\text{g m}^{-3}$ et $3,66 \mu\text{g m}^{-3}$. Les niveaux de sulfates simulés par le modèle sont proches de ceux observés ($2,56 \mu\text{g m}^{-3}$, $1,88 \mu\text{g m}^{-3}$ et $3,01 \mu\text{g m}^{-3}$) et disposent de la même variabilité saisonnière. Avec un écart entre les saisons moins marqué, les concentrations massiques moyennes en ammonium mesurées ($1,31 \mu\text{g m}^{-3}$, $1,09 \mu\text{g m}^{-3}$ et $2,68 \mu\text{g m}^{-3}$) et simulées ($1,06 \mu\text{g m}^{-3}$, $1,01 \mu\text{g m}^{-3}$ et $1,37 \mu\text{g m}^{-3}$) sont également maximales en été et minimales en hiver. Quant aux nitrates, les mesures réalisées au puy de Dôme ne font pas apparaître de contrastes entre l'automne et l'hiver car, pour ces deux situations, la concentration massique moyenne en nitrate est de $1,04 \mu\text{g m}^{-3}$. Elle est par ailleurs légèrement plus élevée durant l'été ($1,98 \mu\text{g m}^{-3}$). Dans les résultats de simulation en revanche, le niveau de nitrates est sensiblement plus élevé durant l'hiver ($1,12 \mu\text{g m}^{-3}$) que durant l'automne ($0,64 \mu\text{g m}^{-3}$) et l'été ($0,85 \mu\text{g m}^{-3}$). Concernant le carbone-

suie et le chlore, il est difficile de définir à quelle saison ces espèces sont présentes en plus forte quantité étant donné qu'elles ne disposent que de très faibles concentrations. Cependant, des concentrations en chlore plus importantes que durant les autres saisons sont observées durant la période d'hiver 2009 (Figure 64b) qui sont liées à l'origine principalement « marine » des masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme durant cette période (§ 3.4.1).

Les variations saisonnières de la composition chimique des aérosols au puy de Dôme sont similaires à celles observées sur d'autres sites d'altitude. Par exemple, d'une étude menée sur la composition chimique des aérosols de diamètres inférieurs à 1 μm (PM_{10}) sur le site de Jungfraujoch (3580 m a.s.l., Suisse), *Cozic et al. (2008)* rapportent une forte variabilité saisonnière de la majorité des espèces constitutives de l'aérosol avec de faibles concentrations en hiver et des concentrations plus élevées en été. Ils montrent la prédominance des espèces organiques dans les aérosols (16 à 52% de la masse totale). La composante inorganique est quant à elle dominée par les sulfates. A partir des mesures de la fraction inorganique des aérosols réalisées sur le site du Mont Sonnblick (3106 m a.s.l., Autriche), *Kasper et Puxbaum (1998)* montrent que les concentrations de nitrate, sulfate et ammonium particulières peuvent être respectivement 8, 11 et 17 fois supérieures en été qu'en hiver. Les auteurs stipulent que ces différences résultent du fait que le site peut, comme le site du puy de Dôme, se trouver sous l'influence de la couche limite polluée durant l'été. Par ailleurs, l'oxydation des précurseurs gazeux de ces espèces (SO_2 , HNO_3 , NO_3) est favorisée durant l'été où les radicaux $\text{HO}^\bullet$ sont présents en plus fortes quantités. *Lanz et al. (2010)* montrent que la composition chimique des aérosols en été sur les sites d'altitude de Hohenpeissenberg (985 m a.s.l., Allemagne) et Jungfraujoch (3580 m a.s.l., Suisse) est similaire : les espèces organiques sont prédominantes (43 et 50%), et les sulfates (26 et 19%) dominant par rapport aux nitrates (18 et 19%) et à l'ammonium (13 et 11%).

De manière générale, le modèle est donc capable de reproduire les variations saisonnières observées à la station du puy de Dôme qui font ressortir des concentrations en masse maximales pour la majorité des espèces durant l'été et minimales durant l'hiver comme dans de nombreux sites d'altitude. Des divergences apparaissent toutefois entre les résultats de simulation et les observations quant aux niveaux de concentration des différentes espèces constitutives de l'aérosol. Afin d'étudier les différences entre la composition chimique des aérosols observée et simulée, nous allons désormais nous intéresser à la contribution de chacune de ces espèces à la composition chimique de l'aérosol.

La contribution relative moyenne, sur la durée totale de chaque situation étudiée, de chaque espèce constitutive de l'aérosol à la matière particulaire totale observée et simulée est présentée sur la Figure 65. Les mesures effectuées au puy de Dôme mettent en relief, quelle que soit la situation considérée, la prédominance des espèces organiques dans la composition chimique de l'aérosol. Les espèces organiques représentent une fraction considérable de la matière particulaire durant l'été puisqu'elles y contribuent à hauteur de 59% tandis que durant les autres saisons leur contribution est inférieure de moitié (31% : automne, 33% : hiver). Avec des contributions estimées à 29, 29 et 17%, respectivement pour les situations d'automne, d'hiver et d'été, les sulfates constituent la seconde espèce dont les aérosols sont principalement formés. Vient ensuite l'ammonium dont la part est plus importante durant l'hiver (21%) et plus faible durant l'été (9%). Les nitrates représentent quant à eux 13, 20 et 9% de la masse de l'aérosol, respectivement pour les situations d'automne, d'hiver et d'été. Moins de 10% de l'aérosol est constitué de carbone-suie. Le chlore s'avère être une espèce minoritaire mais sa contribution à l'aérosol est toutefois plus importante durant l'hiver 2009 en raison, comme mentionné précédemment, de l'origine « marine » des masses d'air arrivant sur le site de mesure.

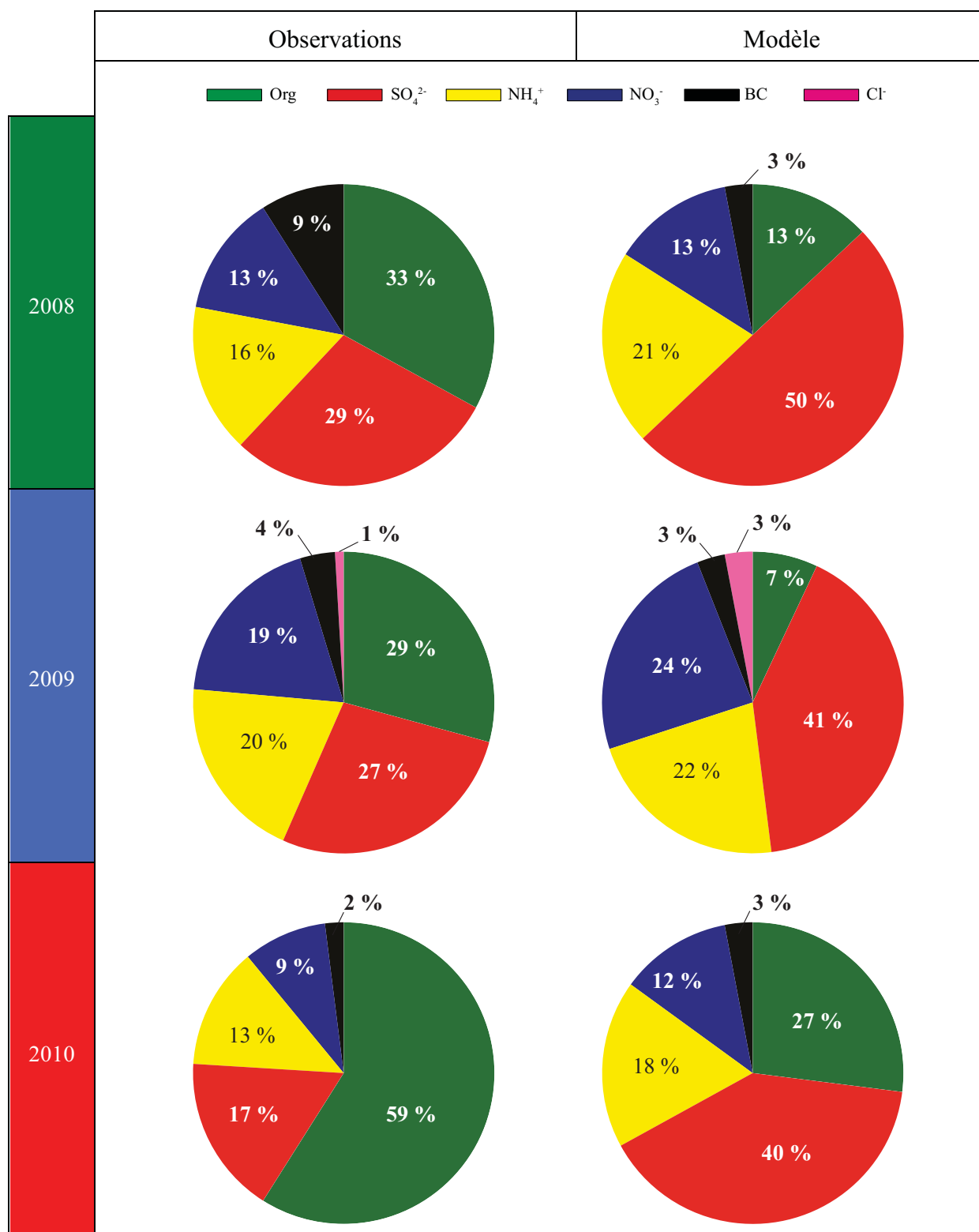


Figure 65 : Contributions relatives moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol à la masse particulaire totale mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem (droite) pour les situations d'automne 2008 (a), hiver 2009 (b) et été 2010 (c).

Les contributions des différentes espèces à la composition chimique de l'aérosol simulées par le modèle révèlent des différences par rapport aux mesures. Quelle que soit la situation considérée, la fraction majoritaire de l'aérosol n'est pas constituée d'espèces organiques mais de sulfates dont les contributions sont estimées à hauteur de 50, 41 et 40%, respectivement pour les situations d'automne, d'hiver et d'été. Bien que les concentrations massiques en sulfates simulées par le modèle soient très proches de celles mesurées (Figure 64), la forte sous-estimation des concentrations massiques en espèces organiques et plus particulièrement pour la situation d'été où les concentrations simulées sont environs 6 fois inférieures à celles observées, modifie fortement les contributions à l'aérosol des différentes espèces. Malgré cette forte sous-estimation, la part des espèces organiques demeure plus importante durant l'été (27%) que durant les autres saisons (13% : automne, 7% : hiver). Concernant les autres espèces, la classification de leur contribution à la matière particulaire est identique à celle observée au puy de Dôme : l'ammonium constitue une fraction plus importante que le nitrate. Sa contribution à l'aérosol est par ailleurs plus importante durant l'hiver (22%) que durant l'été (18%). Il en est de même pour les nitrates qui représentent 13% (automne), 24% (hiver) et 12% (été) de la matière particulaire. Notons cependant que pour la situation d'hiver 2009, les contributions de l'ammonium et du nitrate sont similaires (proches de 20%) tant au niveau des observations que dans les résultats de simulation. La part du carbone-suie et du chlore sont quant à elles très faibles.

Cette comparaison modèle/mesures concernant la composition chimique des aérosols au puy de Dôme montre les difficultés du modèle à reproduire les niveaux de concentration et notamment ceux en aérosols organiques qui s'avèrent être particulièrement sous-estimés par ce dernier. Ce constat est d'autant plus flagrant pour la situation d'été 2010 (Juin) où les concentrations massiques simulées sont 6 fois inférieures à celles observées.

Les mesures réalisées au puy de Dôme durant cette période ont également servi de points de validation à *Langmann et al. (2013)* afin d'évaluer l'implémentation d'une nouvelle paramétrisation de la formation des AOS dans le modèle tridimensionnel de climat régional REMOTE (REgional MOdel with Tracer Extension ; *Langmann, 2000* ; *Langmann et al., 2008*). Dans ce modèle, les composés organiques secondaires moyennement-volatils (Medium-Volatil Organic Compounds, MVOC), semi-volatils (Semi-Volatil Organic Compounds, SVOC) et faiblement volatils (Low-Volatil Organic Compounds, LVOC) issus de l'oxydation des composés organiques volatils sont considérés. Cette paramétrisation, basée sur une extension du modèle à deux produits (*Odum et al., 1996*, § 1.3.1), tient compte des changements de volatilité des composés organiques gazeux secondaires induits par les processus de vieillissement et de la condensation des LVOC sur les particules préexistantes (*Yu, 2011*). Lors du vieillissement chimique, les MVOC sont convertis en SVOC eux-mêmes convertis en LVOC. Divers tests de sensibilité sont effectués et l'impact sur la formation des aérosols organiques est évalué par comparaison des concentrations en aérosols organiques simulée et mesurée au puy de Dôme (Figure 66). Afin d'évaluer l'amélioration apportée par cette nouvelle paramétrisation, *Langmann et al. (2013)* comparent tout d'abord les résultats de simulation obtenus lorsque la formation des AOS dans le modèle REMOTE est gérée par le modèle à deux produits couramment utilisé dans les modèles de chimie-transport et observent une forte sous-estimation des concentrations en aérosols organiques par le modèle (ligne jaune). La nouvelle paramétrisation est ensuite testée en prenant en compte les processus de transport et d'élimination des composés organiques gazeux secondaires ce qui aboutit à une légère augmentation des concentrations en AOS (ligne verte). Lorsque, en plus de considérer le transport et l'élimination des espèces gazeuses secondaires, les

émissions de COV biogéniques sont augmentées d'un facteur 5 (ligne orange), une nouvelle hausse des concentrations en aérosols organiques est observée. Plusieurs hypothèses relatives au vieillissement chimique des composés gazeux sont ensuite testées. Comme les LVOC représentent les espèces les moins volatiles, leur vieillissement chimique n'est pas considéré. Pour les MVOC et SVOC différents seuils de concentrations sont introduits pour tenir compte du fait que dans l'atmosphère seule une fraction de ces espèces atteint des pressions de vapeur saturantes suffisamment faibles pour se déplacer dans la catégorie suivante (MVOC → SVOC et SVOC → LVOC). Dans un premier temps, seule la première étape de vieillissement est considérée (MVOC → SVOC) en considérant que seuls 1% des MVOC sont convertis en SVOC *i.e.* $d[\text{SVOC}]/dt = k \cdot [\text{HO}^*] \cdot (0.01 \cdot [\text{MVOC}])$ avec k la constante de réaction de l'espèce organique avec HO^* . Les concentrations en aérosols organiques simulées se rapprochent alors de celles mesurées (ligne rouge). En tenant compte du vieillissement des SVOC en LVOC (deuxième étape de vieillissement, ligne noire), les concentrations en aérosol organiques sont très peu modifiées par rapport à la première étape de vieillissement. En augmentant le seuil de concentration des espèces gazeuses susceptibles de se déplacer d'une catégorie vers une catégorie moins volatile de 1 à 10%, les auteurs observent des concentrations en aérosols organiques plus élevées (ligne bleu ciel). Les niveaux de concentration mesurés au puy de Dôme sont finalement atteints par le modèle lorsque toutes les étapes du vieillissement chimique (MVOC → SVOC et SVOC → LVOC, 10%) sont considérées et que les émissions biogéniques sont multipliées par un facteur 5 (ligne violette). Cette étude menée par *Langmann et al. (2013)* montre que les concentrations en aérosols organiques simulées sont particulièrement sensibles à la forme sous laquelle sont implémentés les processus de vieillissement des composés organiques gazeux secondaires dans les modèles. Par ailleurs, une mauvaise représentation des émissions de précurseurs gazeux des AOS, dans ce cas d'origine biogénique, peut être à l'origine d'une sous-estimation des niveaux de concentration en AOS simulés.

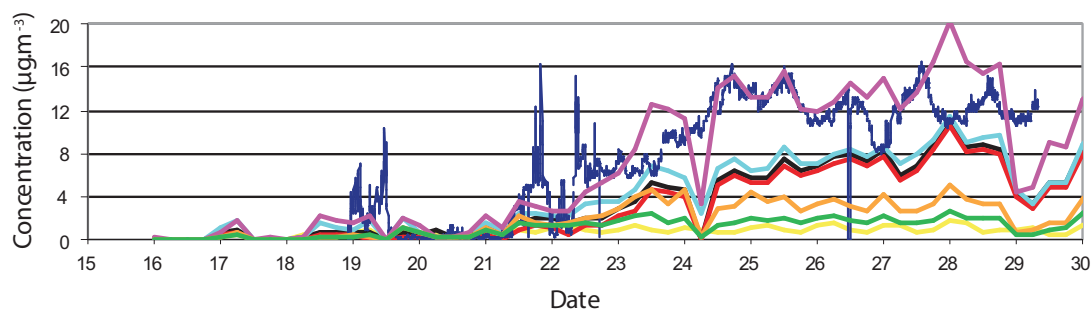


Figure 66 : Evolutions temporelles des concentrations en aérosols organiques simulées en surface par le modèle REMOTE et mesurées à la station du puy de Dôme (bleu marine) durant le mois de Juin 2010. Jaune: modèle à deux produits ; Vert : transport et élimination des composés organiques gazeux secondaires ; Orange : transport et élimination des composés organiques gazeux secondaires + émissions biogéniques multipliées par 5 ; rouge : vieillissement MVOC →SVOC 1% ; noir : vieillissement MVOC →SVOC et SVOC →LVOC 1% ; bleu ciel : vieillissement MVOC →SVOC et SVOC →LVOC 10% ; Violet : vieillissement MVOC →SVOC et SVOC →LVOC 10% + émissions biogéniques multipliées par 5.

La sous-estimation des concentrations en aérosols organiques par le modèle n'est pas spécifique à notre étude. En effet, actuellement, une tendance similaire est observée dans la grande majorité des études de modélisation (*de Gouw, 2005 ; Heald et al., 2005 ; Jimenez et al., 2009 ; Hodzic et al., 2010*). De nombreux facteurs rendent particulièrement difficiles la représentation des aérosols

organiques par les modèles et par conséquent les comparaisons modèle-mesures. Tout d'abord, les rendements utilisés dans les paramétrisations VBS sont entachés d'incertitudes. Ces rendements sont définis sur la base d'expériences menées en chambres de simulation atmosphérique dans des conditions particulières (température, humidité relative, concentrations en NO_x , ...) dont l'extrapolation aux conditions atmosphériques constitue une source d'erreur. Les études expérimentales ne permettent non seulement pas de renseigner les rendements en AOS de la multitude de COV présents dans l'atmosphère mais sont également entachées d'erreurs: des espèces (gazeuses et particulaires) peuvent se déposer sur les parois des chambres de simulation et altérer la détermination des rendements en AOS (*Hallquist et al., 2009*). Ces biais pourraient être à l'origine d'une mauvaise représentation des aérosols organiques par les modèles.

Par ailleurs, la formation des AOS dans les paramétrisations VBS reposent sur de nombreuses hypothèses et notamment concernant le vieillissement chimique des espèces organiques (gazeuses et particulaires). Il est par exemple considéré que le processus de vieillissement conduit systématiquement à la formation de composés de moins en moins volatils (§ 1.2.2c). Or, dans l'atmosphère, les processus d'oxydation peuvent entraîner une fragmentation des espèces organiques qui seront alors plus volatiles et, dans le cas des particules, susceptibles de retourner en phase gazeuse (§ 1.2.2 ; *Kroll et al., 2009*). *Athanasopoulou et al. (2013)* notent par ailleurs que les taux de réaction des COV avec les radicaux $\text{HO}^\bullet$ et l'enthalpie de vaporisation (ΔH^{vap}), qui permet de déterminer la dépendance en température des concentrations saturantes des espèces (C^*), constituent des paramètres incertains dans les paramétrisations VBS. Ils analysent l'influence de ces paramètres sur la formation des aérosols organiques lors d'une étude réalisée avec le modèle COSMO-ART (*Vogel et al., 2009*) sur l'Europe où les résultats de simulation sont comparés à des mesures AMS effectuées dans le cadre de la campagne EUCAARI dans 4 stations d'observation (Mace Head, Cabauw, Melpitz, Finokalia). Lors des différents tests de sensibilité effectués l'enthalpie de vaporisation est diminuée de 75 kJ mol^{-1} à 30 kJ et les constantes de réaction sont augmentées de $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Suite à ces modifications, les concentrations en aérosols organiques simulées sont supérieures aux observations sur la majorité des sites lorsque les constantes de réaction sont plus élevées alors que les changements liés à la diminution de ΔH^{vap} sont plus modérés. Les auteurs concluent que les paramètres initiaux sont globalement plus appropriés pour l'Europe mais notent toutefois une exception : la station de Mace Head, représentative du transport des polluants, pour laquelle les prédictions d'aérosols organiques par le modèle ont été nettement améliorées suite aux modifications de la constante de réaction des COV avec les radicaux $\text{HO}^\bullet$. La valeur prise par cette constante constitue donc un paramètre clef dans la paramétrisation de la formation des aérosols organiques pouvant influencer les niveaux de concentration simulés.

Bergström et al. (2012) ont évalué différentes configurations de la paramétrisation VBS où le partitionnement des émissions d'aérosol organique primaire entre les phases gazeuse et particulaire, le vieillissement des composés organiques semi- et moyennement-volatils (S/IVOC) et des aérosols organiques secondaires (AOS) sont traités suivant diverses hypothèses. Dans cette étude, les simulations sont réalisées sur l'Europe avec le modèle EMEP (*Simpson et al., 2003 ; Simpson et al., 2012*). Suite aux comparaisons des résultats de simulation à des mesures AMS réalisées sur le site de Payerne (Suisse) entre Mai et Juillet 2006, les auteurs notent une sous-estimation systématique des concentrations en aérosols organiques par le modèle dont l'amplitude varie suivant la paramétrisation VBS utilisée. Lorsque les aérosols organiques primaires (AOP) émis sont supposés non volatils et

chimiquement inertes et que le vieillissement des composés organiques gazeux secondaires n'est pas considéré, les concentrations en aérosols organiques simulées sont environ 3 fois plus faibles que celles mesurées. A l'opposé, lorsque les AOP émis sont partitionnés entre les phases gazeuse et particulaire et distribués suivant différentes classes de volatilité et que les processus de vieillissement des S/IVOC et AOS sont pris en compte, les résultats de simulation ne sont plus que de 27% inférieurs aux mesures. Les auteurs montrent également que lorsque les aérosols organiques primaires sont traités comme non volatils, la contribution des AOP à l'aérosol organique est surestimée (modèle : 23%, mesures : 6%) alors que des fractions plus réalistes (3-4%) sont obtenues lorsque les émissions d'AOP sont distribuées dans les classes de volatilité de la paramétrisation VBS. D'après ces résultats, la prise en compte de la volatilité et du vieillissement chimique de l'aérosol organique primaire dans les modèles aboutit à une description plus réaliste des propriétés de l'aérosol organique. Or, dans la paramétrisation VBS utilisée dans le cadre de notre étude (§ 2.5.2), les émissions d'aérosols organiques primaires ne sont pas distribuées dans les différentes classes de volatilité et partitionnées entre les phases gazeuses et particulaires, elles sont supposées non-volatiles et ne subissent pas de vieillissement chimique ce qui pourrait être un des facteurs à l'origine de la sous-estimation des aérosols organiques observée dans notre étude.

Une autre source d'incertitude est associée aux données fournies par les inventaires d'émissions. Les émissions biogéniques d'isoprène en Europe sont incertaines (*Steinbrecher et al.*, 2009), dans la littérature leur estimation varie d'un facteur 3 à 10 (*Smiatek and Bogacki*, 2005 ; *Guenther et al.*, 2006). *Zare et al.* (2012) montrent que les émissions annuelles d'isoprène sur l'hémisphère nord pour l'année 2006 estimées par le modèle MEGAN (§ 2.2.2) sont de 526 Tg an⁻¹ soit environ 21% supérieures à celles fournies par le modèle GEIA (Global Emissions Inventory Activity ; *Guenther et al.*, 1995).

Les émissions anthropiques sont également des sources d'erreurs dans les modèles de chimie-transport. Plusieurs études rapportent que les émissions utilisées dans ces modèles sont trop « statiques » spatio-temporellement (*Skjøth et al.*, 2011 ; *Mues et al.*, 2012 ; *Menut et al.*, 2012). En principe, ces émissions sont réparties sur le domaine et des profils temporels définis pour chaque secteur d'activité sont appliqués afin de déterminer la valeur du taux d'émission sur chaque point du domaine. Or, l'intensité des émissions varie suivant le type d'activité, la région, les espèces émises et leurs processus d'émission mais également suivant les conditions météorologiques (température, intensité du vent, etc.) (*Mues et al.*, 2014). *De Meij et al.* (2006) ont montré que pour correctement simuler la matière organique particulaire et le carbone-suie, il était nécessaire d'utiliser au minimum des émissions variant suivant les saisons mais qu'il était préférable de disposer d'émissions avec des résolutions journalières et hebdomadaires pour correctement représenter les NO_x, le NH₃ et le nitrate particulaire. De plus, certaines sources d'émissions anthropiques comme les émissions liées aux activités de cuisine ne sont pas considérées dans les inventaires d'émission européens alors qu'elles sont reconnues depuis des années comme une source considérable d'aérosols organiques en Amérique du Nord (*Schauer et al.*, 2002 ; *Ham and Kleeman*, 2011).

Les émissions de particules biologiques primaires ne sont pas représentées dans les inventaires alors qu'il est désormais bien établi qu'elles contribuent à la matière organique particulaire (*Winiwarter et al.*, 2009 ; *Heald and Spracklen*, 2009). L'absence de ces émissions dans les inventaires peut contribuer à diminuer les niveaux d'aérosols organiques simulés par les modèles.

Ainsi, la simulation des aérosols organiques par les modèles est délicate et influencée par de nombreux facteurs pouvant entraîner des modifications des niveaux de concentrations simulés. Dans la section suivante, la sensibilité du modèle à certains paramètres régissant la formation des AOS (rendements en AOS et émissions des composés organiques volatils) va être testée.

b) Tests de sensibilité

Les rendements en aérosols organiques secondaires

Les composés organiques volatils d'origine anthropique

Les valeurs des rendements en AOS implémentées dans les paramétrisations de formation des AOS sont entachées d'incertitudes liées à des mesures dans des conditions éloignées de celles de l'atmosphère pour un nombre limité de COV. Dans la paramétrisation VBS utilisée dans le cadre de cette étude, les précurseurs gazeux des AOS se déclinent en deux catégories : les composés organiques volatils d'origines anthropique (COVA) et biogénique (COVB). Les émissions de COVB sont calculées directement via le modèle MEGAN (§ 2.2.2). Les émissions de COVA sont distribuées dans les espèces modélisées du mécanisme chimique en phase gazeuse suivant une procédure d'agrégation (section 2.2.1). La dissociation ou le regroupement des espèces chimiques émises dans les espèces modélisées sont incertains puisqu'ils sont fondés sur des données renseignant les émissions d'un nombre restreint d'espèces chimiques. Si les espèces modélisées d'origine biogénique (ISO, SESQ, API, LIM ; § 2.5.2) regroupent peu d'espèces émises, ce n'est pas le cas pour les espèces modélisées d'origine anthropique (HC5, HC8, OLT, OLI, TOL, XYL, CSL; § 2.5.2). L'espèce modélisée HC8 inclut par exemple toutes les espèces chimiques gazeuses disposant d'une forte réactivité avec HO[•]. Pour ces raisons, les incertitudes associées aux rendements en AOS des COVA sont plus importantes par rapport à celles des COVB.

Il apparaît donc intéressant de tester la sensibilité du modèle aux rendements en AOS des COVA. Pour cela l'ensemble de ces rendements est doublé pour rester en deçà du seuil de 100%. La Figure 67 présente l'évolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle suite à ces modifications. La concentration massique totale en aérosols maximale est d'environ 11 $\mu\text{g m}^{-3}$ alors qu'initialement elle était systématiquement inférieure à 10 $\mu\text{g m}^{-3}$. La concentration massique moyenne en aérosols organiques est de 3,27 $\mu\text{g m}^{-3}$ et présente une augmentation de 1,24 $\mu\text{g m}^{-3}$. En moyenne, les concentrations massiques d'aérosols organiques simulées se rapprochent de celles observées.

La modification des rendements en AOS des COVA a donc permis d'améliorer les concentrations en aérosols organiques simulées par le modèle mais insuffisamment pour correctement reproduire les niveaux de concentration en AOS observés au puy de Dôme. La sous-estimation des concentrations en aérosols organiques n'est donc pas uniquement due à des rendements en AOS des COVA trop faibles.

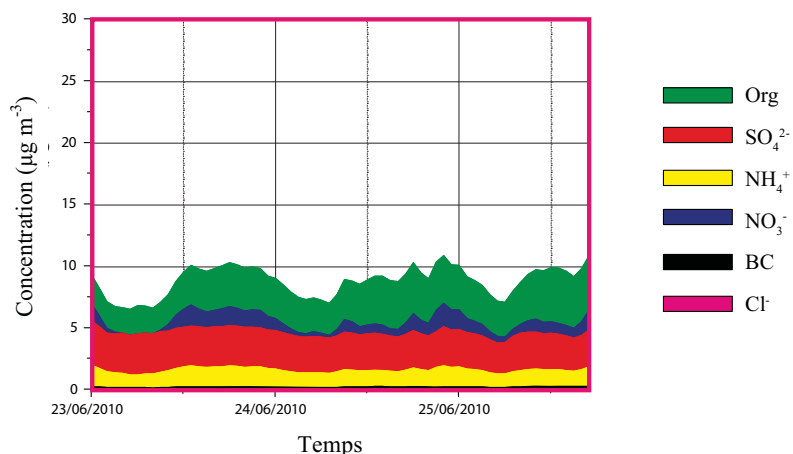


Figure 67 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux rendements en AOS des COVA pour la situation d'été 2010.

L'isoprène

Comme présenté dans la section 1.2.1, l'isoprène est le composé organique volatil d'origine biogénique (COVB) le plus abondamment émis dans l'atmosphère ; il représente à lui seul environ la moitié des émissions de COVB. Or, le rendement en AOS de cette espèce chimique est particulièrement faible puisqu'il se situe entre 1 et 5% (§ 1.2.1). Dans la paramétrisation VBS utilisée dans le cadre de cette étude, le rendement maximal en AOS de l'isoprène est de 2,25% pour une concentration saturante C_i^* de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ en régime haut- NO_x (Tableau 3 ; p 42). Dans cette section, la sensibilité du modèle aux rendements en AOS de l'isoprène est testée. Un facteur 2 est appliqué à ces rendements. Le rendement maximal en AOS de l'isoprène est ainsi estimé à 4,5% ce qui reste cohérent avec les valeurs rapportées dans la littérature (*Carlton et al.*, 2009).

L'impact de ces modifications sur l'évolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle est présenté sur la Figure 68. Par rapport au cas précédent où seuls les rendements en AOS des COVA ont été modifiés, les changements réalisés sur les rendements en AOS de l'isoprène ont un effet moins marqué sur la masse d'aérosols formée. En effet, la concentration massique maximale en aérosol obtenue suite à cette modification est de $9,67 \mu\text{g m}^{-3}$ alors que dans le cas précédent elle s'élevait à hauteur de $10,9 \mu\text{g m}^{-3}$.

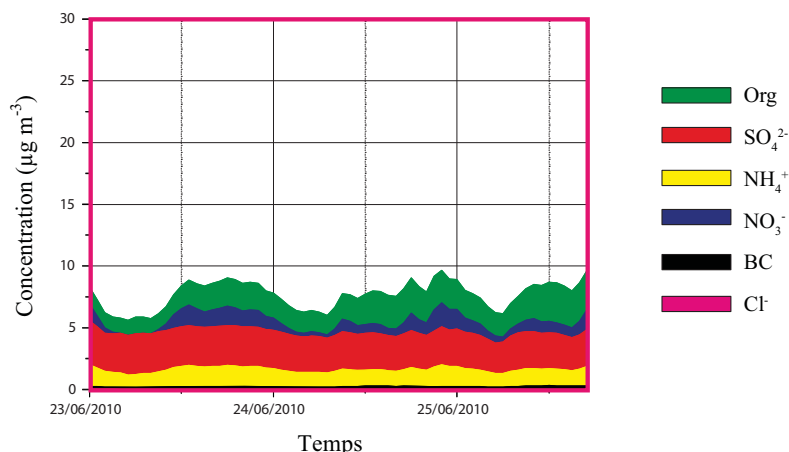


Figure 68 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux rendements en AOS de l'isoprène pour la situation d'été 2010.

La modification des rendements en AOS d'isoprène par un facteur 2 a un faible impact sur la masse d'AOS formée puisque l'écart entre le modèle et les mesures a seulement diminué d'environ 1% en moyenne sur les trois jours simulés (Figure 69).

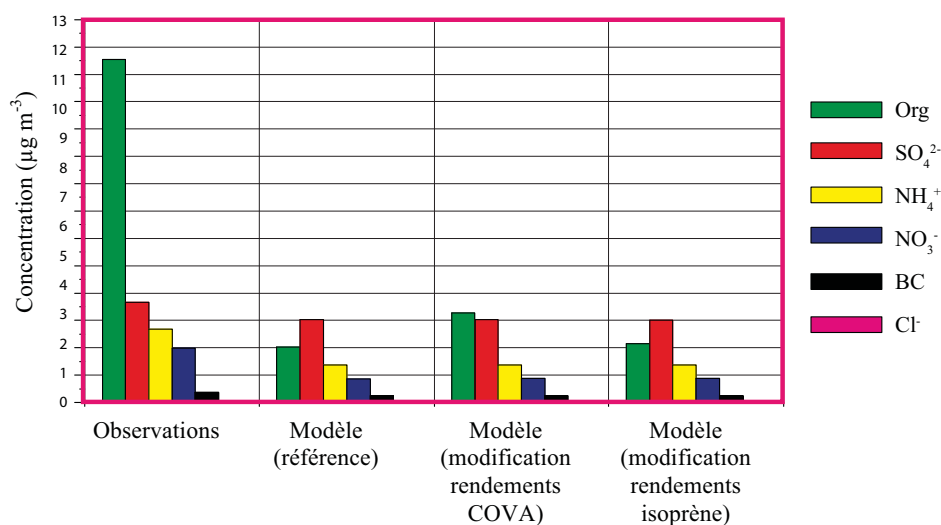


Figure 69 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des rendements en AOS des précurseurs anthropiques gazeux et de l'isoprène, pour la situation d'été 2010.

Ainsi, la sous-estimation des concentrations en aérosols organiques observées par le modèle serait en partie liée aux rendements en AOS des précurseurs gazeux, et plus particulièrement des COVA, qui seraient trop faibles pour correctement représenter le transfert vers la phase particulaire de ces espèces gazeuses. Or, la modification de ces rendements permet d'améliorer la représentation des aérosols organiques par le modèle mais n'est pas suffisante pour simuler les niveaux de concentration en aérosols organiques observés dans l'atmosphère. Lors de l'étude consacrée aux composés organiques volatils (§ 4.1.5), il s'est avéré que les COVA étaient mal représentés par le modèle. Les modifications apportées aux émissions de trois espèces (HC8, TOL et XYL) ont permis d'obtenir des niveaux de concentration simulés en adéquation avec ceux mesurés. Ces espèces gazeuses étant directement

impliquées dans la formation des AOS, nous allons à présent analyser l'impact de la modification des émissions en COVA sur la formation des aérosols organiques.

Les émissions de précurseurs gazeux

Les alcanes (HC8)

Comme vu précédemment (§ 4.1.5), les niveaux d'HC8 simulés par le modèle étaient nettement inférieurs à ceux observés. Un premier test de sensibilité a donc été réalisé en corrigeant les émissions des espèces chimiques de type HC8 par un facteur 50 aboutissant à une nette amélioration des niveaux de concentration de ces espèces. La Figure 70 présente l'évolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle suite à cette modification des émissions. Initialement (Figure 63), la teneur maximale en aérosol simulée pour la situation d'été était de $9,19 \mu\text{g m}^{-3}$. Or, comme le montre la Figure 70, des concentrations en aérosols légèrement supérieures à $10 \mu\text{g m}^{-3}$ apparaissent désormais ce qui témoigne de la présence en plus forte quantité de certains constituants de l'aérosol. Après analyse des différentes teneurs de chacune de ces espèces, il s'avère que la seule ayant subi des modifications est la composante organique de l'aérosol qui a légèrement augmenté. En effet, l'écart entre les concentrations massiques moyennes en aérosols organiques mesurées et simulées sur l'ensemble de la situation d'été 2010 qui était initialement de $10,53 \mu\text{g m}^{-3}$ a légèrement diminué puisqu'il est désormais de $9,04 \mu\text{g m}^{-3}$. Le biais entre les mesures et le modèle a donc diminué d'environ 14%.

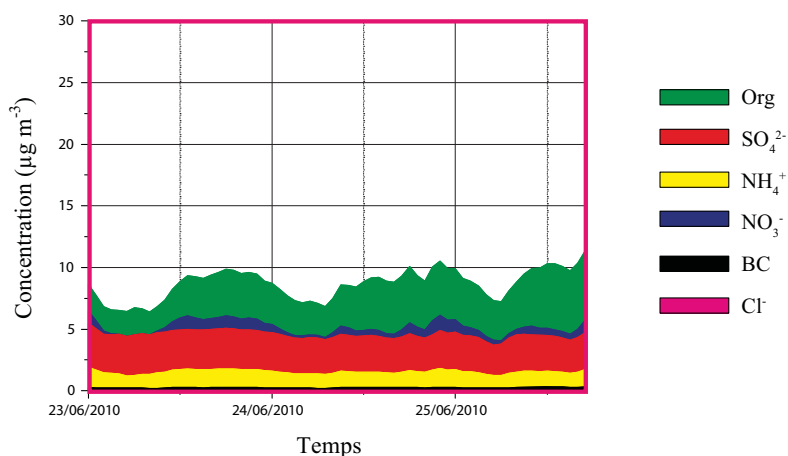


Figure 70 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions d'HC8 pour la situation d'été 2010.

Le toluène (TOL)

Le second test de sensibilité a consisté à multiplier les émissions de TOL par 10 tout en conservant les modifications apportées aux émissions de HC8. L'impact de ces changements sur l'évolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle est présenté sur la Figure 71. La concentration massique moyenne en aérosol subit une augmentation de 28% par rapport à sa valeur initiale et de 11% par rapport au test précédent. Les espèces organiques émises sont bien entendu responsables de cette hausse puisque ces espèces présentent une concentration massique moyenne qui s'élève désormais à $4,53 \mu\text{g m}^{-3}$ soit environ $1 \mu\text{g m}^{-3}$ de hausse par rapport au test précédent. De ce fait, l'écart entre les concentrations massiques moyennes en aérosols organiques

mesurées et simulées est désormais de $8,02 \mu\text{g m}^{-3}$. Finalement, suite à ce nouveau test, le biais entre les mesures et le modèle a été diminué de 23%.

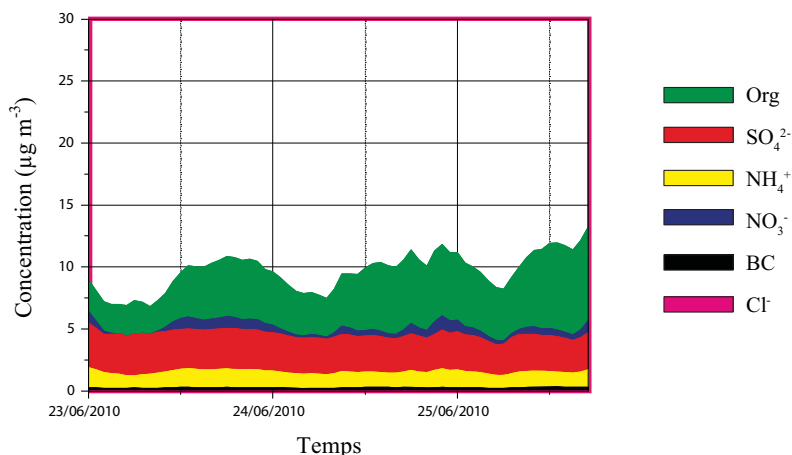


Figure 71 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions de TOL pour la situation d'été 2010.

Le xylène (XYL)

Au cours du dernier test de sensibilité, alors que les émissions de HC8 et de TOL demeurent respectivement multipliées par un facteur 50 et 10, un facteur 10 a été appliqué aux émissions de XYL. La Figure 72, qui représente l'évolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle, met en avant une nouvelle hausse des concentrations en aérosols. En effet, par rapport au test précédent ($\text{HC8} \times 50 + \text{TOL} \times 10$), la concentration massique moyenne en aérosol s'est élevée de $2,02 \mu\text{g m}^{-3}$ ce qui constitue une augmentation de l'ordre de 20%. Ces variations sont une nouvelle fois dues aux aérosols organiques dont la concentration massique moyenne est passée de $4,53$ à $6,55 \mu\text{g m}^{-3}$.

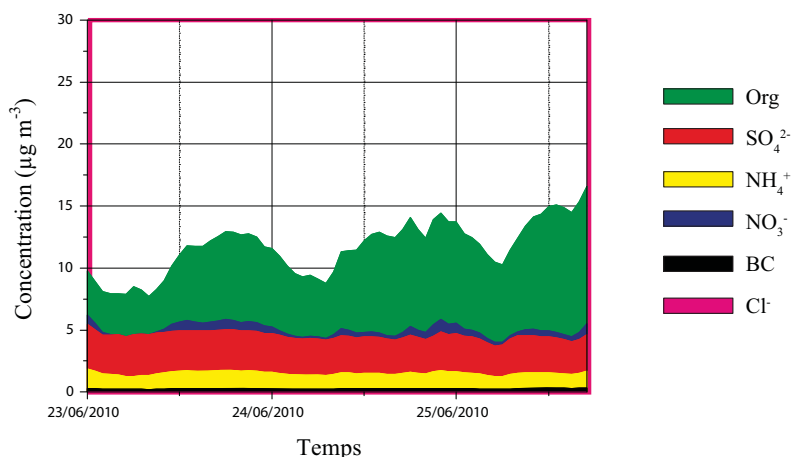


Figure 72 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions de XYL pour la situation d'été 2010.

Suite aux corrections apportées aux émissions de précurseurs gazeux anthropiques (HC8, TOL et XYL), la concentration en aérosols organiques affiche une augmentation significative (Figure 73) : la concentration massique moyenne sur l'ensemble de la période d'été dont la valeur était initialement de

$2,02 \mu\text{g m}^{-3}$ se situe, suite à l'ensemble des corrections apportées aux émissions de HC8, TOL et XYL, à $6,55 \mu\text{g m}^{-3}$. Les teneurs en aérosols organiques ont donc été plus que triplées suite à ces modifications. Ces variations ont finalement contribué à restreindre l'écart avec les mesures réalisées à la station du puy de Dôme. Ce dernier, qui était initialement de $10,53 \mu\text{g m}^{-3}$, ne s'élève alors plus qu'à $6,00 \mu\text{g m}^{-3}$ ce qui constitue une diminution du biais entre les mesures et le modèle de l'ordre de 43 %.

Cette modification des émissions qui se traduit par la présence en plus forte quantité de ces espèces gazeuses d'origine anthropique favorise alors la formation d'AOSA qui contribue à l'augmentation de la matière organique particulaire. Suite à cette étude, il semblerait donc que la sous-estimation des aérosols organiques par le modèle puisse être en partie due à des émissions de COV d'origine anthropique trop faibles. Cependant, bien qu'une amélioration de la représentation des aérosols organiques par le modèle ressorte de cette étude, des différences subsistent par rapport aux observations. Notons que les précurseurs gazeux d'origine anthropique des AOS ne se limitent pas à HC8, TOL et XYL. D'autres espèces telles que HC5 (alcènes dont la réactivité avec $\text{HO}^\bullet$ varie entre $3,4$ et $6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$), OLT (alcènes terminaux), OLI (alcènes internes) ou encore CSL (crésol) sont également impliquées dans la formation des AOSA. Le manque d'informations quant aux concentrations de ces espèces au puy de Dôme n'a pas permis d'évaluer si le modèle les représentait correctement. Il peut cependant être envisagé que les teneurs de ces espèces soient, comme pour HC8, TOL et XYL, sous-estimées par le modèle ce qui expliquerait que la quantité d'aérosol organique simulée demeure inférieure à celle observée. Il serait donc intéressant de disposer de mesures supplémentaires de COV afin de tester cette hypothèse.

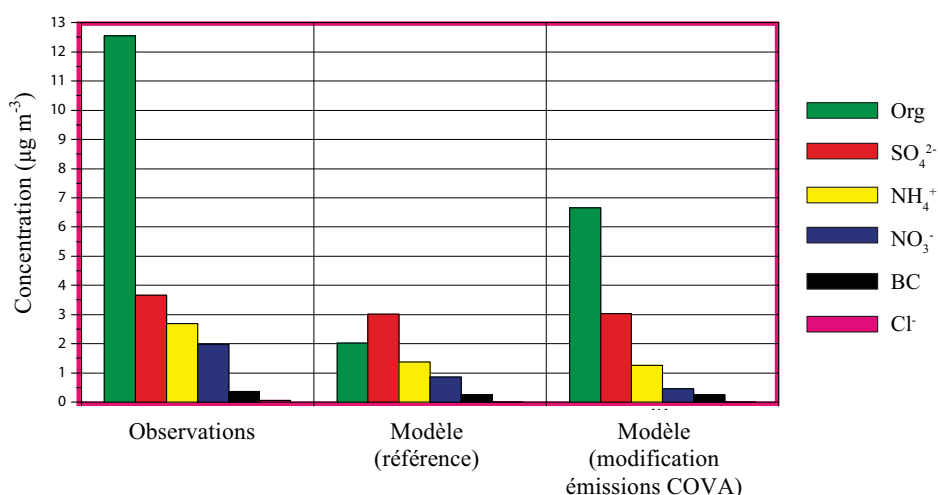


Figure 73 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des émissions de précurseurs anthropiques gazeux, pour la situation d'été 2010.

L'ammoniaque

La composante inorganique des aérosols présente des écarts moins marqués entre le modèle et les observations que la composante organique (Figure 63 et Figure 64). Avec des concentrations massiques moyennes mesurée et observée respectivement de $3,66 \mu\text{g m}^{-3}$ et $3,01 \mu\text{g m}^{-3}$ sur l'ensemble de la situation d'été, soit un écart de $0,65 \mu\text{g m}^{-3}$ entre les mesures et le modèle, les sulfates constituent l'espèce la mieux représentée par le modèle. Les nitrates, dont la différence entre les mesures et le modèle s'élève à hauteur de $1,13 \mu\text{g m}^{-3}$ (mesures : $1,98 \mu\text{g m}^{-3}$, modèle : $0,85 \mu\text{g m}^{-3}$), s'avèrent quant

à eux davantage sous-estimés par le modèle. Cependant, l'espèce pour laquelle les plus forts contrastes apparaissent est l'ammonium puisque la concentration massique moyenne mesurée est de $2,69 \mu\text{g m}^{-3}$ tandis que celle simulée n'est que de $1,37 \mu\text{g m}^{-3}$. L'étude précédente a révélé que la sous-estimation des espèces organiques pouvait être due à des émissions trop faibles de leurs précurseurs. En faisant l'hypothèse que les niveaux plus faibles d'espèces inorganiques simulés soient dus à une mauvaise représentation de leurs précurseurs, un nouveau test de sensibilité sur les émissions de NH_3 a été effectué en raison de son rôle en tant que précurseur gazeux de l'ammonium particulaire. Comme aucune mesure de NH_3 n'est disponible au puy de Dôme, nous avons choisi de manière aléatoire d'appliquer un facteur multiplicatif de 10 aux flux d'émissions d'ammoniaque (NH_3) dans l'inventaire MACCity tout en conservant les modifications apportées aux émissions de COV d'origine anthropique décrites dans la section précédente.

La Figure 74 représente l'évolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle suite à la modification des émissions de NH_3 . Il apparaît que, par rapport à la simulation initiale (Figure 63), non seulement les concentrations en ammonium ont augmenté mais également celles en nitrate. En effet, la concentration massique moyenne en ammonium est passée de $1,37 \mu\text{g m}^{-3}$ à $1,65 \mu\text{g m}^{-3}$ ce qui constitue une hausse d'environ 20% alors que, dans le même temps, celle de nitrate a plus que doublé, passant de $0,85 \mu\text{g m}^{-3}$ à $1,82 \mu\text{g m}^{-3}$. L'augmentation de la teneur en nitrate parallèlement à celle en ammonium résulte de la production de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) lors de la conversion gaz/particule du NH_3 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) (§ 1.1.2).

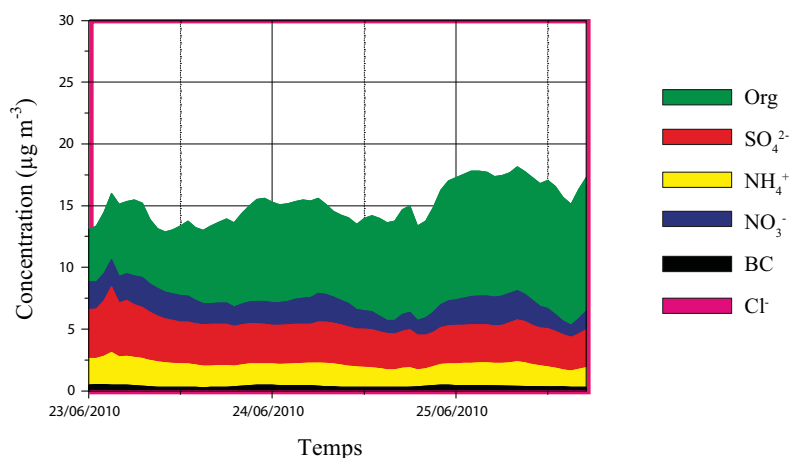


Figure 74 : Evolution temporelle de la composition chimique des aérosols simulée par le modèle WRF-Chem suite aux modifications apportées aux émissions de NH_3 pour la situation d'été 2010.

L'impact de l'ensemble des modifications des émissions de précurseurs gazeux sur la composition chimique de la matière particulaire est présenté sur la Figure 75 qui met en évidence non seulement l'augmentation des espèces organiques suite aux corrections appliquées aux émissions de HC8, TOL et XYL mais également la hausse des concentrations et par conséquent la diminution de l'écart par rapport aux observations obtenues suite aux modifications des émissions de NH_3 . En effet, l'écart entre les observations et le modèle qui était initialement de $1,32 \mu\text{g m}^{-3}$ pour l'ammonium est désormais légèrement plus faible ($1,03 \mu\text{g m}^{-3}$). Concernant les nitrates, leur concentration massique moyenne qui était initialement inférieure à celle observée de $1,13 \mu\text{g m}^{-3}$ est désormais quasiment identique puisque l'écart entre les mesures et le modèle n'est plus que de $0,16 \mu\text{g m}^{-3}$. L'application

d'un facteur 10 aux émissions de NH_3 a donc aboutit à une diminution du biais entre les mesures et le modèle de 22 et 86% respectivement pour l'ammonium et le nitrate particuliers.

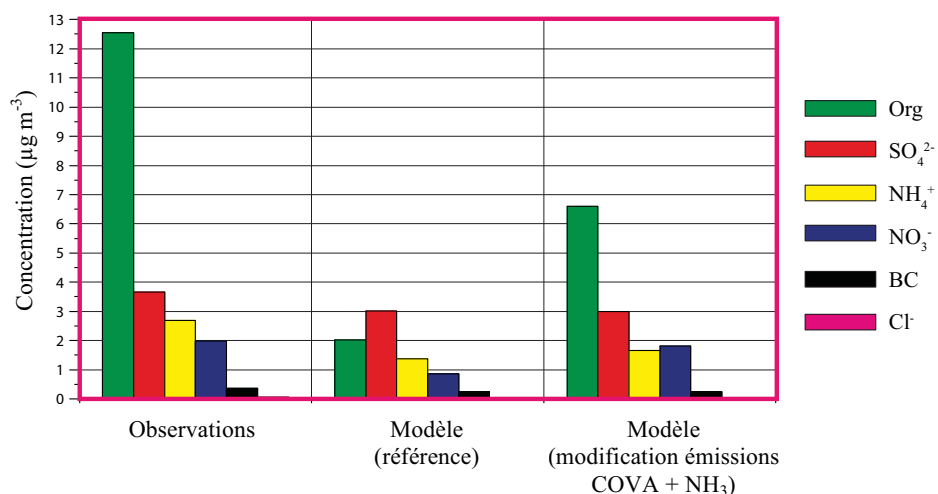


Figure 75 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des émissions de précurseurs anthropiques gazeux et d'ammoniac, pour la situation d'été 2010.

Suite à ce dernier test de sensibilité il apparaît donc que, pour la situation d'été 2010, le NH_3 n'est pas émis en quantités suffisantes pour permettre au modèle de restituer convenablement les niveaux d'ammonium et de nitrate particuliers. Cette sous-estimation des émissions de NH_3 peut être attribuée à l'inventaire d'émission dont la résolution est insuffisante pour rendre compte des variations temporelles des émissions de NH_3 . Or, le puy de Dôme est localisé dans une zone rurale où, à certaines périodes de l'année, les activités agricoles peuvent constituer une source non négligeable de NH_3 . En effet, ces activités, et plus particulièrement les déchets des animaux, représentent la principale source d'émission de NH_3 dans l'atmosphère (§ 1.1.2a). Cependant, il a été démontré que la volatilisation de NH_3 , suite notamment à l'épandage des déchets animaux sous forme de lisier ou de fumier, était fortement corrélée aux conditions météorologiques et aux propriétés des sols notamment pour deux raisons. Tout d'abord, une augmentation de la température ou des vents peut entraîner une libération en quantités plus importantes de NH_3 . Ensuite, les conditions météorologiques (température, précipitations, vitesse du vent) et les propriétés du sol (sec, humide) peuvent affecter le taux d'infiltration dans les sols et par conséquent la durée au cours de laquelle le fumier restera exposé à l'air libre permettant la volatilisation de NH_3 (Huijsmans, 2003). Ainsi, les conditions météorologiques sont déterminantes pour les émissions de NH_3 qui sont plus élevées sous un climat chaud et sec. Reidy et Menzi (2007) estiment par exemple que ces émissions, suite à un épandage réalisé lorsque la température est de 12°C et l'humidité relative de 75%, sont inférieures de 10% à celles estimées lorsque l'épandage a lieu sous une température de 15°C et une humidité relative de 75%. Les émissions de NH_3 disposent ainsi d'une variabilité saisonnière car elles sont particulièrement favorisées en présence de températures chaudes durant l'été. Elles affichent également une variabilité diurne. Les émissions de NH_3 ont généralement tendance à être plus faibles durant la nuit en raison de la diminution de la vitesse des vents, des températures et de l'augmentation de l'humidité. La prise en compte réaliste des émissions de NH_3 nécessiterait donc de lier ces dernières aux conditions météorologiques. Avec l'inventaire utilisé au cours de cette étude, les émissions de NH_3 ne varient qu'en fonction des mois de l'année, elles ne tiennent donc pas compte de la corrélation entre

l'épandage des déchets animaux, les conditions météorologiques et la volatilisation de NH_3 ce qui peut expliquer pourquoi ces émissions sont sous-estimées dans le modèle.

A ce jour, seul le modèle Volt'Air (*Génermont and Cellier, 1997*), développé par l'INRA (Institut National de la Recherche Agricole) depuis 1993, permet de simuler les émissions de NH_3 après apport de lisier, engrais de synthèse et pesticides au champ. Afin de rendre compte de la forte variation temporelle des émissions de NH_3 suite à ces applications, ce modèle détermine la volatilisation à un pas de temps d'une heure sur l'ensemble de la période de volatilisation (quelques jours à semaines) en tenant compte des processus d'équilibre entre les différentes formes chimiques de l'ammoniac et de transfert dans le sol ainsi que du sol vers l'atmosphère. L'application des émissions de NH_3 simulées par ce modèle à un modèle tel que WRF-Chem pourrait permettre d'apporter une amélioration quant à la représentation des niveaux de concentration en NH_3 mais également en ammonium particulaire.

Bilan de l'impact des émissions de précurseurs sur la composition chimique des aérosols

Grâce aux modifications appliquées aux émissions des espèces gazeuses d'origine anthropique (COVA) et d'ammoniac, les concentrations en aérosols organiques, ammonium et nitrate particuliers simulées par le modèle se sont amplifiées. La Figure 76 présente la composition chimique des aérosols mesurée au puy de Dôme, simulée sans modification des émissions et simulée après modification des émissions. Il apparaît nettement que les modifications apportées aux espèces gazeuses ont contribué à améliorer la restitution de la composition chimique des aérosols par le modèle. En effet, en représentant 50% de la masse particulaire, les espèces organiques constituent désormais, comme celles mesurées au puy de Dôme, la fraction majoritaire de l'aérosol. Avec des contributions relatives moyennes s'élevant à hauteur de 17 et 22% respectivement dans les mesures et les résultats de simulation, la seconde espèce présente en plus forte quantité dans l'aérosol s'avère être les sulfates. De légères différences persistent au niveau de l'ammonium et du nitrate mais ils contribuent chacun à environ 10% de la masse particulaire. Enfin, les espèces minoritaires restent le carbone-suie et le chlore.

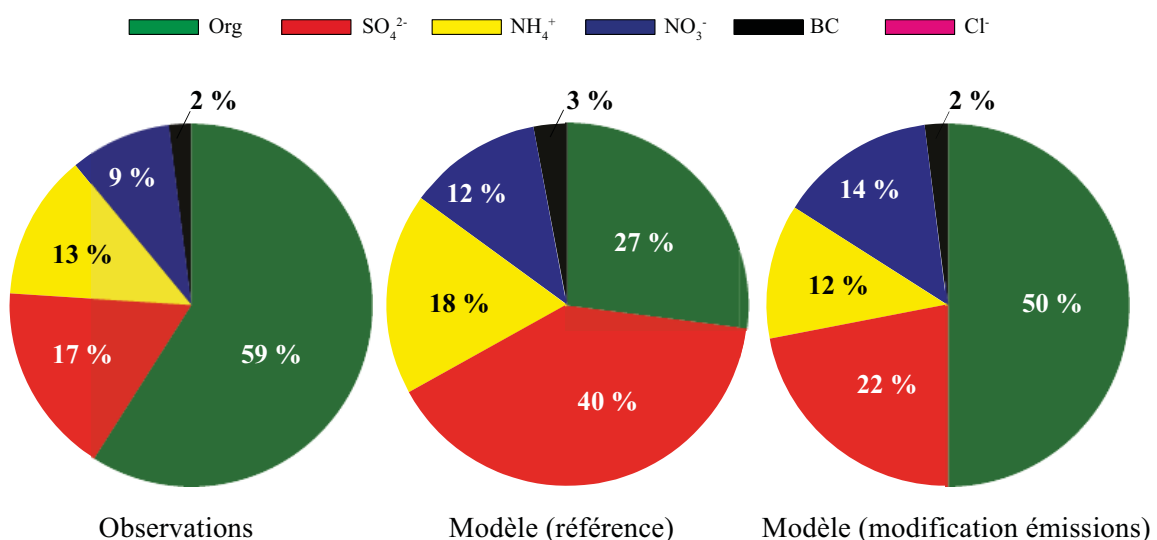


Figure 76 : Contributions relatives moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol à la masse particulaire totale mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem avant (centre) et après modification des émissions (droite) pour la situation été 2010.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence le fait que les émissions des précurseurs gazeux d'origine anthropique des AOS étaient probablement sous estimées dans l'inventaire d'émission. Les modifications des émissions suite à ces constatations ont permis non seulement d'améliorer la restitution des concentrations en COV d'origine anthropique par le modèle mais également d'augmenter les niveaux de concentration des aérosols organiques. Les émissions d'ammoniaque étaient également trop faibles; la considération de l'augmentation de leur intensité a permis non seulement d'augmenter la concentration en ammonium particulaire mais également celle en nitrate témoignant ainsi de la formation de particules de nitrate d'ammonium.

Les rendements en AOS et émissions de précurseurs gazeux

D'après les études précédentes, à la fois les rendements en AOS des précurseurs gazeux d'origine anthropique et les émissions de ces espèces seraient sous-estimés par le modèle. Dans cette section, un dernier test de sensibilité est effectué et présenté sur la Figure 77 : les émissions des espèces gazeuses sont corrigées en utilisant les facteurs définis précédemment et un facteur 2 est appliqué aux rendements en AOS des COVA.

Les tests sur les émissions et les rendements en AOS permettent une nette diminution des écarts entre les mesures et le modèle puisque la différence n'est plus que de $0,94 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne. La concentration massique moyenne en espèces organiques simulée ($13,66 \mu\text{g m}^{-3}$) est désormais du même ordre de grandeur que celle observée ($12,55 \mu\text{g m}^{-3}$). Par ailleurs, les concentrations massiques en ammonium et nitrate particulaires ont augmenté respectivement de $0,29 \mu\text{g m}^{-3}$ et $0,97 \mu\text{g m}^{-3}$ en raison de la modification des émissions de NH_3 qui, comme nous l'avons vu dans la section précédente, favorise la production de nitrate d'ammonium.

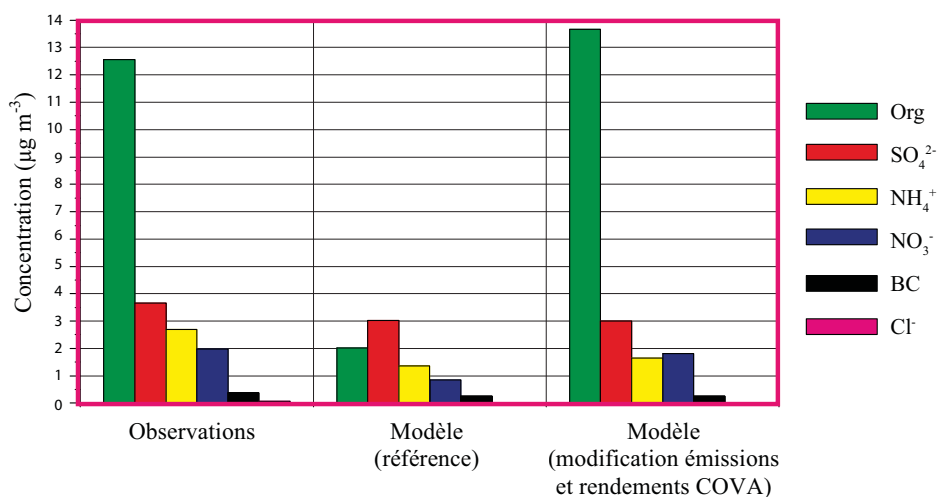


Figure 77 : Concentrations massiques moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol mesurées au puy de Dôme et simulées par le modèle WRF-Chem avant et après modification des émissions de COVA, d'ammoniac et des rendements en AOS des COVA, pour la situation d'été 2010.

La Figure 78 présente la contribution relative des espèces chimiques à la composition chimique des aérosols mesurée au puy de Dôme, simulée sans modification des émissions et des rendements en AOS et simulée après correction de ces paramètres. Les modifications apportées aux émissions et rendements en AOS des espèces gazeuses améliorent considérablement la composition chimique des aérosols simulée par le modèle. Les espèces organiques représentent la fraction nettement majoritaire

de la masse particulaire observée et simulée avec des contributions relatives estimées respectivement à 59 et 67%. Les contributions relatives des espèces inorganiques, et plus particulièrement du sulfate et du nitrate particulaire, sont légèrement plus faibles dans le modèle par rapport aux observations. Cet effet est lié au fait que les concentrations massiques de ces espèces simulées par le modèle soient encore inférieures à celles observées (Figure 77). La contribution relative du nitrate à la composition chimique de l'aérosol est identique dans les observations et les résultats de simulation.

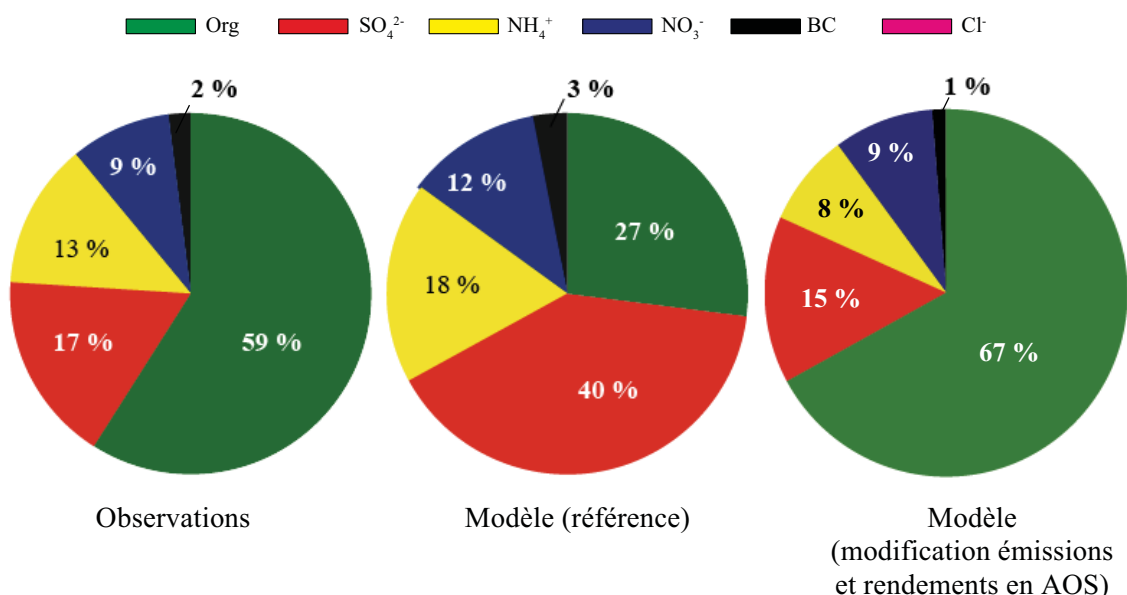


Figure 78 : Contributions relatives moyennes de chaque espèce constitutive de l'aérosol à la masse particulaire totale mesurées au puy de Dôme (gauche) et simulées par le modèle WRF-Chem avant (centre) et après modification des émissions et rendements en AOS (droite) pour la situation été 2010.

Dans cette étude, les comparaisons modèle/mesures n'ont été effectuées que sur le site du puy de Dôme. Le nombre d'étude utilisant le modèle WRF-Chem en Europe étant très limité, il serait désormais intéressant d'étendre ces comparaisons à d'autres sites de mesures localisés en Europe en utilisant le même inventaire d'émissions anthropiques que dans notre étude. De telles comparaisons permettraient de voir si la sous-estimation des aérosols organiques est généralisée ou si elle est spécifique au puy de Dôme. Ceci permettrait non seulement d'évaluer l'inventaire d'émission mais également les mécanismes de formation des aérosols inorganiques et organiques. Par ailleurs, en confrontant les résultats de simulation à des mesures réalisées sur plusieurs sites, il serait possible d'évaluer l'impact des modifications apportées aux émissions anthropiques et aux rendements en AOS des COVA sur les espèces gazeuses et particulaires à travers l'Europe.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La modélisation de la composition chimique des particules d'aérosol, et plus particulièrement de la fraction organique de ces particules, est devenue depuis quelques années un enjeu majeur dans la compréhension des processus d'émissions, de formation et de vieillissement des particules dans l'atmosphère (*Hallquist et al., 2009*). Afin de modéliser ces processus complexes, des paramétrisations sophistiquées dédiées aux aérosols organiques secondaires (AOS) ont été développées et implémentées dans les modèles de chimie-transport (*Kanakidou et al., 2005*). Ces paramétrisations demeurent incertaines car elles sont développées de manière empirique sur la base d'expériences menées en chambre de simulation qui renseignent les transformations chimiques subies par un nombre limité de COV et sont réalisées dans des conditions éloignées des conditions atmosphériques. L'amélioration de ces paramétrisations nécessite d'identifier les paramètres sensibles liés aux émissions et aux processus régissant l'évolution des aérosols organiques dans l'atmosphère.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse était d'évaluer les performances du modèle WRF-Chem à simuler les variations saisonnières de la composition chimique des aérosols et en particulier celles des aérosols organiques. Pour cela, les résultats de simulation ont été comparés aux mesures effectuées à la station du puy de Dôme qui documentent non seulement les conditions météorologiques, les concentrations des espèces chimiques gazeuses mais aussi les propriétés chimiques détaillées des particules d'aérosol par spectrométrie de masse.

Afin d'intégrer les données fournies par un cadastre d'émissions anthropiques récent au modèle WRF-Chem, nous avons dans un premier temps développé un système de prétraitement en collaboration avec le LATMOS (Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales). Ce système, décrit en détails dans le chapitre 2, permet d'interpoler les données fournies par le cadastre d'émission sur la grille du modèle WRF-Chem et de regrouper les espèces chimiques émises dans les espèces modélisées du mécanisme chimique en phase gazeuse RACM (*Stockwell et al., 1997*). Ce système offre l'avantage d'être facilement modifiable et pourra permettre à l'avenir d'adapter les données d'émissions fournies par d'autres cadastres à n'importe quel mécanisme chimique en phase gazeuse.

Le chapitre 3 présente les premiers résultats obtenus avec le modèle WRF-Chem, appliqué à trois situations bien documentées du point de vue de l'observation (*Frenay et al., 2011*). Ces situations correspondent à différentes saisons (automne, hiver, été) durant lesquelles des masses d'air de diverses origines ont été échantillonnées au puy de Dôme. Les origines des masses d'air simulées par le modèle WRF-Chem ont été validées par comparaison à celles déterminées par *Frenay et al. (2011)* via le modèle numérique offline HYSPLIT, modèle lagrangien reconnu pour l'étude de la dispersion atmosphérique. Les résultats ont également montré la capacité du modèle à reproduire les variations de la localisation du puy de Dôme vis-à-vis de la couche limite atmosphérique suivant les saisons et les moments de la journée. Comme généralement observé au puy de Dôme à partir de données LIDAR (*Venzac et al., 2009 ; Hervo, 2013*), le site est simulé en couche limite le jour et en troposphère libre la nuit durant l'été et principalement en troposphère libre l'hiver.

Le chapitre 4 présente tout d'abord les résultats des comparaisons modèle/mesures portant sur les polluants gazeux mesurés de manière continue à la station du puy de Dôme (oxydes d'azote, ozone, dioxyde de soufre et monoxyde de carbone). Pour effectuer ces comparaisons, une méthode fondée sur le rapport des concentrations en NO_x et NO_y simulées par le modèle a été développée afin d'éliminer

les interférences induites dans les mesures de NO_2 par les NO_y . Suite à ces corrections, les comparaisons modèle/mesures ont montré que les niveaux et l'évolution temporelle des concentrations en NO_x , O_3 et CO mesurées étaient globalement bien reproduits par le modèle. Bien que les niveaux de concentration en SO_2 aient tendance à être sous-estimés par le modèle, ceci a permis de mettre en évidence le fait qu'à la fois les émissions, le transport et la réactivité chimique étaient bien représentés par le modèle.

La variabilité de la composition chimique des particules d'aérosol a ensuite été étudiée. L'analyse de la fraction grossière des aérosols a montré qu'il était possible de caractériser l'origine des masses d'air par la composition chimique de ces particules : des concentrations plus importantes respectivement en particules primaires d'origine anthropique, sels de mer et particules désertiques étant simulées dans le cas de masses d'air d'origines « continentale », « marine » et « méditerranéenne ». Suite à l'analyse de la fraction fine des aérosols, il s'est avéré que les concentrations en aérosols organiques simulées disposaient d'une forte variabilité saisonnière avec des concentrations nettement plus importantes en été par rapport à l'automne et à l'hiver liées aux précurseurs gazeux biogéniques des AOS. Des différences ont été observées sur les niveaux de concentration des constituants de l'aérosol (aérosols organiques primaires, secondaires biogéniques et anthropiques) suivant la localisation du site en milieu rural ou urbain : les aérosols organiques étant principalement constitués d'espèces primaires en milieu urbain et secondaires en milieu rural. Il a également été mis en évidence que des pics de concentration en aérosols organiques pouvaient résulter de phénomènes particuliers tels que des feux de biomasse.

La comparaison des résultats de simulation aux mesures AMS réalisées au puy de Dôme a montré que le modèle était capable de reproduire les variations saisonnières de la composition chimique des aérosols observées avec des concentrations en masse pour la majorité des espèces (espèces organiques, sulfates et ammonium) supérieures durant l'été par rapport à l'hiver. Une analyse détaillée de la contribution de chaque espèce constitutive de l'aérosol (organiques, sulfates, nitrate, ammonium, chlore, carbone-suie) à la matière particulaire totale a mis en évidence les difficultés du modèle à convenablement reproduire les niveaux de concentrations et plus particulièrement ceux en aérosols organiques. Ces espèces se sont avérées être nettement sous-estimées par le modèle et plus particulièrement lors de la situation d'été. Les rendements en AOS des COV d'origine anthropique ont alors été augmentés ce qui a contribué à favoriser le transfert des COV vers la phase organique particulaire et entraîné une hausse de la masse d'AOS formée. Grâce aux mesures de concentrations en COV réalisées au puy de Dôme, les émissions de COV d'origine anthropique, dont les niveaux de concentration étaient fortement sous-estimés par le modèle, ont pu être corrigées. Ces corrections ont permis d'obtenir des niveaux de concentration en COV anthropiques simulés en adéquation avec ceux mesurés. La modification des rendements en AOS des COVA et de leurs émissions a finalement permis de simuler convenablement les niveaux de concentrations en aérosols organiques observés au puy de Dôme.

Cette thèse ouvre la voie à de nouvelles améliorations pouvant être apportées aux émissions de précurseurs gazeux d'AOS pris en compte dans les modèles. La procédure d'agrégation mise en application au cours de cette thèse est fondée sur un inventaire d'émission américain datant des années 1990 (*Middleton et al., 1990*) où les taux d'émission d'une multitude d'espèces gazeuses sont renseignés de manière détaillée. Ces taux d'émission ont été utilisés afin d'évaluer le pourcentage d'espèce émise devant être affecté à une espèce modélisée dans le cas où une espèce de l'inventaire européen MACCity (*Granier et al., 2011*) correspondait à plusieurs espèces modélisées. Or, les

émissions d'espèces gazeuses en Europe ne sont pas nécessairement identiques à celles des Etats-Unis et les taux d'émission de ces espèces sont probablement différents à l'heure actuelle par rapport aux années 1990. La méthode utilisée pour agréger les espèces chimiques émises dans les espèces modélisées est donc incertaine. Il serait intéressant d'effectuer de nouveaux tests de sensibilité en modifiant les pourcentages utilisés pour dissocier les espèces émises ce qui permettrait d'évaluer l'impact de ces paramètres sur les aérosols organiques simulés. Il conviendrait également de considérer des profils temporels horaires d'émission d'espèces gazeuse et particulaire afin de mieux simuler l'évolution de ces polluants dans l'atmosphère (*Menut et al., 2012*). La répartition des espèces particulières émises (OC, BC) dans les modes Aitken et accumulation mais également les paramètres définissant la distribution initiale en taille des particules (diamètre géométrique moyen, déviation standard) pourraient être modifiés en se basant sur les distributions mesurées sur des sites européens. Par ailleurs, dans cette étude nous avons mis en évidence une sous-estimation des émissions de COV anthropiques. Or, des mesures n'étant disponibles au puy de Dôme que pour un nombre limité de COV, il n'a pas été possible d'évaluer si l'ensemble des émissions de COV anthropiques était sous-estimé. Disposer de mesures supplémentaires de COV permettrait de tester cette hypothèse et d'apporter si nécessaire les corrections appropriées.

Dans cette étude, les comparaisons modèle/mesures ont été effectuées sur le site du puy de Dôme. Par la suite, il serait nécessaire d'étendre ces comparaisons à d'autres sites localisés en Europe. Ceci permettrait d'évaluer si la sous-estimation des aérosols organiques par le modèle WRF-Chem est spécifique au site de haute altitude. En imaginant que les concentrations en aérosols organiques soient sous-estimées par le modèle sur l'ensemble des stations européennes, il serait alors possible de modifier les rendements en AOS des COV dans le modèle mais également les taux d'émission de ces espèces directement dans l'inventaire. Ceci permettrait d'évaluer l'impact de ces modifications sur les espèces gazeuses et particulières à travers l'Europe. L'extension des comparaisons modèle/mesures à d'autres stations européennes est déjà en cours dans le cadre d'une intercomparaison entre les modèles WRF-Chem et MésoNH menée en collaboration avec le Laboratoire d'Aérodologie.

Un point à améliorer concerne la paramétrisation « Volatility Basis Set » utilisée dans le cadre de cette étude. Dans cette paramétrisation, les aérosols organiques primaires (AOP) sont considérés comme des espèces non-volatiles ; les AOP émis ne sont pas partitionnés entre les phases gazeuse et particulaire, ne sont pas distribués dans les différentes classes de volatilité et ne subissent donc pas de vieillissement chimique. Or, *Robinson et al. (2007)* ont montré qu'une fraction des AOP était constituée d'espèces semi-volatiles susceptibles de se retrouver en phase gazeuse et d'être transférées vers la phase particulaire. Suite à une intercomparaison entre différentes paramétrisations VBS, *Bergström et al. (2012)* ont rapporté que lorsque les AOP émis sont partitionnés entre les phases gazeuse et particulaire et distribués entre les différentes classes de volatilité, les concentrations en aérosols organiques simulées sont plus élevées et en meilleur accord avec les observations. La prise en compte de la volatilité et du vieillissement chimique des AOP dans la paramétrisation VBS utilisée dans le cadre de cette thèse permettrait de décrire de manière plus réaliste les propriétés de l'aérosol organique et probablement de simuler des concentrations en aérosols organiques plus proches des observations. La paramétrisation VBS étant développée de manière empirique sur la base de mesures réalisées en laboratoire, il conviendrait également de tester la sensibilité du modèle à d'autres paramètres déterminés expérimentalement, comme par exemple les taux de réaction de certains COV, par confrontation à des observations. Il serait également intéressant d'affiner l'étude de l'impact des

rendements en AOS des COV sur la masse de matière organique particulaire formée en modifiant individuellement le rendement de chacun des COV contribuant à la formation d'AOS. Ceci pourrait permettre de corriger les valeurs de ces paramètres implémentées dans la paramétrisation VBS.

Depuis quelques années, il a été démontré que les composés organiques semi-volatils, et certains de leurs produits d'oxydation fortement solubles, se dissolvent dans la phase aqueuse du nuage où ils subissent des transformations chimiques (oxydation, oligomérisation). Suite à l'évaporation des gouttelettes nuageuses, ces produits plus oxydés retournent en phase gazeuse où ils sont susceptibles de contribuer à la production d'aérosols organiques secondaires (*Ervens et al., 2011*). Or, même si les réactions aqueuses constituent une source supplémentaire d'AOS, elles demeurent très peu implémentées dans les modèles de chimie-transport. Le couplage d'un module chimique dédié à la chimie des nuages aux modules chimiques gazeux et particuliers pourrait permettre de mieux représenter les transformations chimiques subies par les COV et par conséquent d'améliorer les concentrations en AOS simulées par le modèle.

ANNEXE A : LES ESTIMATEURS STATISTIQUES

Lors de la comparaison modèle/mesures des polluants gazeux présentée dans le Chapitre 4, divers estimateurs statistiques ont été utilisés afin de caractériser les écarts/similitudes entre les résultats de simulation et les observations.

A.1 Le biais

Le biais, ou erreur moyenne, correspond à la moyenne des écarts entre les valeurs simulées et observées et est défini par :

$$biais = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i - O_i)$$

avec S_i la valeur simulée, O_i la valeur observée et N le nombre de couples prévisions-observations.

Il décrit la tendance générale du modèle à prévoir des valeurs trop hautes ou trop basses par rapport aux observations et prend donc une valeur nulle lorsque les résultats de simulation et les observations sont parfaitement identiques.

A.2 L'erreur quadratique moyenne (MSE)

L'erreur quadratique moyenne (MSE) mesure la moyenne des carrés entre les résultats de simulation et les observations et s'exprime généralement sous la forme d'une racine carrée (RMSE) de telle sorte que :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i - O_i)^2}$$

Par rapport au biais, la RMSE accorde plus de poids aux larges écarts mais n'indique toutefois pas la direction des ces derniers.

A.3 Le coefficient de corrélation (r)

Le coefficient de corrélation (r) renseigne sur la relation linéaire entre les valeurs simulées et celles observées et est donnée par :

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (S_i - \bar{S}) \cdot (O_i - \bar{O})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (S_i - \bar{S})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}}$$

avec $\bar{S}$ et $\bar{O}$ les moyennes des valeurs simulées et observées.

Une valeur de coefficient de corrélation nulle indique que les observations et les résultats de simulation n'ont aucun lien entre eux. La corrélation est alors d'autant plus forte que les valeurs tendent vers 1 (en phase) ou -1 (opposition de phase).

ANNEXE B : SITUATION HIVERNALE DE 2009

Durant la période hivernale qui se limite à la journée du 3 Mars 2009, des mesures de polluants gazeux (NO_x , O_3 , SO_2 et CO) ont été effectuées à la station d'observation du puy de Dôme. Cette situation se limitant à une seule journée, elle n'est pas nécessairement représentative des niveaux de pollution hivernaux. Dans cette section, les résultats des comparaisons modèle/mesures présentés permettent de donner un aperçu de la capacité du modèle à restituer les niveaux de concentration des polluants observés. Le Tableau 17 présente les concentrations moyennes observées et simulées ainsi que les divers indicateurs statistiques de la comparaison des observations avec les résultats de simulation pour cette période.

Les valeurs des concentrations moyennes en NO_x simulée et observée ainsi que la valeur du biais (0,8) entre les mesures et le modèle mettent en évidence une surestimation des niveaux de NO_x par le modèle d'un facteur proche de 2. Le modèle reproduit convenablement les niveaux de NO observés comme en témoigne la valeur du coefficient de corrélation entre le modèle et les mesures qui est supérieure à 0,77. Les différences apparaissant pour les NO_x sont principalement dues au NO_2 , espèce pour laquelle la concentration moyenne simulée est environ 2 fois supérieure à celle mesurée. Concernant l'ozone (O_3), comme nous l'avons vu dans la section 4.1, il présente une forte variabilité saisonnière : les niveaux de concentration en O_3 sont plus élevés en été qu'en automne. Les concentrations moyennes en O_3 pour les situations d'automne 2008 et hiver 2009 sont très proches. Pour cette dernière situation, le modèle a tendance à légèrement sous-estimer les concentrations en O_3 comme le montre la valeur du biais (-4,9 ppbv). La valeur proche de zéro du coefficient de corrélation entre les mesures et le modèle concernant le SO_2 montre que, comme pour les autres situations (§ 4.1), les niveaux de concentration en SO_2 observés sont mal reproduits par le modèle : ils sont sous-estimés (biais = - 0,4 ppbv). Par rapport aux autres situations (automne 2008 : Tableau 12 ; été 2010 : Tableau 13 page 120), le CO présente de plus fortes concentrations durant l'hiver, période durant laquelle il est sous-estimé par le modèle (biais négatif).

	Moyenne observée ± écart-type (ppbv)	Moyenne simulée ± écart-type (ppbv)	r	biais	RMSE
NO	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,3	0,77	0,1	0,2
NO ₂	0,6 ± 0,3	1,3 ± 0,8	0,71	0,7	0,9
NO _x	0,7 ± 0,4	1,5 ± 0,9	0,77	0,8	1,1
O ₃	43,6 ± 2,5	38,7 ± 5,0	0,40	-4,9	6,6
SO ₂	0,2 ± 0,2	0,0 ± 0,0	-0,07	-0,4	0,3
CO	149,9 ± 5,9	143,9 ± 6,0	-0,17	-6,0	10,7

Tableau 17 : Comparaison entre les résultats de simulation du modèle WRF-Chem et les mesures réalisées à la station d'observation du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009 (03/03/2009).

B.1 Le monoxyde et le dioxyde d'azote

Comme présenté dans la section 4.1.1, au puy de Dôme les mesures de NO_2 sont réalisées *via* un analyseur disposant d'un convertisseur au molybdène. Cette technique de mesure ne permet pas d'accéder directement aux concentrations en NO_2 , des oxydes d'azote tels que l'acide nitrique (HNO_3), le nitrate de peroxyacétyle (PAN) ou les nitrates organiques peuvent interférer de manière significative sur les mesures en contribuant au signal du NO_2 et conduire à une surestimation des concentrations en NO_2 . Pour rappel, afin d'éliminer les interférences induites par ces composés de type NO_z ($\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x$), une méthode basée sur les résultats de simulation a été élaborée. Une description détaillée de cette méthode est fournie dans la section 4.1.1a). Les résultats obtenus suite à la correction des mesures sont présentés sur la Figure 79 pour NO (a) et NO_2 (b).

Comme pour la situation d'automne 2008 (Figure 49a), l'évolution temporelle du NO affiche un cycle diurne : les concentrations en NO mesurées augmentent à partir de 6h00 - 7h00. Cette variation des concentrations est bien reproduite par le modèle. Ensuite, les concentrations en NO mesurées restent globalement constantes durant la journée. Les concentrations en NO simulées par le modèle ont tendance à augmenter jusqu'en début d'après-midi. Elles atteignent environ 0,75 ppbv aux alentours de midi alors que celles mesurées ne dépassent pas 0,25 ppbv. Cette augmentation des concentrations en NO durant la matinée est probablement due à la formation de NO suite à la photolyse de NO_2 qui se met en place dès le lever du soleil. Dans l'après-midi, les concentrations mesurées et observées diminuent progressivement et sont quasiment nulles à partir de 18h00 ; le NO aurait tendance à réagir avec O_3 .

Les concentrations en NO_2 observées au puy de Dôme varient peu durant la journée. Le modèle montre des concentrations plus élevées qui croissent progressivement tout au long de la journée (+1,7 ppbv) avant de diminuer en fin de journée. Cette augmentation peut être due à la formation de NO_2 lors de la réaction entre NO et O_3 ou reliée au passage du puy de Dôme dans la CLA simulé par le modèle (Figure 37). Les mesures indiquent plutôt que le puy de Dôme serait en troposphère libre, ce qui est classiquement observé en période hivernale. Le modèle aurait tendance donc à surestimer la hauteur de la couche limite pour cette période.

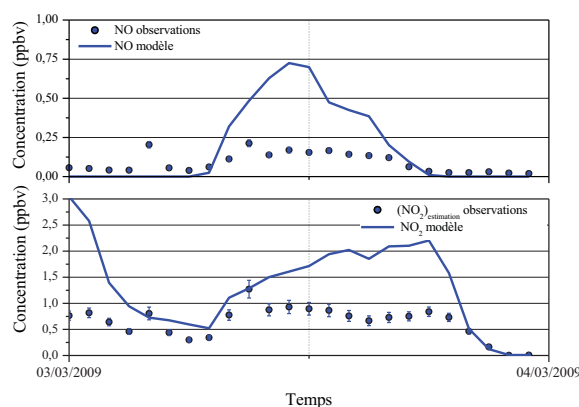


Figure 79 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations en NO simulées par le modèle WRF-Chem et mesurées à la station du puy de Dôme (a) et des concentrations en NO_2 simulées par le modèle WRF-Chem et estimées pour les mesures réalisées la station du puy de Dôme (b) pour la situation d'hiver 2009.

B.2 L'ozone

Les concentrations en O_3 mesurées à la station du puy de Dôme pour la situation hivernale de 2009 sont particulièrement bien reproduites par le modèle sur les premières heures de la journée (Figure 80). A partir de 12h00, les concentrations en O_3 simulées par le modèle diminuent de quelques ppbv alors qu'au niveau des observations elles auraient plutôt tendance à augmenter. Comme nous l'avons vu précédemment, les concentrations en NO simulées par le modèle diminuent dans l'après-midi et celles en NO_2 augmentent. Il semblerait donc que la réaction de NO avec O_3 soit à l'origine de la formation de NO_2 mais également de la destruction d' O_3 dans le modèle. Au niveau des observations, les concentrations en NO et NO_2 n'affichent pas de fortes variations, il est donc difficile de prévoir l'évolution des concentrations en O_3 . La réactivité chimique et le transport d' O_3 depuis d'autres sources sont autant de facteurs pouvant être à l'origine de l'augmentation des concentrations observées.

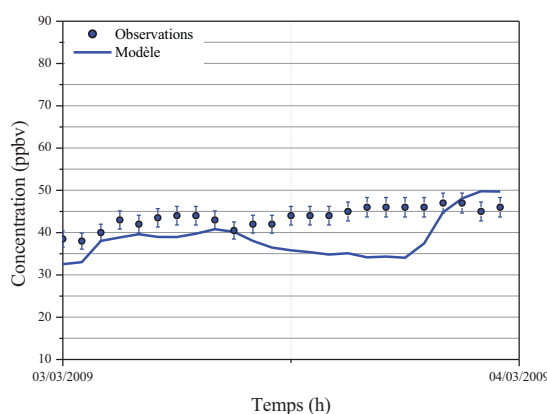


Figure 80 : Evolutions temporelles des concentrations en O_3 simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009.

B.3 Le dioxyde de soufre

Les concentrations en SO_2 simulées par le modèle, bien que relativement faibles (13 pptv en moyenne sur la journée), présentent toutefois deux maxima : le 1^{er} à 8h00 et le 2nd, moins marqué, à 19h (Figure 81). Les mesures ne semblent pas indiquer ces deux maxima. Cependant, en ignorant les concentrations exceptionnellement élevées en SO_2 apparaissant dans les mesures entre 4h00 et 5h00, une tendance similaire peut être observée : un 1^{er} maximum peut être observé entre 7h00 et 9h00 et un 2nd en fin de journée, entre 17h00 et 20h00. Le modèle ne parvient pas à reproduire les niveaux de concentration observés pour cette situation mais simule cependant une tendance générale en accord avec les mesures.

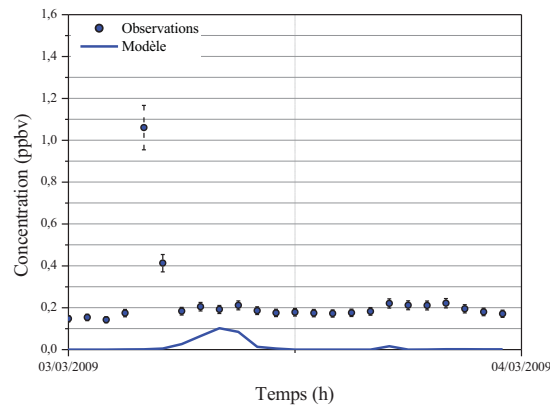


Figure 81 : Evolutions temporelles des concentrations en SO_2 simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009.

B.4 Le monoxyde de carbone

En hiver 2009, une sous-estimation des concentrations en CO par le modèle apparaît. Cependant, l'étude de l'évolution des concentrations sur cette période limitée à une journée montre que les écarts se situent principalement la nuit. En considérant les marges d'erreur affectées aux mesures, il apparaît clairement que durant la journée, entre 7h00 et 20h00, les concentrations en CO simulées sont en adéquation avec celles observées. En revanche, sur les premières et dernières heures de la journée, les résultats de simulation et les mesures suivent des évolutions anti-corrélées pouvant être liées à une mauvaise représentation du transport des polluant par le modèle.

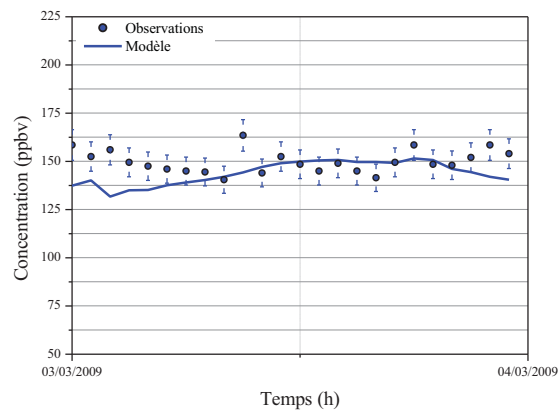


Figure 82 : Evolutions temporelles des concentrations en CO simulées par le modèle WRF-Chem et observées à la station du puy de Dôme pour la situation d'hiver 2009.

ANNEXE C : MODELLING OF GAS AND AEROSOL CHEMISTRY OVER EUROPE : INTERCOMPARISON OF MESO-NH AND WRF/CHEM MODELS

A. Berger^{1*}, C. Barbet^{2*}, M. Leriche^{1*}, L. Deguillaume², C. Mari¹, N. Chaumerliac², N. Bègue³, P. Tulet³, D. Gazen¹, J. Escobar¹.

¹Laboratoire d'Aérodynamique, UMR 5560 (CNRS, Université Paul Sabatier), Toulouse, France

²Laboratoire de Météorologie Physique, UMR 6016 (CNRS, Université Blaise Pascal), Aubière, France

³Laboratoire de l'atmosphère et des Cyclones, UMR 8105 (CNRS, Météo-France, Université de La Réunion), Saint-Denis de La Réunion, France.

*Correspondence to:

M. Leriche (Maud.Leriche@aero.obs-mip.fr),

C. Barbet (C.Barbet@opgc.univ-bpclermont.fr).

Abstract

Gas and aerosol chemistry of mesoscale models Meso-NH and WRF/CHEM were evaluated on three cases over Europe. These one-day duration cases were selected from Freney et al. (2011) and occurred at different seasons. To assess the performance of the two models, several surface hourly databases from observation stations over Europe were used, together with airborne measurements. For both models, the meteorological fields were in good agreement with measurements. Winds presented the largest normalized mean bias integrated over all European stations for both models. Except during the night, where daily constant primary species emissions accumulate at the surface, gas chemistry was also well simulated by the models. Results show that Meso-NH systematically overestimated O₃ concentrations whereas WRF/CHEM underestimated them over Europe as a whole. In parallel, simulated NO_x and SO₂ concentrations presented a weak bias for both models. The diurnal evolution of the bias of these three compounds showed a systematic shift for both models, suggesting that photochemistry is close between the two models and that observed differences were mainly due to transport schemes and parameterization (turbulence, advection, boundary layer height). The PM_{2.5} bulk mass was overestimated by Meso-NH over Europe and slightly underestimated by WRF/CHEM. More locally, the systematic underestimation of volatile organic compounds in the gas phase simulated by WRF/CHEM at three stations was correlated with the underestimation of OM (Organic Matter) mass in the aerosol phase. Moreover, this mass of OM was mainly composed of anthropogenic POA (primary organic aerosols) in WRF/CHEM, suggesting a missing source for SOA (Secondary Organic Aerosol) mass in WRF/CHEM aerosol parameterization. The contribution of OM was well simulated by Meso-NH, with a higher contribution for the summer case. For Meso-NH, SOA made the major contribution to the OM mass. The simulation of the mass of SO₄²⁻ in particles by both models was often overestimated and correlated with an underestimation of the SO₂ mixing ratio. The simulated masses of NO₃⁻ and NH₄⁺ in particles were always higher for Meso-NH than for WRF/CHEM, which was linked to a difference in NO_x mixing ratio between the models. These simulations of meteorology, gas and aerosol chemistry were satisfactory for the rough emissions database used (0.5° spatial resolution and monthly resolution), which could not allow local sources to be simulated, and for study cases of one-day duration.

1 Introduction

Air pollutants have an effect on human health (Pope et al., 2004; Rueckerl et al., 2011), ecosystems and regional climate (Monks et al., 2009). Pollution greenhouse gases impact the climate primarily through shortwave and longwave radiation (Myhre et al., 2013), while aerosols, in addition, affect the climate through cloud-aerosol interactions (O'Donnell et al., 2011; Rap et al., 2013; Boucher et al., 2013).

Aerosols are composed of solid and liquid particles of varying chemical complexity, size, and phase. New particles are added into the atmosphere by direct emissions and nucleation (secondary particles). Primary particles originate from anthropogenic sources such as fossil fuel combustion and natural sources (fires, desert dust, sea salt, etc). Secondary particles are formed through nucleation and condensation of the gas phase or by in-cloud processes (Ervens et al., 2011). Organic aerosols are a key issue for models as their formation processes and evolution are poorly known. Depending on meteorological conditions and aerosol properties, aerosol particles act as cloud condensation nuclei with the potential to impact the precipitation pattern (Poschl et al., 2005; Duseck et al., 2006; Rosenfeld et al., 2008). The coupling between aerosols and cloud remains an important but poorly understood issue. Unlike well-mixed greenhouse gases, short-lived aerosols exhibit a strong regionality in climate forcing and air quality impacts (Monks et al., 2009). Chemistry-transport models are essential to capture the regional forcing and impacts of aerosols.

For the last two decades, numerical chemistry-transport models have experienced significant improvements thanks to the increase in high performance computing resources (Colette et al., 2014), the coupling between meteorology and chemistry (Zhang et al., 2008; Zhang et al., 2013; Kukkonen et al., 2012; Baklanov et al., 2014) and improved knowledge of atmospheric processing. The difficulties of chemistry-transport models in reproducing air pollution have multiple origins. The AQMEII (Air Quality Model Evaluation International Initiative) is a joint effort between North America and Europe to establish common methodologies for model evaluation with a focus on ozone and aerosols (Rao et al., 2011). Vautard et al. (2007) concluded that the majority of chemistry-transport models used for AQMEII captured the observed gas phase mean values and daily variability fairly well, except for city centres. The skill of aerosol simulations, however, is generally lower. Nopmongcol et al. (2012) highlighted the role of emissions and dilution in the performance of their air quality model. In their comprehensive evaluation of the on-line coupled chemistry-transport model COSMO-ART, Knöche et al. (2011) noted that ozone and NO_x were well reproduced; $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} were, on average, underestimated. Several processes needed to be improved in the model, such as wet scavenging, secondary organic aerosols, distribution and concentrations in primary emissions of aerosol particles. Several authors have also mentioned lateral boundary conditions for aerosols as a source of uncertainties. Aksoyoglu et al. (2011) concluded that the CAMx model reproduced the relative composition of aerosols very well over Switzerland but underestimated the absolute concentration by 20%. Tuccella et al. (2012) validated the online-coupled WRF/CHEM model against ground-based measurements over Europe. The model reproduced daily $\text{PM}_{2.5}$ aerosol mass with a slight negative bias but underpredicted particulate sulphate by a factor of 2 and overpredicted ammonium and nitrate by about a factor of 2. Missing processes in the aqueous-phase could explain the differences. Zhang et al. (2013) compared the offline-coupled WRF/Polyphemus with the online-coupled model WRF/CHEM-MADRID over Western Europe. No model was shown to be superior in terms of aerosol representation. Although the online WRF/CHEM-MADRID accounted for interactions between the meteorology and the chemistry, the model comparison showed that the simulation of atmospheric pollutant was mainly sensitive to the vertical structure, emissions and parameterizations for dry/wet depositions. Online biogenic emissions significantly improved the simulated temporal variations and magnitudes for most variables and for both models. Tulet et al. (2005) used the Meso-NH model to simulate a coastal summer pollution episode during the ESCOMPTE ("Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution Atmosphérique et de Transport d'Emissions") campaign over southern Europe. Results showed good agreement between observed and simulated aerosol compounds. However, nitrate and ammonium were underestimated, probably due to an underestimation of relative humidity. Pollution levels were also controlled by continental advection of

aerosols. Aouizerats et al. (2011) used Meso-NH to simulate a two-day period in the context of the CAPITOUL (“Canopy and Aerosol Particle Interactions in the Toulouse Urban Layer”) field experiment in order to reproduce the spatial distribution of specific particle pollutants produced at regional and local scale. Their simulation using three nested domains (10 km, 2.5 km and 500 m horizontal resolution) showed that urban meteorology could locally affect the pollutant concentrations by up to a factor of 5. Bègue et al. (2012) studied the evolution of dust optical properties during a major dust event, originating from northern Africa and advected over northwestern Europe. The impact was found to be large over the Netherlands, with a maximum of aerosol optical thickness close to 1.

This work fits in with the current effort to make a careful evaluation of numerical chemistry-transport models against observational data and/or between models. Two online-coupled chemistry-transport models, Meso-NH and WRF/CHEM, are evaluated over Europe during three one-day episodes here. These episodes were chosen from the seminal study of Freney et al. (2011) and occurred during contrasted meteorological conditions. Models are compared with ground-based observations of gases and aerosols and vertical profiles of gaseous pollutants and meteorological data. The study focuses on three remote rural sites, surrounded by forest or agricultural areas. Detailed information about the chemical composition and mass concentration of the aerosol particles were provided by Aerosol Mass Spectrometers deployed at three specific sites.

The paper is organized as follows: A first section describes the Meso-NH and WRF/CHEM models (section 2). A second section concerns the measurement databases and the simulation set-up (section 3). The evaluation of the meteorology, gases and PM_{2.5} aerosol at the regional scale is discussed in section 4. The last section is dedicated to model performance in terms of meteorology, gases and aerosols at the three chosen sites (section 5).

2 Model descriptions

Meso-NH (Lafore et al., 1998; Tulet et al., 2003) and WRF/CHEM are two anelastic, non-hydrostatic, mesoscale atmospheric models with “on-line” coupling between meteorological and chemical fields at each time step of the simulation (Baklanov et al., 2014). Both models simulate atmospheric phenomena with horizontal resolutions from a few metres (LES) to a few kilometres (synoptic-scale). Meso-NH is developed by the Laboratoire d’Aérodynamique et Météo-France. In the present study, version 4.9.3 of Meso-NH is implemented. It uses terrain-following z coordinates. WRF/CHEM is developed among the community and the code is controlled by NOAA/ESRL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Earth System Research Laboratory) scientists. WRF/CHEM uses terrain-following Eta-coordinates and, in this study, the version 3.4.1 is used.

Several parameterizations have been integrated in these models for convection, cloud microphysics, turbulence, surface processes, gas chemistry, and aerosol composition (<http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh410> and www.wrf-model.org). In this study, the parameterizations used by the two models are reported in Table 1.

2.1 Physical parameterizations

2.1.1 Land-surface schemes

Land-surface schemes control the exchanges of energy and water between the ground and the atmosphere. Calculations of dry deposition velocities for gases and aerosols are related to the land-surface properties. Emissions of chemical components are provided independently from surface schemes.

In Meso-NH, the parameterization of surface processes is performed by the ISBA (Interaction Sol-Biosphère-Atmosphère) scheme (Noilhan and Planton, 1989), which determines the time evolution of the lower boundary conditions for the vertical diffusion of temperature and moisture. Each surface grid point of the model comprises a fraction of sea, lake, “nature” (countryside) and town. A specific surface model is applied to each surface type in order to deduce the net flux of temperature and moisture by type and finally to compute the total flux, which is the sum of the net flux of the four types. ECOCLIMAP is used to represent a 1-km resolution global land cover

with the four types and the “nature” type is decomposed into twelve fractions of twelve vegetation types (Masson et al., 2003). Thus surface parameters such as LAI, albedo and roughness length depend on the type of vegetation. There are three layers to describe processes in the soil: a thin surface layer; a second, intermediate, layer; and a third layer to distinguish between the rooting depth and the total soil depth. ISBA includes freezing and thawing in the first two layers, and also represents a snow layer.

Table 1: Meso-NH and WRF/CHEM parameterization

Parameterization	Meso-NH	WRF/CHEM
Surface layer	ISBA	MM5 similarity
Land-surface model	(Noilhan et Planton, 1989)	NOAH LSM (Chen and Dudhia, 2001)
Boundary layer	(Bougeault and Lacarrere, 1989)	YSU (Hong et al., 2006)
Turbulence	Prognostic TKE (Cuxart et al., 2000b) Diagnostic ML (Bougeault and Lacarrère, 1989)	Diffusion 2 nd order
Deep convection	KAJR (Kain and Fritsch, 1990; Bechtold et al., 2001)	Grell-Devenyi (Grell and Devenyi, 2002)
Shallow convection	EDKF (Cuxart et al., 2000)	
Shortwave radiation	ECMWF (2002)	Goddard (Chou et al., 1998)
Longwave radiation	RRTM (Mlawer et al., 1997)	RRTMG (Mlawer et al., 1997)
Microphysics	ICE4 (Lascaux et al., 2006)	Morrison double-moment scheme (Morrison et al., 2009)
Advection scheme	4 th order scheme centred on space and time for horizontal and vertical velocities PPM_01 for meteorological and scalar variables (Lin and Rood, 1996)	Horizontal advection for momentum and scalar is 5 th order Vertical advection for momentum and scalar is 3 rd order Moisture, scalars, TKE, chemical variables: monotonic transport
Gas-phase mechanism	ReLACS2 (Tulet et al., 2006)	RACM (Stockwell et al., 1997)
Aerosols model	ORILAM-SOA (Tulet et al., 2006)	MADE (Ackermann et al., 1998) – VBS for SOA (Ahmadov et al., 2012)

The land surface scheme used in the WRF/CHEM model is the NOAH LSM (Noah Land Surface Model; Chen and Dudhia, 2001). This scheme takes account of the impact of vegetation on exchanges between soil, surface

and atmosphere. In this scheme, five layers are considered: a layer above the earth's surface and four layers of varying thickness in the soil. Soil temperature and moisture, water stored in the canopy and snow deposited on the soil are prognostic variables from which the surface temperature is deduced. Furthermore, a specific part of this scheme is dedicated to snow: snow accumulation, sublimation and fusion processes, and heat exchange at the snow-atmosphere and snow-ground interfaces are taken into account.

2.1.2 Turbulence and vertical transport

A quasi-1D turbulence scheme is used to parameterize the turbulence in Meso-NH. At 10-km horizontal resolution, horizontal gradients are negligible compared to vertical exchanges. The turbulence scheme uses a 1.5-order closure (Cuxart et al. 2000) involving a prognostic equation for TKE (Turbulent Kinetic Energy) and a diagnostic mixing length (Bougeault and Lacarrère 1989). The mixing length at any level is computed using the initial kinetic energy of the level considered. Shallow and deep convections are sub-grid-scale processes. They are parameterized following a mass-flux formalism: the Kain-Fritsch-Bechtold (KAFF) scheme (Kain and Fritsch, 1990 and Bechtold et al., 2001) is chosen for deep convection and the Eddy-Diffusivity/Kain-Fritsch (EDKF) scheme (Cuxart et al., 2000) for shallow convection.

The Yonsei University scheme (YSU; Hong et al., 2006), a diagnostic non-local planetary boundary layer scheme, is applied to solve boundary layer processes in the WRF/CHEM model. The top of the boundary layer is diagnosed using a profile of the turbulent exchange coefficient (K profile), the local wind shear and the local Richardson number. Deep and shallow convections are simulated with the Grell-Devenyi cumulus parameterization (Grell and Devenyi, 2002). In this mass-flux approach, where clouds are represented in one dimension, mixing with the surrounding air takes place only at the base and at the top of the clouds. Entrainment and detrainment are not considered along the convective column. The scheme uses a set of closure systems to predict the optimal mass-flux at the base of the cloud, based upon a statistical approach.

2.1.3 Radiation scheme

In Meso-NH and WRF/CHEM, solar and terrestrial flux interactions with the atmosphere and its components are managed by two radiative schemes dependent on wavelengths. In Meso-NH, the ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) radiation scheme is used to parameterize the effects of shortwave radiation. This scheme was operational at ECMWF until March 2002. In WRF/CHEM, the Goddard shortwave radiation scheme (Chou et al., 1998) is used and allows the scattering of solar radiation by atmospheric pollutants (water vapour, oxygen, carbon dioxide, ozone and aerosols) and clouds, which are parameterized for four broad bands of the solar spectrum (one in the ultraviolet-visible region and three in the infrared region). In Meso-NH, the long-wave radiation scheme is RRTM (Rapid Radiation Transfer Model), which is currently operational at ECMWF (Mlawer et al., 1997). In WRF/CHEM the long-wave radiation scheme is RRTMG, where fluxes and cooling rates are calculated for wavenumbers ranging from 10 to 3000 cm^{-1} . The effects of water vapour, carbon dioxide, O_3 , methane, nitrous oxide and several halocarbons on the radiative balance are taken into consideration.

Cloud microphysics scheme

In Meso-NH, the cloud microphysical scheme used to parameterize the different water phase transformations is a one-moment scheme called ICE4 (Lascaux et al., 2006), which includes prognostic equations for the mixing ratio of cloud water, rainwater, pristine ice, snow, graupel and hail. The number of hydrometeors is deduced from Twomey's approach (Twomey (1959); Cohard et al., 1998). Considering the hail category improves the prediction of precipitation. Concerning the WRF/CHEM model, a double-moment microphysical scheme developed by Morrison et al. (2009) is used; it predicts the number concentration and the mixing ratio of cloud water, rainwater, pristine ice, snow and graupel. A good determination of the number and the size of hydrometeors implies a good representation of precipitation, cloud cover and radiative transfer.

2.1.5 Advection scheme

The advection scheme used in Meso-NH for horizontal and vertical velocities is a 4th order scheme centred on space and time, while advection for meteorological variables and scalar variables is a monotonic version of the piecewise parabolic method (PPM_01) (Lin and Rood; 1996). PPM_01 is a mass-conserving scheme, which guarantees correct treatment of extreme values. In WRF/CHEM, 5th order and 3rd order momentum and scalar advection schemes are used in the horizontal and vertical directions, respectively. Monotonic transport is applied to moisture, scalar, chemistry variables and TKE (Skamarock et al., 2008).

2.2 Chemical parameterizations

2.2.1 Gas mechanism

The gas phase chemistry in Meso-NH was described by Suhre et al., (1998) and Tulet et al., (2003). The ReLACS2 scheme (Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme 2) used in this study is based upon a reduction of the original CACM (Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism; Griffin et al., 2005). ReLACS2 is derived from a reduction by reactivity weighting developed by Crassier et al., (2000). It includes 82 prognostic gaseous chemical species and 363 reactions enabling the formation of SOA precursors to be addressed (Tulet et al., 2006), compared with 189 prognostic species and 361 reactions in CACM. The photolytic rates are calculated using the TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible) radiation model (Madronich and Flocke; 1999). The photolysis rate depends on actinic flux; the absorption cross-section and the quantum yield of the photolysis reaction all depending on solar wavelength.

The gas phase chemical mechanism used in WRF/CHEM in the present study is RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism) (Stockwell et al., 1997; Geinger et al., 2003). This mechanism includes 84 species and 252 reactions. It allows O₃ chemistry to be simulated for a range of conditions found in remote areas to polluted urban sites, from the surface to the upper troposphere. It includes 16 aggregated anthropogenic species and 3 aggregated biogenic species representing VOCs. The TUV radiation model is also used in WRF/CHEM (version 4.1; http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/; Madronich et al., 1998; McKenzie et al., 2007).

2.2.2 Aerosol scheme

The evolutions of aerosol size distribution and of aerosol chemical composition are predicted in Meso-NH using the aerosol module ORILAM-SOA (Organic Inorganic Lognormal Aerosols Mode for SOA) (Tulet et al., 2006). Assuming that aerosols are internally mixed (each size class corresponds to a single chemical composition), the particle size distribution of the aerosol is represented by three overlapping lognormal modes: Aitken, accumulation and coarse modes. Aerosol microphysics includes nucleation, coagulation, sedimentation and dry deposition. The gas to particle conversion for the inorganic species is handled by the EQSAM model (*Equilibrium Simplified Aerosols Model*) (Metzger et al., 2002) including sulphuric and nitric acid, ammonia and water. For organic species, the thermodynamic equilibrium scheme MPMPO (Model to Predict the Multiphase Partitioning of Organics) (Griffin et al., 2003) is used. The low volatility organic compounds, classified in 10 groups of SOA (8 from anthropogenic sources and 2 from biogenic sources), can partition the gas and aerosol phases. The aerosol phase is divided into a liquid organic phase and an aqueous phase. According to the hygroscopicity of the organic compound, the thermodynamic equilibrium is determined over the organic liquid phase through Raoult's law, which applies mainly to hydrophobic compounds and through Henry's law, which is rather for hydrophilic compounds. The partitioning of hydrophilic compounds between the gas phase and the aqueous phase is based on the amount of liquid water and the pH computed initially by EQSAM (Pun et al., 2002).

For WRF/CHEM, the Modal Aerosol Dynamics Model for Europe (MADE; Ackermann et al., 1998), developed from the Regional Particulate Model (RPM; Binkowski and Shankar; 1995), is used as the aerosol module in this study. It provides information about aerosol particles present in the atmosphere (chemical composition and size distribution) and also about the dynamic processes influencing the particle population. As in Meso-NH, in

MADE, aerosols are internally mixed and the size spectrum is represented by three lognormal distributions for Aitken, accumulation and coarse modes. Since there is no nucleation mode in the MADE aerosol module, aerosols formed by nucleation are directly assigned to the Aitken mode as in Meso-NH. The inorganic chemical composition is treated in the sulphate–nitrate–ammonium–water system. Emission, nucleation, coagulation, condensation, dry deposition, sedimentation, and advective and diffusive transport are considered as processes modifying the aerosol population. To simulate secondary organic aerosol (SOA) formation, a new parameterization is used: the Volatility Basis Set (VBS; Donahue et al., 2006), recently coupled by Ahmadov et al. (2012) to the aerosol module MADE and to the gas phase chemical mechanism RACM in the WRF/CHEM model. In this parameterization, both anthropogenic (alkanes, alkenes, toluene, xylene, cresol) and biogenic (isoprene, monoterpenes and sesquiterpenes) VOCs, included in the RACM mechanism, contribute to SOA formation. Oxidation of these VOCs by hydroxyl radicals, O₃ or nitrate radicals leads to the production of organic species, which partition between the gas and the particle phases according to their volatility. The volatility spectrum is divided into four bins with saturation vapour concentrations ranging from 1 to 1000 µg m⁻³. For each bin and each SOA precursor, an SOA yield based on smog chamber studies is defined. Yields are different for two regimes, high and low NO_x conditions. Moreover, the photochemical ageing of the first generation VOC oxidation products is taken into account by shifting mass from high volatility bins to lower ones when further oxidation processes occur.

2.2.3 Dry deposition

In Meso-NH, the dry deposition of chemical species is treated according to the resistance concept of Wesely (1989). The deposition velocity is computed by determining the net flux of the species and its concentration at the surface. It depends strongly on surface conditions from the ISBA scheme. The deposition depends on the turbulence in the boundary layer and on the molecular diffusion, which lead gases to effective surface deposition. The surface resistance is based on solubility and equilibrium with vegetation-specific processes such as stomatal activities of leaves. The mesophyll resistance and the external leaf uptake are considered as a sink for some soluble gases (inorganic and organic) and are determined by their effective Henry's law constants. Dry deposition of aerosol particles is also based upon Wesely's (1989) parameterization.

In WRF/CHEM, the dry deposition of gas phase species is parameterized according to Erisman et al. (1994) also based on Wesely's (1989) scheme. However unlike in Meso-NH, the mesophyll resistances for all gases are assumed to be zero, thus increasing the dry deposition velocity. For organic species, the dry deposition velocity is parameterized as proportional to the dry deposition velocity of nitric acid. Since no data are available to constrain the model, the parameter that determines the fraction of nitric acid is set to 0.25 as defined by Ahmadov et al. (2012). For aerosol particles, the Wesely approach is used (Ahmadov et al., 2012).

In both models, no wet deposition scheme is activated.

3 Observation databases and simulation set-up

3.1 Databases

Surface meteorological fields were compared to the ISD (Integrated Surface Database) database of NOAA's NCDC (National Climatic Data Center) (<http://cdo.ncdc.noaa.gov/pls/plclimprod/cdomain.abbrev2id>), which provides public access to hourly averages of meteorological surface parameters over Europe. Wind direction (WD), wind speed (WS), temperature and dewpoint were used for this study. Only stations below 700 m elevation were selected for the model evaluation in order to avoid bias due to terrain smoothing by the models.

The MOZAIC (Measurements of OZone, water vapour, carbon monoxide and nitrogen oxides by In-service Airbus airCRAFT) database provides measurements of meteorological and chemical fields made during a large number of commercial flights all over the world since 1993 (<http://www.iagos.fr/web/>; Marenco et al., 1998). These 20 years of measurements enable climatology and air quality studies to be made for the troposphere. The

database includes data collected from the ground to the upper troposphere during take-offs and landings, with high temporal and 3D-spatial resolution. These vertical profiles are used here to evaluate meteorology and chemistry in the vertical direction. During landings and take-offs, data is collected every 4s, which corresponds approximately to 50-100 m in the vertical direction (Solazzo et al., 2013).

Surface chemical measurements were provided by AIRBASE (European AIR quality dataBASE) (<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-8>). AIRBASE provides hourly mean concentrations of O₃, SO₂ (sulphur dioxide), NO_x (nitrogen dioxide) and PM_{2.5} bulk mass concentration for a large number of European stations, each characterized by its own kind of area (urban, rural, suburban) and its type of station (background, traffic, industrial). Only a subset of stations is used for the model evaluation, with the following criteria: stations must be below 700 m elevation (Nopmongcol et al., 2012) and must be classified as background rural stations. The study excludes urban or suburban stations and stations for which pollution is determined predominantly by traffic or industrial sources. Because of the low horizontal resolution and the static emission profiles used by the two models, local anthropogenic (point or mobile) sources, for which time-varying daily profiles are crucial, are not represented in the models.

The chemical composition of aerosol particles at ground level is compared with the AMS (Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer) global database (<https://sites.google.com/site/amsglobaldatabase/>). This database provides hourly measurements of submicron non-refractory aerosol mass concentrations (NR-PM₁) for sulphate (SO₄²⁻), ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻) and OM (Organic Matter) taken throughout Europe and broken down into several kinds of environment (urban, urban downwind, rural/remote, aircraft). AMS measurements were available at 3 stations distributed over Europe for the three simulated case studies: the puy de Dôme station, the Melpitz station and the K-Pusztas station.

The puy de Dôme (pdD) station is located in the centre of France (45°77N; 2°96E) at 1465 m a.s.l. This site is surrounded by agricultural land and forest. As discussed in Sect. 4.1, air masses characterized by specific chemical compositions reach the pdD station according to the season and the origin of the air masses (Freney et al., 2011).

Melpitz (51°54 N; 12°93 E, 86 m a.s.l) is a German station located 50 km east of Leipzig. This site is representative of a larger rural area in Saxony with almost no local anthropogenic sources. Two main wind directions are observed at Melpitz station. When the wind blows from the southwest, the air mass reaching Melpitz is mostly a modified maritime air mass and is less polluted than when the wind direction is from the east, bringing Melpitz a dry continental air mass composed of anthropogenic pollutants (Spindler et al., 2010).

K-Pusztas (46°96N; 19°58E, 136 m a.s.l) station is located in Hungary; 80 km southeast of Budapest; in a rural, continental environment. This station is surrounded by forest and is a good site for studying the formation of SOA from biogenic VOCs (BVOCs). Maenhaut et al., (2007) determined the chemical aerosol characteristics for the period 24 May-29 June 2006, period in which two different flows occurred (an oceanic air mass from the north west and a static continental air mass). Results showed that the mass concentration of aerosols was higher for the warm period than for the cold one and that OM made the greatest contribution by far to the PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentration.

3.2 Simulation set-up

An intensive campaign (Freney et al., 2011) took place at the pdD station (45°77N, 2°96E) in autumn 2008, winter 2009 and summer 2010, and documented chemical and microphysical properties of atmospheric aerosol particles. From these measurements, Freney et al., (2011) showed, firstly, that, for each season, the aerosol was characterized by its own chemical composition and, secondly, that the origin of the air mass influenced the mass concentration of aerosols. For this reason, it was interesting to simulate three cases extracted from this database, which cover three situations, one for 3 March 2009, one for 26 June 2010 and one for 18 September 2008. The air masses reaching the pdD station for these days are representative of an oceanic, a continental and a Mediterranean environment respectively.

The computational domain extended over Europe. It has 360 x 360 grid points with a horizontal resolution of 10 km. The vertical grid was common to both models and had 50 levels, stretched to allow better definition in the boundary layer. Each simulation lasted for 96 h, of which 72 h concerned spin-up. The time step was 50 s.

The initial and boundary conditions for meteorology were provided by the European Centre for Medium-range Weather Forecasts (ECMWF) analysis with a horizontal resolution of 0.5° and were forced every 6 h. The initial and boundary conditions for gaseous chemical species including inorganic nitrogen species, CO, SO₂, NH₃, NMVOCs (Non-methane VOCs), primary (BC, POA) and secondary (inorganics, SOA) aerosol species were taken from MOZART-4 (Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4) (Emmons et al., 2010) driven by meteorology from NCEP centres (National Centers for Environment Prediction). Boundary chemical fields were forced every 6h.

For Meso-NH, surface emissions of atmospheric compounds were taken from the ECCAD database (Emissions of atmospheric Compounds & Compilation of Ancillary Data, http://eccad.sedoo.fr/http://eccad.sedoo.fr/eccad_extract_interface/JSF/page_login.jsf). The MACCity emissions dataset (MACC/CityZEN EU projects) (Van der Werf et al., 2006; Lamarque et al., 2010; Granier et al. 2011; Diehl et al. 2012) provided “off-line” monthly anthropogenic emissions for CO, NO_x, SO₂, NH₃, NMVOCs such as alkanes, alkenes, alcohols, aldehydes, ketones and aromatics, lumped into 21 species, and for primary aerosol species, with a grid resolution of 0.5°. The MEGANv2 model (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature, version 2) (Guenther et al., 2006) gave “off-line” monthly net emission of gases and aerosols from vegetation into the atmosphere at 0.5° resolution (for NO_x and VOCs). The monthly GFED3 (Global Fire Emissions Database, version 3; Van der Werf et al., 2010) database was used to represent biomass burning emissions (CO, NMVOCs, BC and POA) with a spatial resolution of 0.5°.

Emissions in WRF/CHEM also came from MACCity for anthropogenic species. Biogenic emissions were different: the MEGAN model was used in “on-line” configuration because this option was already available in WRF/CHEM. In MEGAN, emissions were based on 2003 with a spatial resolution of 1 km². For biomass burning emissions, the daily FINN inventory (Fire INventory from NCAR) (Wiedinmyer et al., 2011) model was used in WRF/CHEM with a 1 km² spatial resolution.

For Meso-NH and WRF/CHEM, NO_x emissions were assumed to be 70% NO and 30% NO₂. In the chemical mechanisms CACM and RACM, in order to limit then number of model species, some similar organic compounds were grouped together based on the principle of reactivity weighting. Aggregation factors, computed by Middleton et al. (1990), were used for VOCs. For aerosol species, in WRF/CHEM, a conversion factor of 1.6 proposed by Bessagnet et al. (2008) was used to convert the emissions of organic carbon (OC) into particulate organic matter (POA). Then, 20% of BC and POA emissions were allocated to the Aitken mode of the aerosol distribution and 80 % to the accumulation mode according to Ackermann et al. (1998). In Meso-NH, 5% of OC were allocated to the Aitken mode and 95% to the accumulation mode.

4 Evaluation of models at regional scale

4.1 Contrasted meteorological situations over Europe during the three selected episodes

In general, both models showed similar meteorological patterns (Fig.1). On 3 March 2009, a cyclonic circulation with a well marked frontal zone was simulated west of 0°E. Clear-sky conditions and strong southerly winds developed ahead of the cold front with wind speeds exceeding 20 m.s⁻¹ over France. An area of heavy precipitation was simulated behind the cold front (10-20 mm over United Kingdom). A second south-north rain band was simulated with weaker precipitation except over eastern Spain (up to 30 mm). On 26 June 2010, an anticyclone (55°N; 5°E) induced clear-sky conditions over northern Europe with strong northerly flow over northeastern Europe. Continental southern Europe experienced local storm precipitations (up to 20 mm) over mountain ranges. A second anticyclone centred on Russia induced a southerly flow over the extreme east of Europe and a second rain band with strong precipitation (up to 30 mm). On 18 September 2008, three precipitation zones were simulated. The first was associated with a cold front in the northeast of the domain. The second was induced by convergent air masses over eastern Europe, and the third resulted from conflicting air masses over Spain and France. Southern France, northern Spain and northern Italy experienced strong precipitation.

Both models were able to reproduce the contrasting meteorology and the precipitation over Europe for the three episodes.

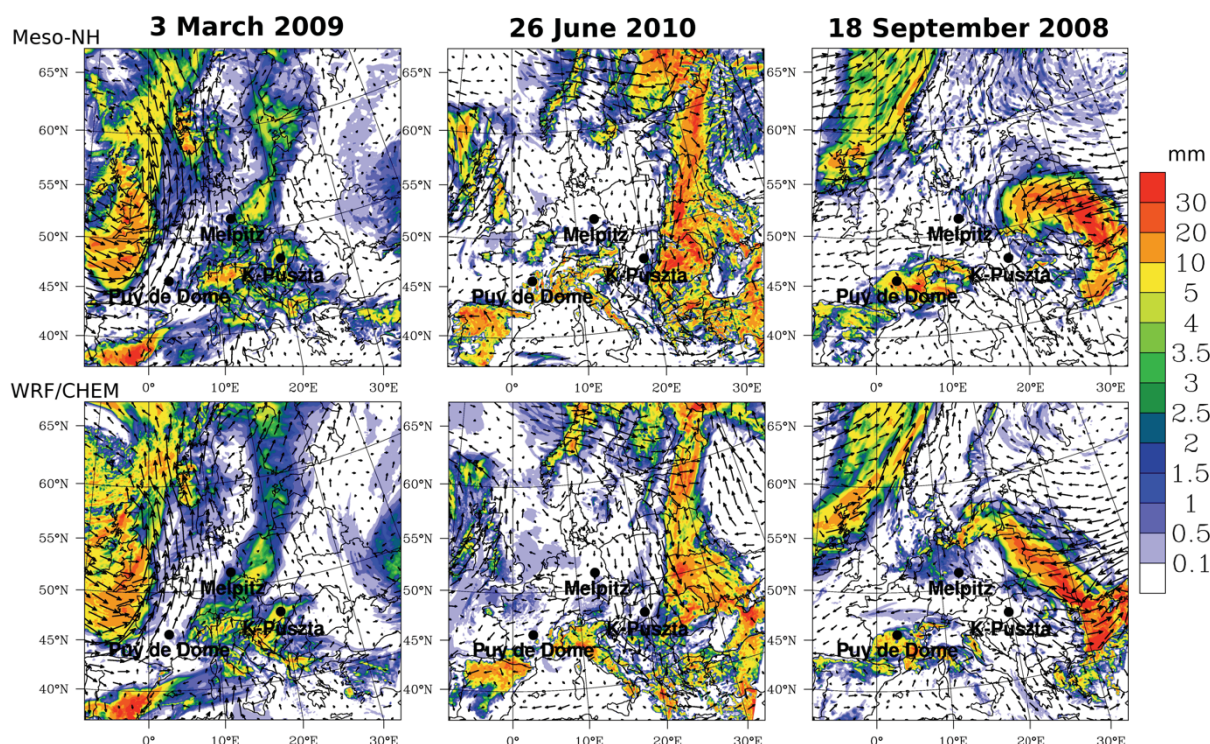


Fig. 1: Meteorological synoptic situation over Europe simulated by Meso-NH (top) and WRF/CHEM (bottom) right to left for 3 March 2009, for 26 June 2010 and for 18 September 2008. Wind direction is represented by black vector in m.s⁻¹ at 850hPa at 12:00 UTC. Accumulated precipitation (in mm) is daily averaged and represented by colours.

4.2 Surface Meteorological fields

NOAA surface data, coming from European meteorological centres, were compared with results from both models.

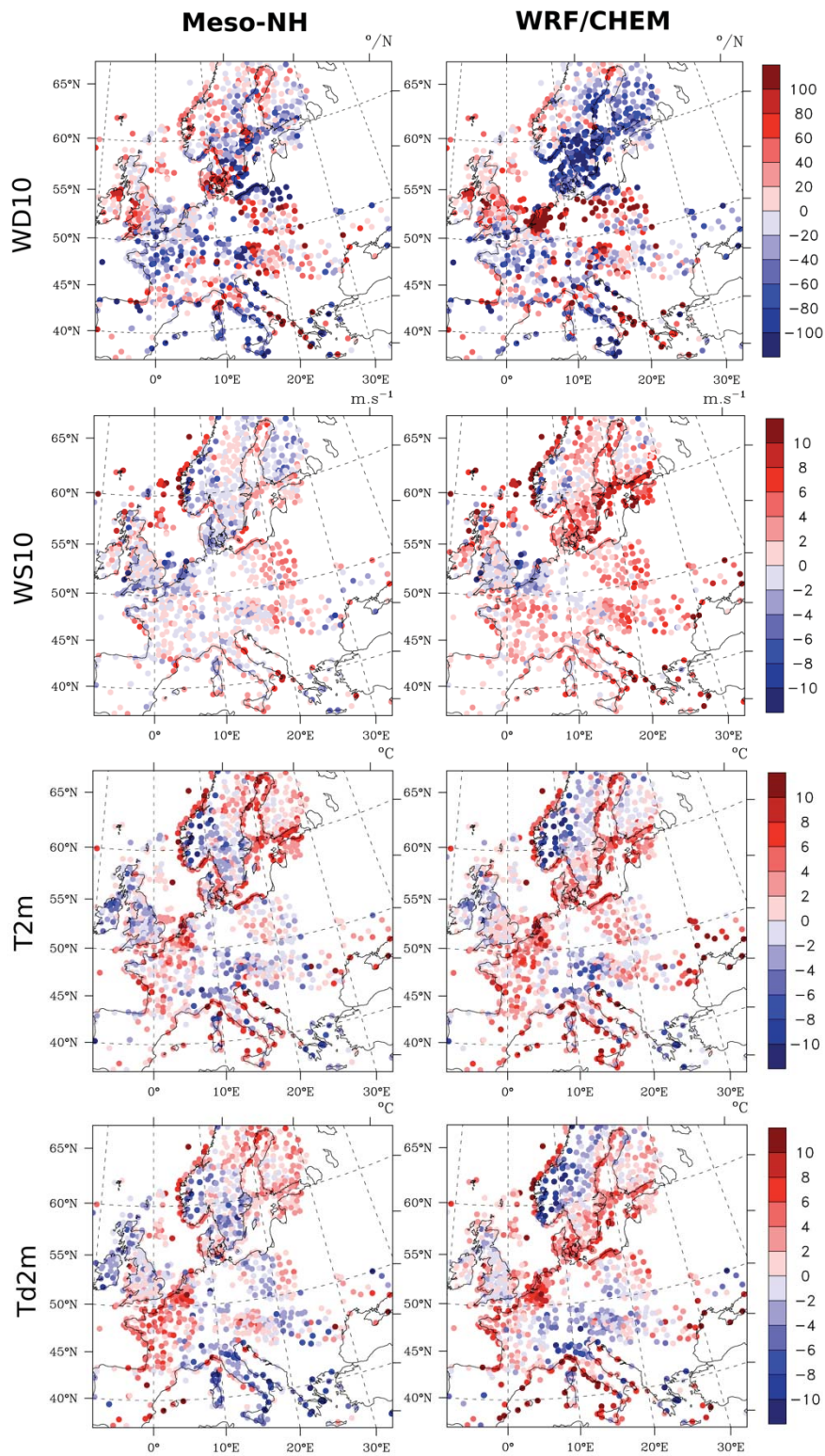


Fig. 2: Simulated biases averaged between 08:00-16:00 UTC for 18 September 2008 between models and observations at NOAA stations. Wind direction (°/N), wind speed (m.s⁻¹), temperature (°C) and dewpoint (°C) are represented for Meso-NH and WRF/CHEM respectively top to bottom and right to left.

For each selected surface meteorological station, the daily biases between observations and the two models were computed for WD10 (10m-Horizontal Wind Direction) (°N), WS10 (10m-Horizontal Wind Speed) (m.s⁻¹), T2m (Air temperature at 2 m) (K) and Td2m (dewpoint at 2 m) (K) for the three chosen dates of 18 September 2008, 3 March 2009 and 26 June 2010 (Fig. 2 for 18 September 2008; Fig. S1 and Fig. S2 in the supplement for the other two days).

Fig. 3 shows the diurnal cycle of the median and the 25th and 75th percentiles of the biases averaged over the selected set of stations over the simulation domain. The corresponding daily Normalized Mean Bias (NMB), expressed as a percentage, is reported in Table 2 and defined as:

$$NMB = 100 \frac{\sum_{i=1}^N (Mod_i - Obs_i)}{\sum_{i=1}^N Obs_i} \quad (1)$$

Results in Table 2 show that there were no significant differences between the models for the simulated WD10, as shown by the weak NMB (-3 to 1%) and the percentiles (Fig. 3), which are close for both models. These two statistical parameters show that the WD10 was simulated better for 3 March 2009. The well-marked frontal zone (Fig. 1) was correlated with a zone of weak biases (between -20°N and 20°N) from northern France and the United Kingdom to Scandinavia (Fig. S1).

Table 2: Normalized Mean Bias (%) of meteorology, gaseous pollutants and PM_{2.5} bulk mass concentration from Airbase and NOAA datasets for the three study cases on a daily basis or for 08:00-16:00 UTC. The number of stations used for the statistics is presented on Fig. 3 (for meteorology), Fig. 6 (for gaseous pollutants) and Fig.8 (for PM_{2.5} mass concentration).

	03/03/09		26/06/10		18/09/09	
	Meso-NH	WRF/CHEM	Meso-NH	WRF/CHEM	Meso-NH	WRF/CHEM
Meteorology (daily)						
WD10	1	-1	-2	-3	-2	-3
WS10	-2	15	-1	16	2	20
T2m	0	0	0	0	0	0
Td2m	0	0	0	0	0	0
Gaseous pollutants (08:00-16:00 UTC)						
O ₃	7	-3	4	-14	11	1
NO _x	-3	2	-1	-1	-3	-2
SO ₂	0	-1	-1	-1	-1	-2
Bulk mass (daily)						
PM _{2.5}	12	0	14	-1	12	-3

WS10 bias for Meso-NH was low (-2 to 2%) while the bias for WRF/CHEM showed an overestimation (15 to 20%). Fig. 3 shows a diurnal cycle for both models, more strongly marked for Meso-NH than for WRF/CHEM, with maximum values during night-time. While WRF/CHEM exhibited a systematic overestimation of WS10, Meso-NH tended to systematically underestimate it during daytime. The ability of both models to simulate WS10 seems to be close for the three cases as indicated by the percentiles (Fig.3). Previous studies analysing WRF/CHEM performance have already pointed out a systematic overestimation of wind speed (Zhang et al., 2010; Tuccella et al., 2012; Wyszogrodzki et al., 2013).

The bias of T2m and Td2m was close to 0%. Fig. 3 shows a different diurnal cycle for these two parameters and for each case. For 26 June 2010, both models have difficulties in simulating T2m and Td2m during daytime, with a strong cold bias for T2m (MB reach -2 to -3°C at midday) associated with an overestimation of Td2m.

For 18 September 2008, Meso-NH overestimated T2m and Td2m, mostly at midday, while WRF/CHEM overestimated only Td2m. For 3 March, T2m and Td2m were well simulated by both models throughout the day.

Determining the origin of these biases in the two models would require an extensive study of the current uncertainties in surface-atmosphere coupling, which is beyond the scope of this paper. Simulated near-surface variables depend on surface conditions, including soil moisture and temperature (Sutton et al. 2006), land surface characteristics (land use, land cover, vegetation), and the coupling between these surface parameters within the land-surface model (LSM) and boundary layer parameterizations (Liu et al. 2006; *Trier et al., 2008; Misenis et al., 2010; Noilhan et al., 2011*). The parameterization of cloud microphysics and radiation may represent additional sources of biases for temperature. Kysely and Plavcova (2012) showed that regional climate models underestimated the diurnal temperature range over Central Europe throughout the year, with larger underestimation under anticyclonic circulation. The authors concluded that errors in the cloud cover simulation could explain the discrepancies between models and observations. Tuccella et al. (2012) simulated temperature with a cold bias during the spring-summer period and warm bias during autumn-winter over Europe with WRF/CHEM. Aouizerats et al. (2011) simulated a two-day period with Meso-NH over 12 urban stations and found a weaker diurnal cycle of T2m than that determined by observations, with a simulated bias of 2°C at 2.5 km and 500 m horizontal resolution. They also found a bias for WS10, which could reach 2 m.s⁻¹.

Knote et al. (2011) evaluated the COSMO-ART model over Europe and found no biases in the simulated mean surface temperature for the periods studied. In a recent study, Zhang et al. (2013a) emphasized the role of the radiative impact of aerosols on shortwave radiation; they improved the simulation of surface temperature in WRF/CHEM. A recent study from Jimenez and Dudhia (2012) proposed a new parameterization to account for a subgrid-scale orography effect on surface winds for models at low resolution.

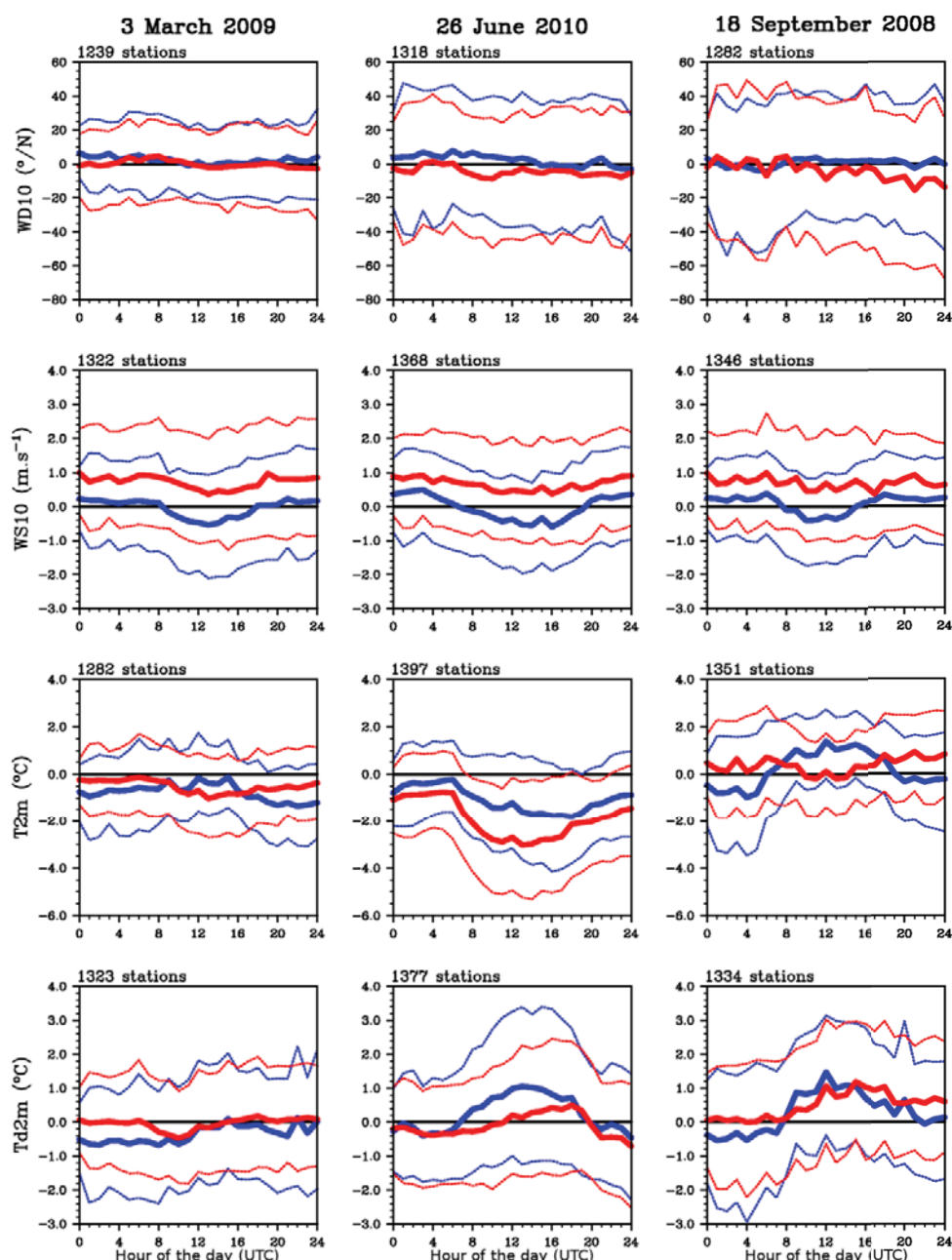


Fig. 3: Diurnal cycle of biases for 10-m wind direction WD10 ($^{\circ}$ N), 10-m wind speed WS10 (m.s^{-1}), 2-m temperature T2m ($^{\circ}$ C) and 2-m dewpoint Td2m ($^{\circ}$ C) between models and observations at NOAA stations. Left column is for 3 March 2009, middle column is for 26 June 2010 and right column is for 18 September 2008. On each plot, the blue and red colours are for Meso-NH and WRF/CHEM respectively. Solid lines represent median, and dashed lines 25th and 75th percentiles.

4.3 Vertical distribution of meteorological variables

The simulated vertical distribution of meteorological variables was compared with the high resolution *vertical profiles* of T (temperature), Td (dewpoint), WD (wind direction) and WS (wind speed) measured during *take-off* and landing of MOZAIC-IAGOS aircraft above Frankfurt (Fig. 4 for 18 September 2008 and Fig. S5 for 3 March 2009). There was no MOZAIC flight from Frankfurt on 26 June 2010.

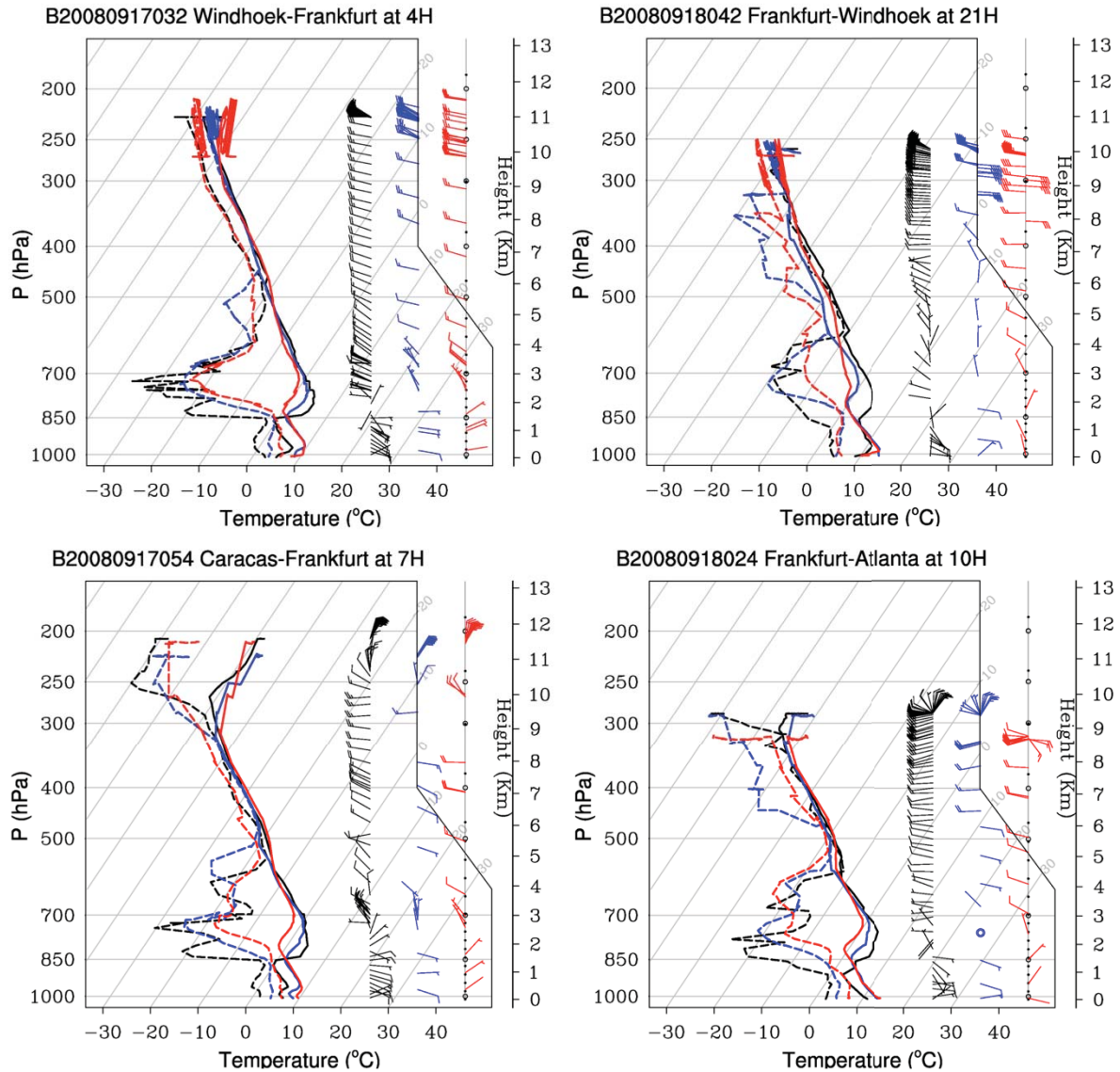


Fig. 4: Simulated (blue and red lines, for Meso-NH and WRF/CHEM respectively) and observed (black line) skew-T plots for temperature (solid lines), dewpoint (dashed lines), wind speed and wind direction (staffs and attached barbs). Observed vertical profiles were collected during take-off and landing of MOZAIC-IAGOS aircraft at Frankfurt airport on 18 September 2008 at four different times of day.

Fig. 4 shows that both models capture the vertical distribution of T and Td between the surface and 300 hPa on 18 September 2008. Below 850 hPa, both models tend to overestimate T and Td. Models simulate stratiform clouds between 500 hPa and 300 hPa as observed during flights where T was equal to Td. In the planetary boundary layer for 18 September 2008, there is a positive bias of T but the observed temperature inversion is well reproduced by the models early in the morning and in the evening. Measurements show a sudden increase in T at 850 hPa, which is less visible for both models. Observed Td decreases strongly at 850 hPa early in the morning, meaning a dry air mass limit. On 3 March 2009, the temperature vertical profile is well reproduced except at the surface where there is an underestimation at 10:00 UTC. Larger discrepancies are obtained with both models for Td. Fig. 1 shows that Frankfurt was at the edge of a rain band on 3 March 2009, which could explain the difference between local measurements and low-resolution model outputs. The models reproduce the northeasterly-easterly flow at the surface on 18 September 2008 and the southwesterly flow on 3 March 2009.

Overall, these four meteorological parameters were relatively well represented over Europe by Meso-NH and by WRF/CHEM. This constitutes a good basis for the following part of the study, concerning reactive gases and aerosol particles over Europe.

4.4 Gaseous pollutants at the surface

AIRBASE surface data were compared to simulated results for ozone, nitrogen oxides and sulphur dioxide by computing biases and several statistical parameters. The number of rural and background stations for statistics varied between 111 and 259. As emissions have no diurnal variation and as gas concentrations vary much more during daytime, when photochemistry is dominant, the bias and normalized mean bias between models and observations of O₃, NO_x and SO₂ were averaged between 08:00 and 16:00 UTC when it was daylight (Fig. 5, Fig. S3 and Fig. S4 for 18 September 2008, 3 March 2009 and 26 June 2010 respectively, and Table 2).

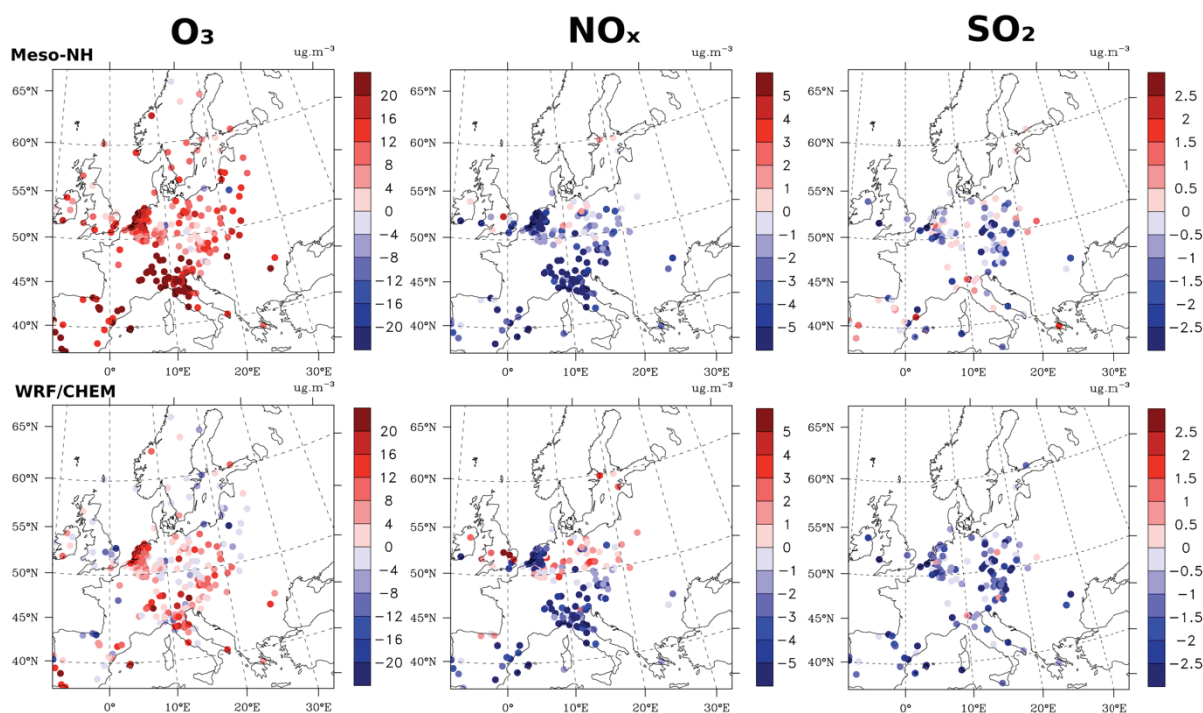


Fig. 5: Simulated biases of mixing ratio (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) averaged over 08:00-16:00 UTC for 18 September 2008 between models and observations at “background” and “rural” AIRBASE stations. O₃, NO_x and SO₂ are represented for Meso-NH and WRF/CHEM respectively left to right and top to bottom.

Meso-NH tended to overestimate O₃ for the three days (Fig. 5 and Fig.6) with a highest NMB of +11% on 18 September 2008 (Table 2). Daily bias of NO_x was between -1 and -3 % (Table 2). Meso-NH showed poorer performance during night-time, with mean differences up to 6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ for 50% of stations (Fig. 6). The largest discrepancies were found in industrial areas of the Po Valley (Italy), the Ruhr, the Netherlands and Austria (Fig. 5). In the Po Valley, for the three study cases (Fig. 5, Fig. S3 and Fig. S4) a positive bias of up to 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ of O₃ was associated with a strong negative bias of NO_x (-5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ for 50% of stations).

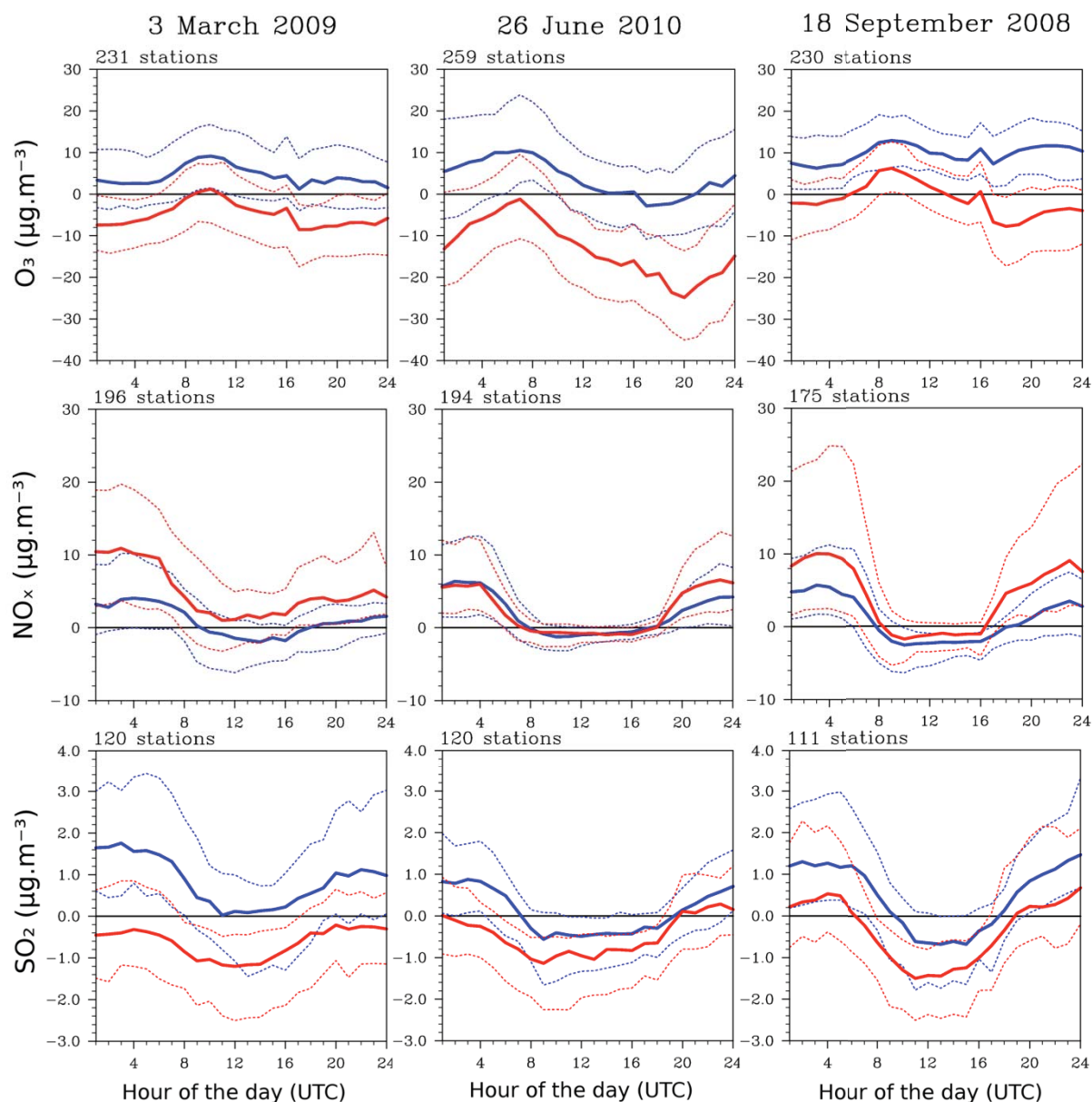


Fig. 6: Diurnal cycle of median bias of mixing ratio of O_3 , NO_x and SO_2 between simulated and observed values on the Airbase stations with mention “Background” and “rural”. The left column is for 3 March 2009, the middle one is for 26 June 2010 and the right one is for 18 September 2008. On each plot, the blue and red colours are for Meso-NH and WRF/CHEM respectively. Solid lines represent median, and dashed lines 25th and 75th percentiles. Black solid line separates negative from positive values. The shaded area corresponds to the periods that are not taken into account in the calculation of the statistics in Table 2.

WRF/CHEM underestimated O_3 during the first two days ($-14\% < NMB < -3\%$, Table 2) but gave good predictions of ozone during the third episode ($NMB = 1\%$, Table 2). Daytime NO_x concentrations were reproduced to within -1 to 2%, the worst prediction being made during night-time, with a systematically strong overestimation of up to $10 \mu g.m^{-3}$ for 50% of stations (Fig. 6). Fig. 5 shows patterns of maximum biases over the Po Valley and northern Europe for the WRF/CHEM model that are similar to those of Meso-NH.

Daytime values of NMB ranged between -2% and 0% for SO_2 in both models (Table 2). As shown in Fig. 6, WRF/CHEM tends to underestimate SO_2 for the three cases, with maximum bias during daytime (up to $-1.5 \mu g.m^{-3}$ for 50% of stations).

Among potential sources of errors in the models, the chemical lateral boundary conditions and the emissions are doubtless of importance. Chemical boundary conditions are essential to capture the variability of pollution inflow and provide background concentrations, to which local production is added (Tang et al., 2007, Pfister et al., 2011). Global models provide chemical top and lateral boundary conditions for regional models but introduce uncertainties that are inherent in the model or due to the coupling process. Appel et al. (2012) improved the CMAQ model air quality simulations for surface ozone over North America by using the global GEOS-Chem model instead of GEMS (Global and regional Earth-system Monitoring using Satellite and in-situ data) data (Scherre et al., 2012) for the boundary conditions. In their study, in winter, the simulations of O₃ with GEMS boundary conditions give a significant overestimation in the Po River Valley (NMB>100%) and a strong underestimation in the Czech Republic (NMB<-70%). However, all stations of the AIRBASE database (urban, suburban, industrial, traffic) were taken into account in the results of their study. Moreover, Tang et al. (2007) found that the mean O₃ vertical profile below 3 km was insensitive to changes in chemical boundary conditions, whereas CO concentrations were sensitive throughout the troposphere. Szopa et al. (2009) compared day-to-day time variations to climatological chemical boundary conditions. They found a limited sensitivity of surface ozone to the boundary conditions except near the borders of the domain. They concluded that the low sensitivity of ozone to large-scale chemical conditions was related to the dominant influence of local photochemistry near the surface. Pfister et al. (2011) concluded that the variability of the pollution inflow could have an impact on surface ozone in California.

For the present study, emissions had no time variation in Meso-NH (for anthropogenic, biogenic and biomass burning emissions) or in WRF/CHEM (for anthropogenic and biomass burning emissions). Tao et al. (2004) changed the temporal emission profiles (uniform vs. time-varying) and found no impact on daytime ozone concentrations. Night-time ozone concentrations were found to be lower when a uniform profile was used. Menut et al. (2012) increased the NO₂ concentrations by 10-20% in their model using new hourly fluxes representative of traffic emissions with a moderate impact on ozone (0-7% decrease). The most important changes occurred during night-time. For De Meij et al. (2006), the application of daily and weekly temporal distributions to the emissions induced large changes in NO_x, NH₃ and aerosol NO₃⁻ and no impact on SO₄²⁻, OM or BC. SO₂ concentrations were found to be sensitive to emission temporal profiles in Mues et al. (2014).

Meso-NH and WRF/CHEM models use the same chemical boundary conditions and constant anthropogenic emission (MACCity). Differences between the two models could be related to differences in chemical reaction schemes, dynamics of the planetary boundary layer (venting of pollutants) and dry deposition parameterizations.

4.5 Vertical distribution of ozone and carbon monoxide

The simulated vertical distributions of ozone and carbon monoxide were assessed using measurements from the MOZAIC database (Fig. 7 for 18 September 2008 and Fig. S6 for 3 March 2009; no data for 26 June 2010). As Meso-NH and WRF/CHEM grids are horizontally and vertically close, the comparison between models was not spatially biased.

CO is a significant trace gas in the troposphere, which strongly influences the concentrations of oxidants such as hydroxyl radical and O₃. CO is mainly emitted by anthropogenic activities and has a lifetime of a few months in the boundary layer (BL) and the free troposphere (FT) (Seinfeld and Pandis, 1998).

Above 9 km altitude, O₃ and CO mixing ratios and their daily variability are controlled by stratosphere-troposphere exchanges, venting by convective clouds, chemical reactions and long-range transport. The vertical profiles in Fig. 7 show that both models fail to reproduce a well-marked stratospheric dry ozone-enriched intrusion. Both models underestimate O₃ with negative biases of up to 180 ppbv on 18 September 2008 (Fig. 7 at 0700 UTC) and 200 ppbv on 3 March 2009 (Fig. S6). Stratospheric air corresponds to poor CO mixing ratios. CO is overestimated at these altitudes with a large positive bias of 50 ppbv on 3 March 2009.

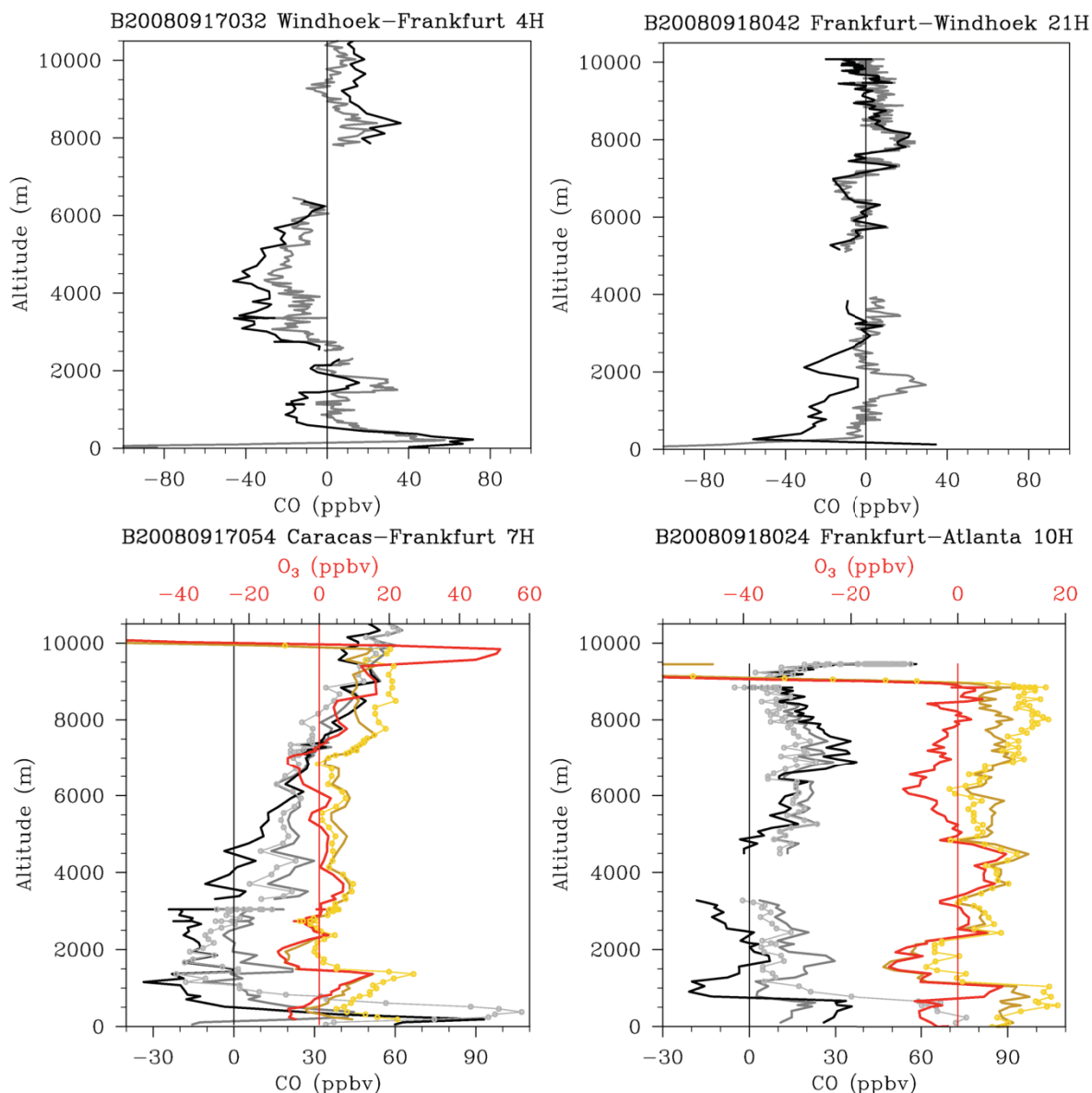


Fig. 7: Vertical profiles of CO and ozone mixing ratio biases (in ppbv) between models and observations from take-off and landing of IAGOS-MOZAIC aircraft at Frankfurt airport on 18 September 2008 at four different times of day: Meso-NH (CO dark grey, O3 gold), WRF-Chem (CO black, O3 red). MOZART simulated CO and ozone mixing ratios (respectively light grey and light gold) at 06:00 and 12:00 UTC are superimposed on the 07:00UTC and 10:00 UTC plots respectively.

Below 500 m, the two models reproduced CO mixing ratios poorly, with large biases between -90 and 90 ppbv. These large discrepancies can possibly be attributed to two principal processes:

The influence of local sources near the airport, the intensity and temporal variations of which are not captured by the models,

The BL dynamics and the associated vertical venting of the pollutants. Interestingly, the worse biases are obtained during night-time, when the surface BL is expected to be low, favouring the accumulation of pollutants. The models performed better during daytime (10:00 UTC on Fig. 7 and Fig. S6) as the depth of the BL increased.

O₃ in the BL was generally well simulated with biases between -10 and 10 ppbv. The best scores were obtained for 3 March 2009 (Fig. S6).

Above the BL and below 9 km of altitude, biases for O₃ and CO were variable depending on the altitude and on the time of day. Both models exhibited similar vertical distributions of the biases. The vertical distribution of biases between O₃ and CO observations and the MOZART model interpolated on the Meso-NH vertical and horizontal grid at 06:00 and 12:00 UTC (Fig. 7) clearly shows that the vertical profiles of CO and O₃ for both models are strongly influenced by the MOZART fields. The difference between CO biases for MOZART and the two models is the smallest (< 10 ppbv) in the entire vertical column above the BL. Below 500 m, simulated CO departs from the MOZART fields. The largest differences between the regional models and MOZART are found below 500 m for CO. Below 500 m, the MOZART model gives a strong overestimation of CO compared to the measurements (30-100 ppbv). The boundary conditions impact the simulated surface concentrations of CO but the biases are reduced in the regional models in comparison with MOZART bias because of local meteorology and chemical processes. The difference of CO bias between Meso-NH and WRF/CHEM at the surface and up to 3 km is certainly due to the difference in WD and in WS up to this altitude (Fig. 4).

The vertical profiles of O₃ biases for the two models also show the impact of MOZART fields. The difference between ozone biases for MOZART and both models is the weakest (5 ppbv) in the middle troposphere (2500-5000 m). This difference is stronger (20 ppbv) below 1000-1500 m, certainly because of local meteorology and chemical processes.

Solazzo et al., (2013) studied the performance of regional-scale air quality models in reproducing the vertical distribution of pollutants over the North American and European continents for 2006. Their results indicated that CO had the largest range of simulated-to-observed standard deviation in comparison with the other variables studied. This was true at all heights (surface, BL and FT) but mostly below an altitude of 250 m. Moreover, they found that model performance for ozone in the BL was generally good and mainly influenced by lateral boundary conditions and surface processes such as emissions, transport and photochemistry.

4.6 PM_{2.5} bulk aerosol at the surface

Simulated daily mean PM_{2.5} bulk aerosol mass concentrations over Europe are compared with AIRBASE stations measurements for the three chosen dates in Fig. 8. For both models, PM_{2.5} mass concentration was computed by integrating Aitken and accumulation lognormal modes up to 2.5 micrometres in diameter. It included primary aerosol mass (BC and POA for organic), secondary inorganic (NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺) and organic (SOA) aerosol components. The corresponding daily Normalized Mean Bias (NMB) (in %) was computed (Table 2) but it should be borne in mind that PM_{2.5} measurements were available for only a small number of rural and background stations (6 and 12 respectively).

Table 2 and Fig. 8 indicate that Meso-NH overestimates the PM_{2.5} mass concentration with positive NMB between 6 and 14% for the three dates. WRF/CHEM slightly underestimates the PM_{2.5} mass concentration with an NMB between -3 and 0% (Fig.8 and Table 2). The same computation considering all stations (urban and suburban stations, traffic and industrial sources), which represented more than 50 stations of AIRBASE (not shown here), changed the results considerably, with a large underestimation for WRF/CHEM (NMB between -17% and -1%) and a weaker positive NMB for Meso-NH (-5% to 8%).

The high observed values for the Po Valley in Italy (range from 20 to 40 µg.m⁻³) were well captured by both models for the three cases despite an overestimation (ranging from 30 to 60 µg.m⁻³) by Meso-NH and an underestimation by WRF/CHEM (ranging from 5 to 25 µg.m⁻³) (Fig. 8). Over stations in the Netherlands, PM_{2.5} mass concentrations were relatively low. This was well reproduced by WRF/CHEM whereas Meso-NH overestimated the observations by 15 to 20 µg.m⁻³ (Fig. 8).

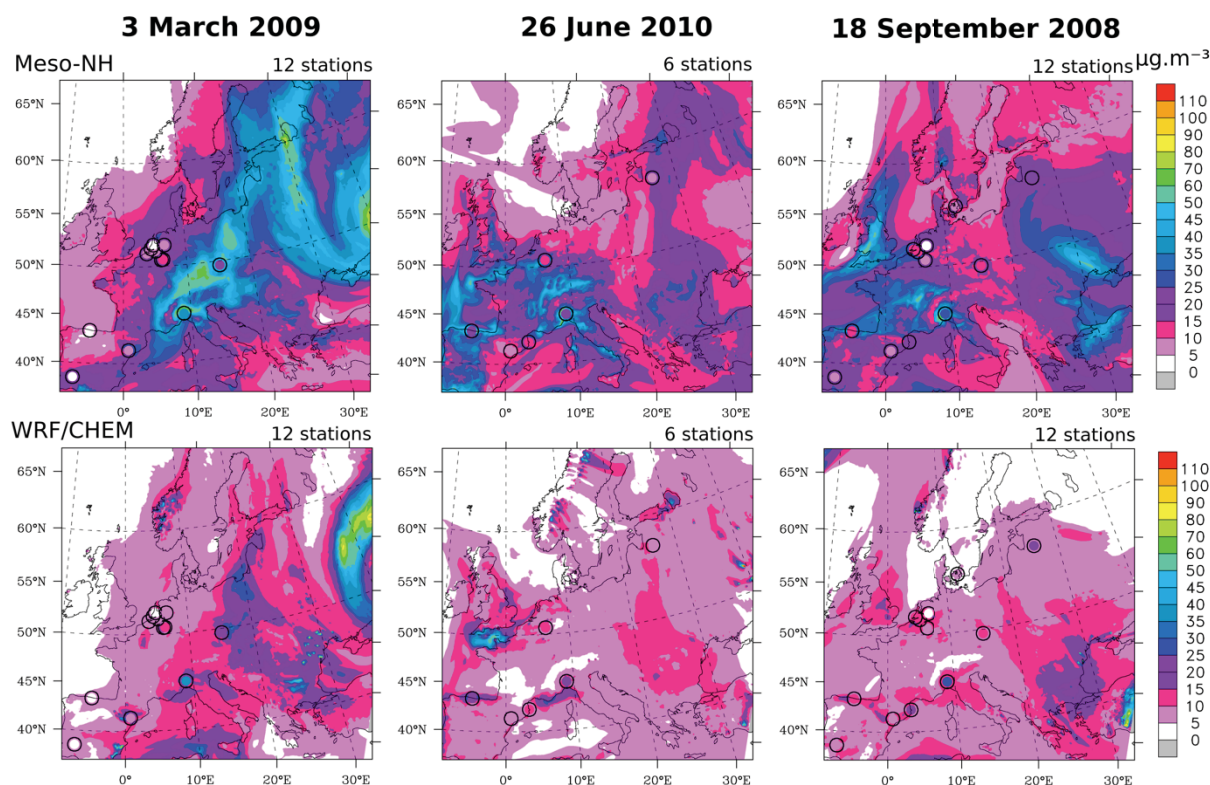


Fig. 8: Maps of daily mean $PM_{2.5}$ mass concentration (in $\mu g.m^{-3}$) simulated by Meso-NH (top) and WRF/CHEM (bottom). Daily means from observations are represented by circles at “background” and “rural” AIRBASE stations for 3 March 2009 (left), for 26 June 2010 (middle) and for 18 September 2008 (right).

Several recent studies have shown that air quality models tend to underestimate $PM_{2.5}$ mass concentration over Europe. Appel et al. (2012) studied the performance of the CMAQ model over Europe and North America for the entire year of 2006. They found a global underestimation of the $PM_{2.5}$ mass concentration, mostly in winter (NMB=-55% and MB=-12.9 $\mu g.m^{-3}$), with better performance over France, Spain and Portugal. However, in their study, all the stations of the AIRBASE database were taken into account, which certainly translated, for WRF/CHEM, into a lack of anthropogenic sources or too strong a dry deposition. Tagaris et al., (2013) found an underestimation of $PM_{2.5}$ mass concentration over most European countries during winter and summer 2006. Their paper discusses the chemical aerosol speciation, which indicates an insufficient contribution of OC to $PM_{2.5}$ mass concentration in their model. By simulating gas and aerosol with WRF/CHEM over Europe, Tuccella et al (2012) showed an underestimation with a mean bias of $PM_{2.5}$ mass (-7.3%) linked to a strong underestimation of the carbonaceous fraction by RADM2 mechanism.

The Meso-NH model overestimated the observed $PM_{2.5}$ mass concentration. This could be due to a missing sink (wet deposition is not considered in the simulation), to an underestimation of dry deposition, or to an overestimation of aerosol sources. The following section provides a detailed analysis of the chemical composition of the simulated aerosols and discusses the aerosol sources.

5 Evaluation and discussion of sites

To explain biases in $PM_{2.5}$ mass, it is necessary to look at the aerosol chemical composition. AMS measurements are available at three local sites: puy de Dôme, Melpitz and K-Puszt for the three selected dates. In this section, we propose to study the local weather conditions and the local mixing ratios of aerosol gaseous precursors before analysing the aerosol mass composition for the three local sites. For the pdD station, in order to avoid errors due to topography smoothing, all simulated results are taken at the real altitude of the station: 1465 meters.

5.1 Local meteorological conditions

Because there are no meteorological data in the NOAA database for the three stations, only the meteorological model fields (T2m, Td2m and WS10) are compared in this section (Fig. 9) for the three periods. However, observations are available online for the pdD station on the Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand website (<http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/mesures/PDDMeteo.php>).

5.1.1 At puy de Dôme

On 3 March 2009, observations at the pdD station indicated a temperature close to 0°C and a relative humidity close to 100% with the presence of frost. A weak wind ($< 2 \text{ m.s}^{-1}$) was measured until 12:00 UTC oriented firstly northwest, then southwest, and increasing continuously to $+15 \text{ m.s}^{-1}$ at night. Both models simulated the presence of cloud at the pdD station before 7:00 UTC, a dry air mass during the daytime and a wet air mass again after 20:00 UTC. Both models (Fig. 9) also showed the presence of wet conditions at the pdD station mostly during night-time (0:00-7:00 UTC and 20:00-24:00 UTC) with T2m close to Td2m (about 273 K). Results from Meso-NH showed a stronger diurnal cycle of T2m (close to 280 K for the afternoon) than those from WRF/CHEM (up to 276 K). Overall, Meso-NH simulated higher values of T2m and Td2m than WRF/CHEM throughout the day. In parallel, Meso-NH simulated weaker values of WS10 than WRF/CHEM throughout the day. Like the observations, simulated WS10 increased at the end of the day even though it remained weaker than observations (up to 4 m.s^{-1} and 8 m.s^{-1} respectively for Meso-NH and WRF/CHEM).

Observations on 26 June 2010 indicated a classic summer situation with a diurnal evolution of T2m (from 289 K up to 295 K) and of relative humidity (RH) (from 60% during daytime up to 85% at night). WS10 remained weak ($2\text{-}6 \text{ m.s}^{-1}$) and WD10 changed from east (pdD station under direct influence of Clermont-Ferrand city) to south during the day. Model simulations showed stormy weather with local convective cells visible close to pdD (Fig. 1). Results from both models also showed a diurnal cycle for T2m ranging from $285 \pm 1 \text{ K}$ at 4:00 UTC to $294 \pm 1 \text{ K}$ at 14:00 UTC. As for the observations, simulated Td2m presented a diurnal evolution for both models with more humidity during the night (T2m close to Td2m). Simulated WS10 was well represented by both models in comparison with observations, with a diurnal cycle ranging from 0 to 3 or 5 m.s^{-1} respectively for Meso-NH and WRF/CHEM.

On 18 September 2008, the observed weather was cloudy all day with only slight variations of temperature (close to 287 K) except at 10:00 UTC and after 14:00 UTC, when the temperature decreased sharply to 283 K. Air was close to saturation at the end of the day. WS10 increased from 2 m.s^{-1} to 9 m.s^{-1} and the dominant WD10 changed from northwest to southwest. The models simulated cloudy and rainy conditions over southern France (Fig. 1). Unlike observations, T2m simulated by both models presented a diurnal evolution and WRF/CHEM showed higher T2m values before 6:00 UTC. After 16:00 UTC, in agreement with the observations, the models simulated cloudy conditions at pdD stations with T2m around $285 \pm 1 \text{ K}$. For both models, WS10 decreased throughout the day, values being weaker for Meso-NH ($0\text{-}3 \text{ m.s}^{-1}$) than for WRF/CHEM ($2\text{-}6 \text{ m.s}^{-1}$).

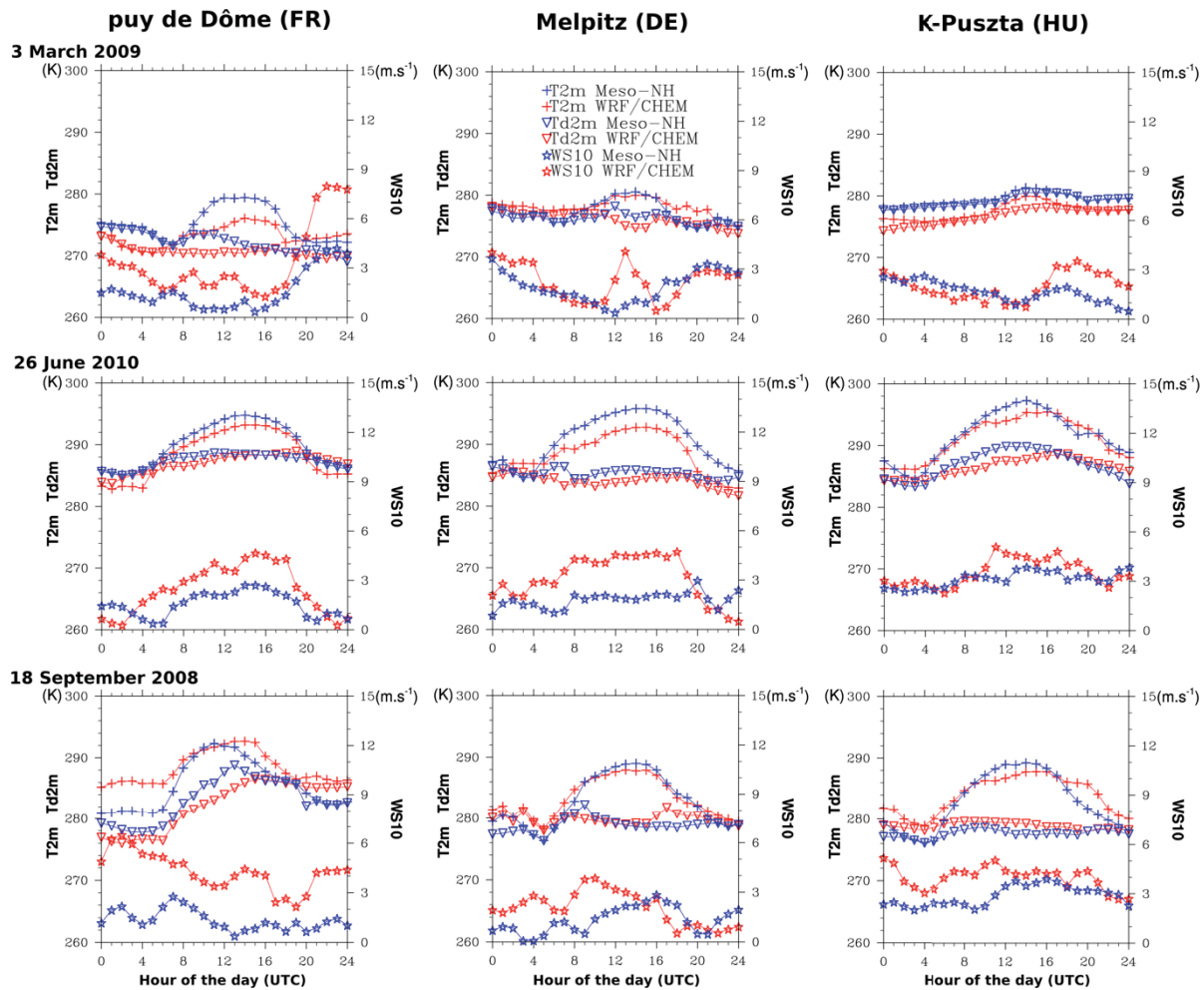


Fig. 9: Temporal evolution of T2m (K) (crosses), Td2m (K) (triangles) and WS (m.s^{-1}) (stars) simulated by Meso-NH (blue lines) and WRF/CHEM (red lines). Top to bottom for 3 March 2009, 26 June 2010 and 18 September 2008. Left to right at puy de Dôme, Melpitz and K-Pusztá stations.

5.1.2 At Melpitz

For 3 March 2009, the models indicated (Fig.1) that Melpitz was close to a rainy area with WD coming from the south. In consequence, both models (Fig.9) simulated wet weather (T2m and Td2m close to 276 K) for the whole day with weak warming (+4 K) during daytime. WS10 remained weak and similar for Meso-NH and WRF/CHEM, with highest values during night-time (3-4 m.s^{-1}), although WRF/CHEM showed higher values than Meso-NH between 11:00-15:00 UTC.

For 26 June 2010, simulated meteorological conditions (Fig.1) were dry and calm with a wind coming from the northeast. The simulations showed (Fig.9) a diurnal evolution of T2m for both models, with the same amplitude for Meso-NH (ranging from 285 K to 296 K) and for WRF/CHEM (ranging from 282 K to 293 K) while T2m was warmer for Meso-NH. The simulated weather was drier for the daytime than for night-time. The simulated WS10 remained low (< 5 m.s^{-1}) but stronger for WRF/CHEM than for Meso-NH except after 20:00 UTC.

On 18 September 2008, Melpitz was situated along a precipitation area (Fig.1). For this date, the results show that both models (Fig.9) simulated a similar diurnal cycle of T2m ranging from 279 K to 288 K. The simulated weather was wet during the night. For the simulated WS10, the two models were close, with a weak WS10 (< 4 m.s^{-1} although values for WRF/CHEM were higher before 14:00 UTC).

5.1.3 At K-Pusztta

For 3 March 2009, the simulated weather (Fig.1) was very rainy at K-Pusztta with a wind from the south. T2m presented no diurnal variation, with a constant increase of T2m and Td2m (by +2 K from 0:00 to 24:00 UTC) associated with a wind from the south. Meso-NH gave values of T2m and Td2m 3-4 K higher than those of WRF/CHEM all day. Neither model showed large differences in WS10, which remained weak ($< 4 \text{ m.s}^{-1}$). After 16:00 UTC, the WS10 simulated by WRF/CHEM was 2 m.s^{-1} higher than that simulated by Meso-NH.

On 26 June 2010, the K-Pusztta station was close to a rainy zone marked by a strong northerly flow. The simulation of T2m and Td2m (Fig.9) showed slight differences between Meso-NH and WRF/CHEM, with a maximum of 3 K for the afternoon. The results indicate a pronounced diurnal cycle of simulated T2m ranging from $286 \pm 1 \text{ K}$ to $295 \pm 2 \text{ K}$. The simulated WS10 was close for both models with a weak hourly variation throughout the day (from 2.5 m.s^{-1} to 5 m.s^{-1}).

On 18 September 2008, according to the models (Fig.1), there was no rain at the station. Simulated T2m presented a marked diurnal cycle. For Meso-NH, T2m ranged from 276 K to 290 K and this amplitude was weaker for WRF/CHEM as T2m is higher during the night and weaker during the day. Simulated WS10 was similar after 13:00 UTC for both models although, in the first part of the day, WS10 simulated by WRF/CHEM was stronger ($+2 \text{ m.s}^{-1}$) than that simulated by Meso-NH. WS10 remained weak all day, ranging from 2 m.s^{-1} to 5 m.s^{-1} .

5.1.4 Discussion

Locally, WS10 simulated by WRF/CHEM tends to be higher than that simulated by Meso-NH (mostly reaching several m.s^{-1}). This follows the same trend as shown over Europe (part 4.2).

At the altitude of the pdD site, WS10 transports air from the BL to the pdD station more efficiently in WRF/CHEM than in Meso-NH. This explains the warmer T2m simulated by WRF/CHEM than by Meso-NH for 18 September 2008 and the colder ones for 3 March 2009 during the day, where the station is in the FT. For 26 June 2010, this effect is not observed because the station was located in the BL during the day. Another explanation for the differences between simulated meteorological fields and observations could be the relief smoothing caused by the vertical interpolation of orography in both models. The difference between the altitude of the grid corresponding to pdD in the models and the real pdD altitude is 600 m.

The simulations from Meso-NH and WRF/CHEM are closer for the K-Pusztta and Melpitz sites, which are located in the plain, except at Melpitz on 26 June 2010. However, the diurnal cycle of T2m is often more marked for Meso-NH than for WRF/CHEM. This is certainly linked to WS10 being higher for WRF/CHEM than for Meso-NH.

In addition to local weather, synoptic meteorological and gaseous chemical conditions help to understand local variations in the mass composition of aerosols by contributing to the background chemistry linked to continental transport.

5.2 Gas precursors of aerosols

Fig. 10 suggests that simulated NH_3 , NO_x and VOC mixing ratios have a seasonal cycle with higher values for 3 March 2009 and lower values for 26 June 2010 during daytime at the surface stations (Melpitz and K-Pusztta). At these stations, VOC, NH_3 , NO_x and SO_2 show diurnal variations with higher mixing ratios at night and minimum values during the day, although this is visible to a lesser extent for 3 March 2009. These diurnal evolutions are due to constant temporal profiles of anthropogenic emissions in both models. The chemical species emitted accumulate during the night, when the BL height is small and no photochemistry takes place. The association of rain and cold temperatures simulated for 3 March 2009 limits photochemistry, which partly explains the contrast with the two summer cases where the weather was warmer (Fig.1). Another reason could be connected with the

fact that the BL height is smaller in winter than in summer, implying a weaker contrast between night-time and daytime mixing ratios.

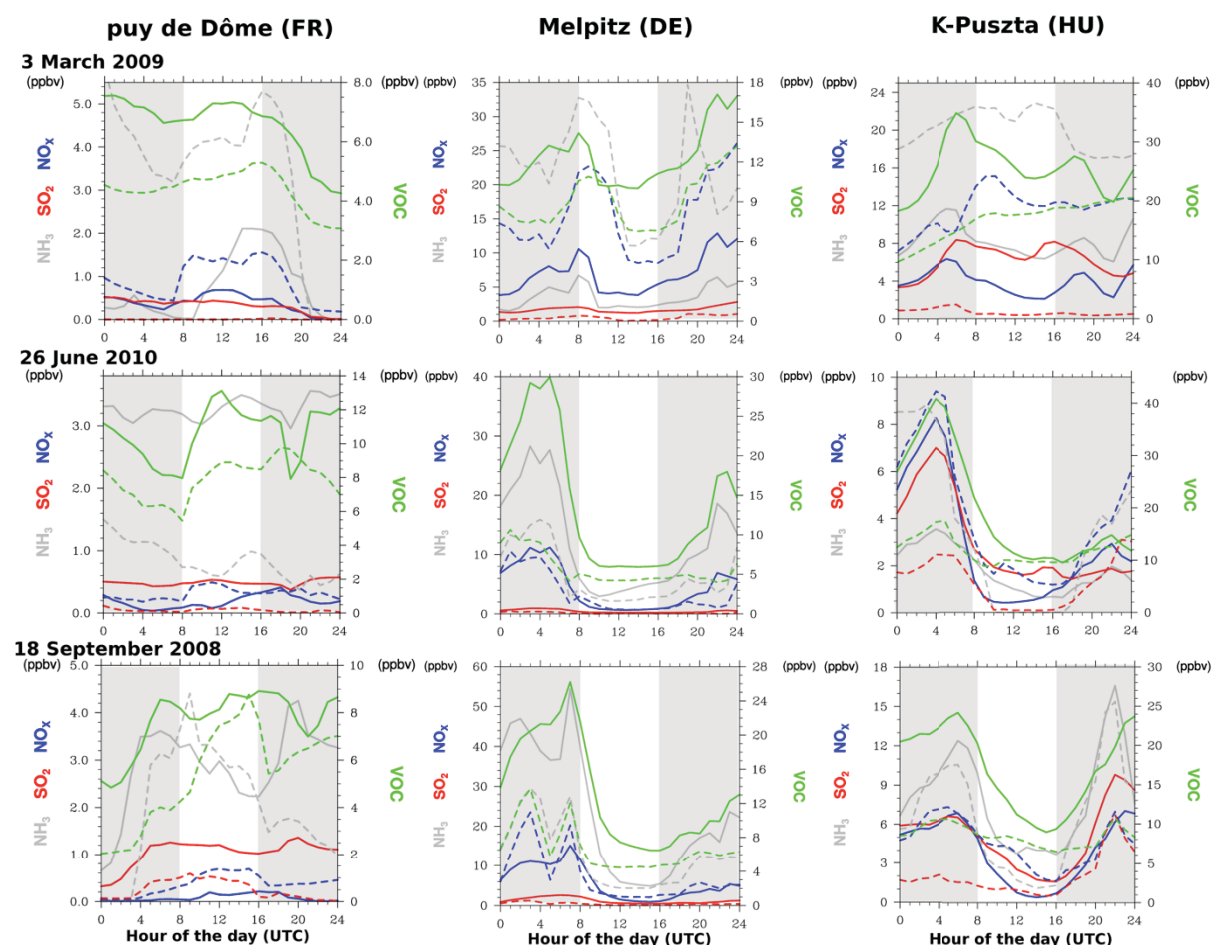


Fig. 10: Temporal evolution of mixing ratio of gas phase aerosol precursors simulated by Meso-NH (solid lines) and WRF/CHEM (dashed lines). Top to bottom for 3 March 2009, 26 June 2010 and 18 September 2008. Left to right at puy de Dôme, Melpitz and K-Pusztá stations. Precursors are represented with different colours: NH_3 (grey), SO_2 (red), NO_x (blue) (left Y axis) and VOCs (green) (right Y axis).

At the mountainous pdD station, night-time observations, with mixing ratios lower than or similar to those found during the day, are representative of FT air masses (Freney et al., 2011). During the day, depending on the season and the meteorological conditions, the station lies in the FT (winter cases) or in the BL (summer) or in a transition area between BL and FT (spring and autumn) (Freney et al., 2011). Results for the three cases show the same trend, with the station probably located in a transition area between BL and FT during the day for both summer cases, which show no diurnal cycle.

The NH_3 mixing ratio typically ranges between 0.1 and 10 ppb over continents (Seinfeld and Pandis, 1998). NH_3 mixing ratios higher than 10 ppbv are reported close to urban centres, or in recent plumes impacted by burning biomass (Yokelson et al., 2003) or an industrial accident (Nowak et al., 2010). The main sinks of NH_3 are dry and wet deposition and its transfer in the particulate phase as NH_4^+ . NH_3 simulated by Meso-NH at the Melpitz station reached 55 ppbv at 7:00 UTC on 18 September 2008 and WRF/CHEM simulated more than 30 ppbv for 3 March 2009 at 8:00 and 18:00 UTC (Fig. 10). These high mixing ratios of simulated NH_3 can probably be attributed to the combination of high emission rates and the absence of a sink by precipitation, as both models simulate precipitation for 3 March 2009 and for 18 September 2008.

The largest differences in NH_3 mixing ratio between the two models are simulated on 3 March 2009 at all stations, with higher values simulated by WRF/CHEM. Simulated NO_x mixing ratios are close except for 3

March 2009, when values simulated by WRF/CHEM are higher, as already shown on Fig. 6. VOCs simulated by Meso-NH are almost twice those given by WRF/CHEM at the three stations and for the three dates. The maximum of VOCs is simulated for the Melpitz (26 ppbv) and K-Pusztza (24 ppbv) stations on 18 September 2008 and for Melpitz (30 ppbv) on 26 June 2010 (Fig. 10). SO_2 simulated by Meso-NH is three or four times higher than simulated by WRF/CHEM most of the time. The behaviour of NO_x and SO_2 is consistent with the conclusions drawn over Europe as seen above (cf. 3.3.1; Fig. 6).

5.3 Chemical composition of aerosol particles

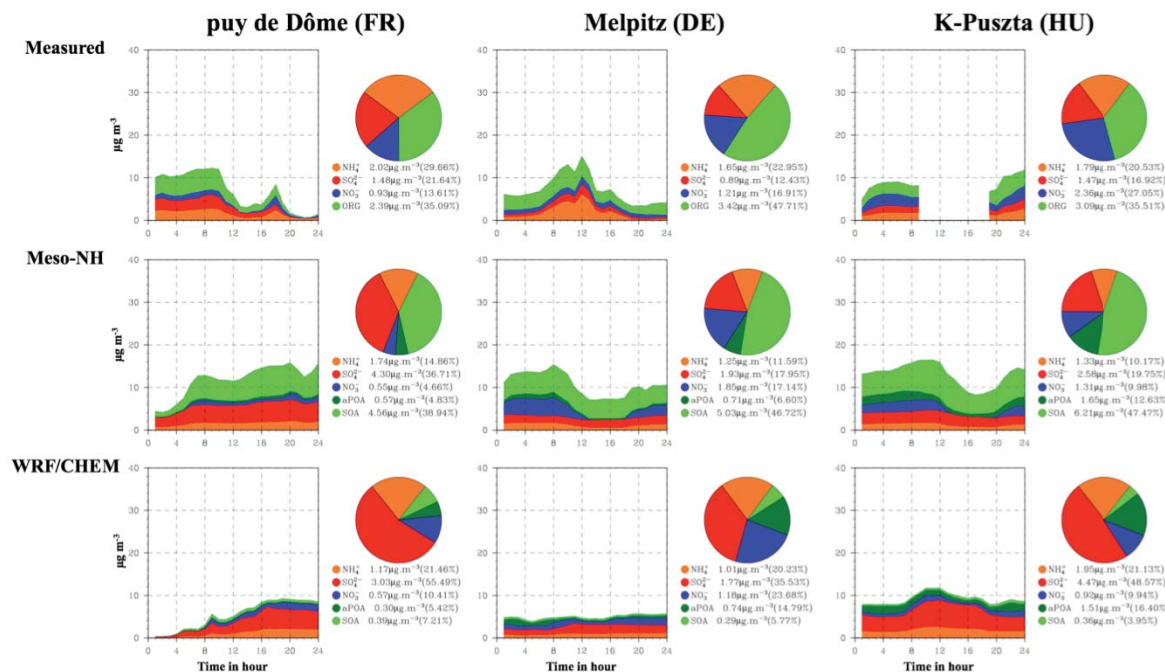


Fig. 11: Diurnal cycle of aerosol chemical composition in mass concentration ($\mu\text{g.m}^{-3}$) of NR- PM_{10} on right (top: measured by AMS, middle: simulated by Meso-NH, bottom: simulated by WRF/CHEM) for 18 September 2008 at puy de Dôme, Melpitz and K-Pusztza stations. On the left, the corresponding daily averaged fractional mass composition is also indicated by pie charts. Percentages in parentheses correspond to the mass fraction of the total aerosol mass for each compound to. NR- PM_{10} include NH_4^+ (orange), SO_4^{2-} (red), NO_3^- (blue) and ORG (green). Meso-NH and WRF/CHEM differentiate APOA (dark green) and SOA (light green) in OM.

To evaluate simulated aerosol composition, the AMS global database was used. This database provides the mass concentration of NR- PM_{10} for NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ and OM, mentioned as ORG on Figs. 11 and 12. OM includes POM and SOM (for Primary and Secondary OM respectively). Here, OM measured by AMS is compared to the sum of anthropogenic primary organic aerosol (APOA) and secondary organic aerosol (SOA) simulated by Meso-NH and WRF/CHEM.

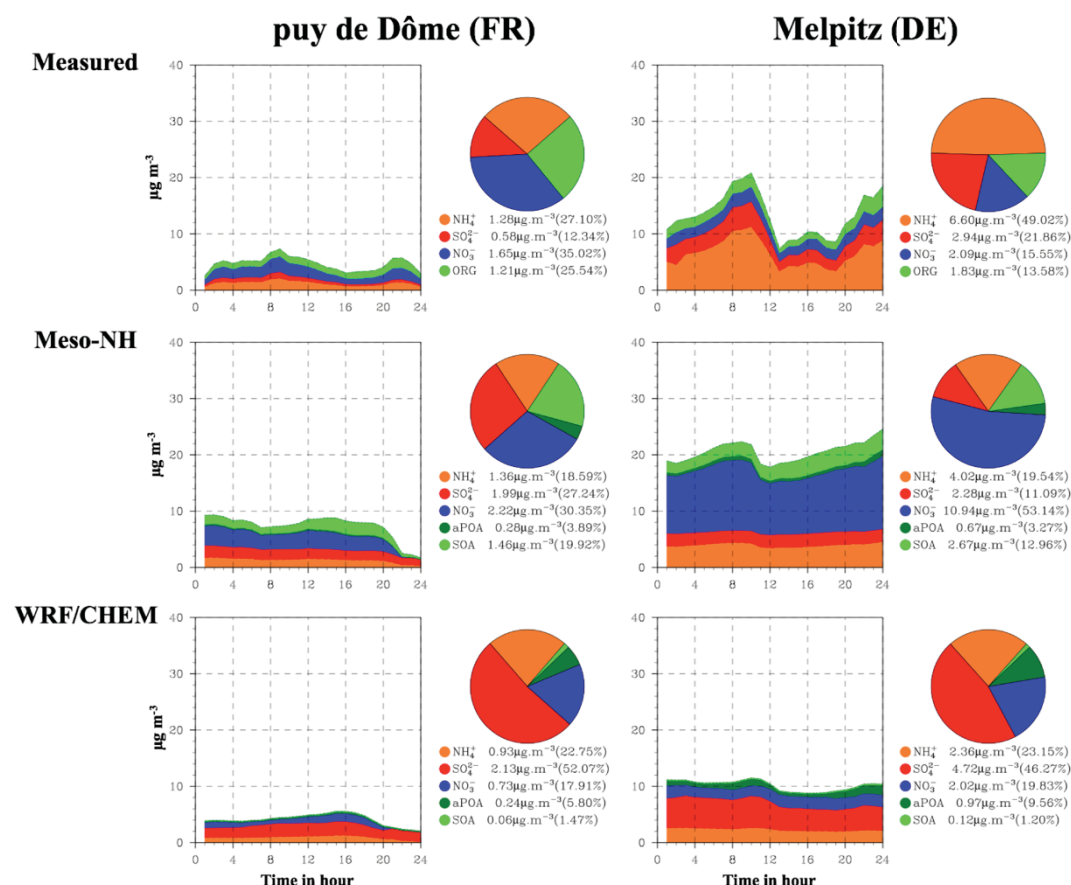


Fig. 12: Diurnal cycle of aerosol chemical composition in mass concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of NR-PM₁ on right (top: measured by AMS, middle: simulated by Meso-NH and bottom: simulated by WRF/CHEM) for 3 March 2009 at puy-de-Dome, Melpitz and K-Pusztas stations. On left, corresponding daily averaged fractional mass composition is also indicated by pie charts. Percentages in parentheses correspond to the mass fraction of the total aerosol mass for each compound. NR-PM₁ include NO₃⁻ (blue), SO₄²⁻ (red), NH₄⁺ (orange) and ORG (green). Meso-NH and WRF/CHEM differentiate APOA (dark green) and SOA (light green) in OM.

For each station, the temporal evolution of the aerosol mass composition on 18 September 2008 and on 3 March 2009 is presented in Fig. 11 and Fig. 12 respectively (cf. supplementary materials for 26 June 2010, Fig. S7).

In order to assess the ability of the models to reproduce aerosol chemical composition in greater depth, statistical parameters such as Root Mean Square Error (RMSE), mean fractional bias (MFB) and mean fractional error (MFE), as discussed by Boylan and Russell (2006), are computed for each chemical component of aerosols and for the three study cases (Tables 3, 4 and 5). When the performance criterion ($|\text{MFB}| < 60\%$ and $\text{MFE} < 75\%$) is satisfied, the level of accuracy is considered to be acceptable for standard modelling applications. When the performance goals ($|\text{MFB}| < 30\%$ and $\text{MFE} < 50\%$) are met, the level of accuracy is considered to be close to the best a model can be expected to achieve.

Models provide aerosol mass compositions for Aitken and accumulation modes for an aerodynamic diameter less than 2.5 μm or $\text{PM}_{2.5}$. As AMS-observed NR- PM_1 mass concentration is compared to the simulated $\text{PM}_{2.5}$ in the following, the models are expected to give an overestimation of aerosol mass concentration. The difference between PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations can be high (previous studies report $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$ mass ratios between 55 and 75%) and can vary according to the meteorological conditions and the emission rates of chemical compounds (Aksoyoglu et al, 2011; Spindler et al., 2013). However, the proportions of the predominant chemical components in NR- PM_1 and simulated $\text{PM}_{2.5}$ are expected to be of the same order.

Table 3: Root Mean Square Error (RMSE), Mean fractional bias (MFB) and error (MFE) for aerosol components for 3 March 2009 at puy de Dôme (FR) and Melpitz (DE) stations. In bold when the model performance criteria are met ($|MFB| < 60\%$ and $MFE < 75\%$).

	puy de Dôme						Melpitz					
	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF
$\mu\text{g.m}^{-3}$	RMSE		MFB (%)		MFE (%)		RMSE		MFB (%)		MFE (%)	
NH_4^+	0.51	0.59	3	-31	37	49	3.42	4.87	-44	-90	46	90
SO_4^{2-}	1.19	1.48	101	112	101	112	1.06	1.92	-21	49	30	49
NO_3^-	1.37	1.16	20	-74	72	84	9.00	0.39	138	1	138	16
ORG	0.93	0.91	33	-118	58	118	1.70	0.83	60	-49	60	49

Table 4: Root Mean Square Error, mean fractional bias (MFB) and error (MFE) for aerosol components for 18 September 2008 at puy de Dôme (FR), Melpitz (DE) and K-Pusztta (HU) stations. In bold when the model performance criteria are met ($|MFB| < 60\%$ and $MFE < 75\%$).

	puy de Dôme						Melpitz						K-Pusztta					
	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF
$\mu\text{g.m}^{-3}$	RMSE		MFB (%)		MFE (%)		RMSE		MFB (%)		MFE (%)		RMSE		MFB (%)		MFE (%)	
NH_4^+	1.10	1.59	16	-25	66	105	2.06	1.94	-4	-24	92	81	0.48	0.39	-11	-2	16	15
SO_4^{2-}	3.02	2.87	93	35	96	115	1.09	1.01	72	68	76	70	0.85	1.89	30	54	32	54
NO_3^-	0.76	1.01	-9	-16	102	131	2.00	0.56	16	6	116	38	0.52	1.17	-11	-50	17	50
ORG	4.49	2.90	70	-72	98	120	2.64	2.40	58	-101	58	101	4.06	1.04	57	-24	57	24

Table 5: Root Mean Square Error, mean fractional bias (MFB) and error (MFE) for aerosol components for 26 June 2010 at puy de Dôme (FR) station. In bold when the model performance criteria are met ($|MFB| < 60\%$ and $MFE < 75\%$).

$\mu\text{g.m}^{-3}$	RMSE		MFB (%)		MFE (%)	
	MNH	WRF	MNH	WRF	MNH	WRF
NH_4^+	3,07	3,57	-101	-128	101	128
SO_4^{2-}	4,48	5,14	-94	-117	94	117
NO_3^-	1,21	2,10	-34	-83	40	87
ORG	5,84	14,25	-31	-163	41	163

5.3.1 At puy de Dôme

Observations (Fig.11 and Fig.S7) suggest that, during the summer cases (26 June 2010 and 18 September 2008), the total aerosol mass was mostly composed of OM ($15.69 \mu\text{g.m}^{-3}$ (53.05%) and $2.39 \mu\text{g.m}^{-3}$ (35.09%) respectively). Meso-NH shows consistent results, with the highest contribution of simulated OM on 26 June 2010 ($11.56 \mu\text{g.m}^{-3}$ (66.49%)) and a significant contribution on 18 September 2008 ($5.13 \mu\text{g.m}^{-3}$ (43.77%)). SOA mass makes the highest contribution to OM for the three study cases. WRF/CHEM simulates the highest masses of OM during the two summer cases ($0.69 \mu\text{g.m}^{-3}$ for 18 September 2008 and $1.57 \mu\text{g.m}^{-3}$ for 26 June 2010) associated with the highest SOA mass fraction in OM. At the pdD station, the mass of OM simulated by WRF/CHEM is weaker by a factor of 10 than those simulated by Meso-NH.

On 3 March 2009, both models and measurements show a minimum of the mass concentration of NH_4^+ ($1.36 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.93 \mu\text{g.m}^{-3}$ and $1.28 \mu\text{g.m}^{-3}$ for Meso-NH, WRF/CHEM and observations, respectively). This day corresponds to the presence of an oceanic air mass (Fig. 1). Both models simulate a minimum of the mass concentration of NO_3^- ($0.6 \mu\text{g.m}^{-3}$ and $0.57 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectively for Meso-NH and WRF/CHEM) for 18 September 2008, during the presence of a Mediterranean air mass. The observed mass concentration of NO_3^- is the weakest for this situation ($0.93 \mu\text{g.m}^{-3}$) but still about twice that simulated by the models. WRF/CHEM systematically underestimates the mass concentration of NH_4^+ and NO_3^- at pdD by a factor of 2-4. Depending on the day, Meso-NH also finds a negative bias for the mass concentration of NH_4^+ and NO_3^- with a factor 1-3, except for a positive bias on 3 March 2009.

Concerning SO_4^{2-} , Meso-NH and WRF/CHEM simulate a comparable mass concentration at pdD for the three days. The highest mass concentrations and the highest difference between models for SO_4^{2-} are simulated for 18 September 2008 ($4.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ and $3.03 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectively for Meso-NH and WRF/CHEM). The observed mass concentration is about 2, roughly 4 times weaker than the simulated ones for 18 September 2008 and 3 March 2009. In contrast, for 26 June 2010, the observed mass concentration of SO_4^{2-} is 2-3 higher than the simulated ones.

The performance criterion, computed for Meso-NH, is satisfied for NH_4^+ on 18 September 2008 (Table 4), for NH_4^+ and OM on 26 June 2010 (Table 5), and for NH_4^+ on 3 March 2009 (Table 3). Concerning WRF/CHEM, the performance goal is only attained only for NH_4^+ and on 3 March 2009.

5.3.2 At Melpitz

Measurements (Fig.11, Fig.12) show a more significant contribution of OM to the aerosol mass concentration for 18 September 2008 ($3.42 \mu\text{g.m}^{-3}$ (47.71%)) than for 3 March 2009 ($1.83 \mu\text{g.m}^{-3}$ (13.58%)). Meso-NH reproduces the observed predominant contribution of OM to the aerosol mass concentration for 18 September 2008 ($5.74 \mu\text{g.m}^{-3}$ (53.32%)) and a lower value for 3 March 2009 ($3.34 \mu\text{g.m}^{-3}$ (16.23%)). The speciation of OM provided by Meso-NH indicates a significant mass contribution of SOA for both 18 September (88%) and 3 March 2009 (80%). Unlike the observations and Meso-NH, WRF/CHEM does not show a weaker mass of OM on 3 March 2009 than on 18 September 2008 ($1.09 \mu\text{g.m}^{-3}$ (10.76%) versus $1.03 \mu\text{g.m}^{-3}$ (20.56%) respectively). For WRF/CHEM, speciation for 3 March 2009 shows a higher contribution of POA to the OM mass concentration (89%) than on 18 September 2008 (72%).

For 3 March 2009, measurements show NH_4^+ ($6.60 \mu\text{g.m}^{-3}$ (49.02%)) and SO_4^{2-} ($2.94 \mu\text{g.m}^{-3}$ (21.86%)) to be the main components of the aerosol. For this date, Meso-NH gives more than half the total simulated aerosol mass concentration in the form of NO_3^- ($10.94 \mu\text{g.m}^{-3}$ (53.14%)). Like the observations, WRF/CHEM shows a strong contribution of SO_4^{2-} ($4.72 \mu\text{g.m}^{-3}$ (46.27%)) and NH_4^+ ($2.36 \mu\text{g.m}^{-3}$ (23.15%)).

On 18 September, the proportion of each inorganic aerosol component is quite similar ($\sim 1 \mu\text{g.m}^{-3}$) for the observations and both models. While NH_4^+ (44%) dominates the inorganic fraction in observations, SO_4^{2-} dominates the inorganic fraction simulated by WRF/CHEM (45%) and Meso-NH (38%).

On 18 September 2008, the performance criterion of WRF/CHEM is reached for SO_4^{2-} (Table 4). It is also met by Meso-NH for OM for 3 March 2009 (Table 3) and for 18 September 2008, and for NH_4^+ on 3 March 2009. The Meso-NH performance goal is met for SO_4^{2-} for 3 March 2009 (Table 3). Concerning WRF/CHEM, the performance goal is met on 3 March 2009 and 18 September 2008 for NO_3^- (Table 4).

5.3.3 At K-Pusztta

Observations at the K-Pusztta station are available only for 18 September 2008 (Fig.11).

As found at the other two sites, observations show a high contribution of OM to the aerosol mass ($3.09 \mu\text{g.m}^{-3}$ (35.51%)), comparable to the other sites. Meso-NH simulates the same tendency with a significant contribution of OM ($7.86 \mu\text{g.m}^{-3}$ (60.42%)), stronger than at the pdD and at Melpitz stations, for 18 September 2008. SOA makes the main contribution to OM (79%). For WRF/CHEM, OM mass also makes a higher contribution than the other two sites. Unlike Meso-NH, WRF/CHEM simulates a high mass fraction (81%) of POA in OM. For this particular day, Meso-NH overestimates the relative contribution of OM while WRF-CHEM underestimates it.

In the inorganic part of aerosols, WRF/CHEM and Meso-NH simulate a dominant contribution of SO_4^{2-} while measurements show a dominant contribution of NO_3^- ($2.36 \mu\text{g.m}^{-3}$). Moreover, the mass concentration of NO_3^- found at K-Pusztta is higher than at the other two sites on the same date.

The model performance criterion is met for all species and for both models only at K-Pusztta for 18 September 2008 (Table 4). On this day, the Meso-NH performance goal is met for NH_4^+ and NO_3^- at this station. Concerning WRF/CHEM, the performance goal is reached for NH_4^+ and for OM.

5.4 Discussion

Whereas the chemical sinks and sources are specific to each chemical compound, physical processes applied to the total aerosol mass conserve the mass fraction of each aerosol compound.

The sudden decrease in measured aerosol mass concentration observed at pdD at 10:00 and 18:00 UTC on 18 September 2008 (Fig. 11) and at 11:00 on 26 June 2010 (Fig. S7) is certainly linked to wet scavenging of aerosol particles by rain. Both models show rainy weather at pdD on 18 September 2008 and stormy weather with convective cells is visible over the Massif Central Mountains on 26 June 2010 (Fig.1 and Sect. 4.1). The effect of wet scavenging on measured aerosol mass concentration is also observed at 10:00 UTC on 3 March 2009 (Fig. 12) and at 12:00 UTC on 18 September 2008 (Fig.11). The weather simulated by both models is rainy at Melpitz on 3 March 2009 and on 18 September 2008. As wet scavenging is not activated in either model, the effect of this process is not visible. For Meso-NH, as the mass fraction of each compound in the aerosol is generally well represented, this missing sink process probably explains the overestimation of aerosol mass concentration. For instance, Chung and Seinfeld (2002) showed that about 80% of SOA could be scavenged by cloud water and rainwater.

Variations of the total aerosol mass concentration at pdD can be also associated with the transition between FT and BL and with the long distance transport of polluted air mass up to the pdD station. For instance, on 3 March 2009, both observed and simulated mass concentrations of all compounds are weak and comparable (Fig. 12), indicating that the pdD station is located inside the FT as expected for a winter air mass (Freney et al., 2011). In contrast, on 26 June 2010, the observed mass concentrations are high for all compounds (Fig. S7), indicating that the pdD station was in the BL as is typical in summer (Freney et al., 2011). Even though simulated local meteorological conditions seem to show that the altitude of the pdD station is within the BL (Sect. 5.1.3), simulated mass concentrations for this day show an under-estimation for all compounds in both models (Fig. S7). This can be attributed to, for example, a more pronounced influence of Clermont-Ferrand city pollution in observations than in simulations. It can be noted that Meso-NH simulates a large mass contribution of SOA on 26 June 2010, in agreement with the high mass contribution of OM observed (Fig. S7).

Observations (Fig. 11, 12 and S7) suggest that, in the summer cases (26 June 2010 and 18 September 2008), the aerosol is mostly composed of OM at all sites. Freney et al. (2011) attribute the organic aerosol mass at the pdD station to biogenic sources by analysing the correlation of low volatility oxygenated organic aerosol particles with fragments of mass spectral markers of wood burning. For all cases, Meso-NH simulates a significant contribution of SOA to OM mass concentration (>80%) whereas, for WRF/CHEM, OM is predominantly composed of POA (>70% for 3 March 2009 and for 18 September 2008 at Melpitz and K-Puszt). However, for WRF/CHEM, at the pdD station for summer cases, SOA dominates the OM mass concentration (57% for 18 September 2008 and 79% for 26 June 2010). These results stress that the pdD station is farther from polluted sources than Melpitz and K-Puszt, which are located in plains and that, as expected, the SOA production is highest for summer cases in both models. OM mass concentration simulated by WRF/CHEM is systematically underestimated by a factor varying between 2 and 10 in comparison with Meso-NH and observations. This systematic underestimation of OM by WRF/CHEM is associated with VOC mixing ratios that are systematically lower than those in Meso-NH (Fig. 10). This underestimation of OM is the worst for 26 June 2010 at pdD, where the difference of VOC mixing ratios between WRF/CHEM and Meso-NH during daytime is the highest. As both models simulate close values of POA at all stations and in all cases, the higher OM mass concentration simulated by Meso-NH comes from its better conversion of VOCs into SOA. Moreover, the low VOC mixing ratios in WRF/CHEM can be explained by too high a dry deposition of VOCs due to a failure to consider mesophyll resistances and the use of a factor of 0.25 (cf. Sect. 2.2.3).

For inorganic aerosol compounds, the differences between the two models and between models and observations are very contrasted. For the pdD station, when the contribution of inorganic species mass to the total inorganic mass is considered (not shown), observations and simulated inorganic mass contributions are very close on 26 June 2010. On 18 September 2008 and 3 March 2009, both models overestimate the inorganic mass contribution of sulphate. For 18 September, the inorganic mass contributions simulated by both models are in agreement whereas, for 3 March 2009, the nitrate inorganic mass contribution and the nitrate mass concentration simulated by Meso-NH is higher than those simulated by WRF/CHEM. On 3 March 2009 during the day, local weather conditions show a temperature up to 4K higher simulated by Meso-NH than by WRF/CHEM (Fig.9). In addition, NH_3 and NO_x simulated by WRF/CHEM are higher than simulated by Meso-NH on 3 March 2009 at all stations (Fig. 10). These differences in temperature and gas-phase aerosol precursors on 3 March 2009 at pdD are likely reasons for the higher nitrate inorganic mass contribution simulated by Meso-NH than by WRF/CHEM.

At plain stations (Melpitz and K-Puszt), simulated NO_3^- and NH_4^+ mass concentrations are higher for Meso-NH than for WRF/CHEM (Fig.11 and Fig.12) except on 18 September 2008 at K-Puszt, where the NH_4^+ mass concentration simulated by WRF/CHEM is slightly higher than that simulated by Meso-NH. This general behaviour of NO_3^- and NH_4^+ mass concentrations is linked to a systematic underestimation of simulated NO_x by Meso-NH compared to WRF/CHEM (Fig.6, Fig.10), which is maximum on 3 March 2009. This underestimation of simulated NO_x by Meso-NH may come from a more efficient transfer of oxidation products of NO_x as nitric acid from the gas to the aerosol phase. Both models overestimate the SO_4^{2-} mass concentration, except for Meso-NH at Melpitz on 3 March 2009 - linked to its high simulated NO_3^- mass concentration. SO_2 simulated by WRF/CHEM is strongly underestimated in comparison with observations (cf. Sect. 4.4). In both models, SO_4^{2-} is formed by oxidation of SO_2 in the gas phase. Therefore, the underestimation of SO_2 in the gas phase by WRF/CHEM, which is linked to its overestimation of aerosol SO_4^{2-} , seems to indicate a faster oxidation in WRF/CHEM than in Meso-NH. On 18 September 2008 at K-Puszt and on 3 March 2009 at Melpitz, the SO_4^{2-} mass concentration simulated by WRF/CHEM is higher by a factor of about two than that simulated by Meso-NH. However, as noted before, the relative behaviour of NH_4^+ mass concentration for these two cases is opposite: Meso-NH simulates more NH_4^+ than WRF/CHEM at Melpitz on 3 March 2009 and less at K-Puszt on 18 September 2008. This behaviour can be explained by the very high NO_3^- mass concentration simulated by Meso-NH at Melpitz on 3 March 2009, leading to additional transfer of NH_3 to the particulate phase. After ammonium sulphate has formed, the formation of NH_4NO_3 and subsequently of NH_4^+ and NO_3^- ions in the

aerosol phase is favoured by high relative humidity and low temperature, which was the case on 3 March 2009 at Melpitz (cf. Sect. 5.1.2).

6 Summary and Conclusion

In this paper, our goal was to evaluate the ability of the Meso-NH and WRF/CHEM models to simulate three one-day cases over Europe. Meteorological fields (wind direction, wind speed, temperature, dewpoint and precipitation), gaseous species concentrations (O_3 , NO_x , SO_2) and aerosol particle compositions (inorganic and OM) have been compared model to model as well as to available measurements. These one-day duration cases came from Freney et al. (2011) and were chosen in order to simulate different seasons and air mass characteristics.

Simulated surface fields were compared to several surface hourly databases from stations (NOAA's NCDC for meteorology, AIRBASE for gaseous species and AMS global database for aerosol composition) over Europe. Simulated vertical profiles were evaluated above Frankfurt against airborne measurements of meteorological parameters and gaseous species from the MOZAIC database.

In order to evaluate the surface fields of Meso-NH and WRF/CHEM, the strategy was to compute the time variation of statistical parameters (25th percentile, median and 75th percentile) of their MB. The plots of a map of the MB allowed the strongest areas of under/over estimation to be located. To evaluate vertical fields, skewT plots from aircraft MOZAIC observations were used for meteorological fields and vertical profiles along plane trajectories were simulated for O_3 and CO. All results show a successful representation of meteorological fields by both models.

The results concerning gaseous species at the surface are in good agreement with observations, mostly during the daytime for NO_x and SO_2 . Globally, O_3 presents the same diurnal evolution of bias between observed and simulated concentrations for both models with a quasi-constant gap of between 10 and 20 $\mu g.m^{-3}$. In the vertical direction, O_3 and CO are well represented in the FT. The maximum bias appears near the surface for CO, with local emissions not correctly included in the models, and near the tropopause for CO and O_3 , due to stratospheric intrusion not being well simulated by either model. The results suggest that the photochemistry is comparable for both models. Differences are probably due to simulated dynamics.

The simulated aerosol chemical composition is encouraging, with several model performance criteria met.

At the three local stations (pdD, Melpitz and K-Puszt), the systematic underestimation of simulated VOCs by WRF/CHEM is correlated with an underestimation of OM mass concentration in the aerosol phase. Moreover, OM simulated by WRF/CHEM presents a major contribution of POA, suggesting a missing source for SOA (Secondary Organic Aerosols) in WRF/CHEM parameterization. The contribution of OM is well simulated by Meso-NH in both proportion and quantity, with a higher contribution for summer cases. For Meso-NH, SOA make the major contribution to OM. Mass concentration of SO_4^{2-} simulated by both models is often overestimated, a fact that is certainly associated with biases of SO_2 mixing ratio. Simulated NO_3^- and NH_4^+ mass concentrations are almost always higher for Meso-NH than for WRF/CHEM, in connection with differences in NO_x mixing ratio between the models. Finally, computations of model performance criterion (met if $|MFB| < 60\%$ and $MFE < 75\%$) and model performance goals (met if $|MFB| < 30\%$ and $MFE < 50\%$) show that both models can be considered acceptable for standard modelling applications.

It should be kept in mind that these simulations do not include wet deposition, nor aqueous chemistry. In addition, the emission inventories used in this study have large spatial (0.5°) and temporal (monthly) resolutions, which cannot allow local sources to be simulated. The latter parameterizations directly impact aerosol concentration and can partly explain under/over estimations by the models.

Acknowledgements

We thank ECCAD for the archiving and distribution of the emission data, including MACCity, MEGAN and GFED. For initial and boundary conditions, we would like to acknowledge Louisa Emmons for providing MOZART outputs and for answering our questions, and also the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) for the meteorological data. We also thank NOAA's National Climatic Data Center (NCDC), the MOZAIC Data Centre, the European Air quality dataBase (AIRBASE) and the Aerosols Mass Spectrometry (AMS) Global Database for their meteorological fields, airborne gaseous data, surface gaseous data and aerosol composition data, respectively, over Europe. The authors are very grateful to the Agence Nationale de la Recherche (ANR) for its financial support through the CUMULUS project (ANR-10-BLAN-0617). Computer resources were provided by CINES (Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur). We acknowledge everyone at the GAW puy de Dôme station. We also would like to thank the Meso-NH team for its technical assistance.

References

- Ackermann, I.J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F.S., and Shankar, U. (1998). Modal aerosols dynamics model for Europe: Development and first applications. *Atmos. Environ.* 32, 2981–2999.
- Ahmadov, R., McKeen, S.A., Robinson, A.L., Bahreini, R., Middlebrook, A.M., de Gouw, J.A., Meagher, J., Hsie, E.-Y., Edgerton, E., Shaw, S., et al. (2012). A volatility basis set model for summertime secondary organic aerosols over the eastern United States in 2006. *J. Geophys. Res.* 117, D06301.
- Aksoyoglu, S., Keller, J., Barnpadimos, I., Oderbolz, D., Lanz, V.A., Prevot, A.S.H., and Baltensperger, U. (2011). Aerosols modelling in Europe with a focus on Switzerland during summer and winter episodes. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7355–7373.
- Aouizerats, B., Tulet, P., Pigeon, G., Masson, V., and Gomes, L. (2011). High resolution modelling of aerosol dispersion regimes during the CAPITOUL field experiment: from regional to local scale interactions. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7547–7560.
- Appel, K.W., Chemel, C., Roselle, S.J., Francis, X.V., Hu, R.-M., Sokhi, R.S., Rao, S.T., and Galmarini, S. (2012). Examination of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model performance over the North American and European domains. *Atmos. Environ.* 53, 142–155.
- Baklanov, A., Schlutzen, K., Suppan, P., Baldasano, J., Brunner, D., Aksoyoglu, S., Carmichael, G., Douros, J., Flemming, J., Forkel, R., et al. (2014). Online coupled regional meteorology chemistry models in Europe: current status and prospects. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 317–398.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E. (2001). A mass-flow convection scheme for regional and global models. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 127, 869–886.
- Bègue, N., Tulet, P., Chaboureaud, J.-P., Roberts, G., Gomes, L., and Mallet, M. (2012). Long-range transport of Saharan dust over northwestern Europe during EUCAARI 2008 campaign: Evolution of dust optical properties by scavenging. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 117, D17201.
- Bessagnet, B., Menut, L., Curci, G., Hodzic, A., Guillaume, B., Lioussé, C., Moukhtar, S., Pun, B., Seigneur, C., Schulz, M., (2008). Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe - focus on secondary organic aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry* 61, 175–202.
- Binkowski, F.S., Shankar, U., 1995. The Regional Particulate Matter Model: 1. Model description and preliminary results. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 100, 26191–26209.
- Boucher, O., D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, V.-M. Kerminen, Y. Kondo, H. Liao, U. Lohmann, P. Rasch, S.K. Satheesh, S. Sherwood, B. Stevens and X.Y. Zhang, (2013): Clouds and Aerosols.

In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Bougeault, P., and Lacarrere, P. (1989). Parameterization of Orography-Induced Turbulence in a Mesobeta-Scale Model. *Mon. Weather Rev.* 117, 1872–1890.

Boylan, J.W., and Russell, A.G. (2006). PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmos. Environ.* 40, 4946–4959.

Chen, F., and Dudhia, J. (2001). Coupling an advanced land surface-hydrology model with the Penn State-NCAR MM5 modeling system. Part I: Model implementation and sensitivity. *Mon. Weather Rev.* 129, 569–585.

Chou, M.D., Suarez, M.J., Ho, C.H., Yan, M.M.H., and Lee, K.T. (1998). Parameterizations for cloud overlapping and shortwave single-scattering properties for use in general circulation and cloud ensemble models. *J. Clim.* 11, 202–214.

Chung, S.H., and Seinfeld, J.H. (2002). Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 107, 4407.

Cohard, J.M., Pinty, J.P., and Bedos, C. (1998). Extending Twomey's analytical estimate of nucleated cloud droplet concentrations from CCN spectra. *J. Atmos. Sci.* 55, 3348–3357.

Colette, A., Bessagnet, B., Meleux, F., Terrenoire, E., and Rouil, L. (2014). Frontiers in air quality modelling. *Geosci. Model Dev.* 7, 203–210.

Crassier, V., Suhre, K., Tulet, P., and Rosset, R. (2000). Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models. *Atmos. Environ.* 34, 2633–2644.

Cuxart, J., Bougeault, P., and Redelsperger, J.L. (2000). A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 126, 1–30.

De Meij, A., Krol, M., Dentener, F., Vignati, E., Cuvelier, C., and Thunis, P. (2006). The sensitivity of aerosol in Europe to two different emission inventories and temporal distribution of emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 4287–4309.

Diehl, T., Heil, A., Chin, M., Pan, X., Streets, D., Schultz, M., and Kinne, S. (2012). Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and SO₂ from 1980 to 2010 for hindcast model experiments. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 12, 24895–24954.

Donahue, N.M., Robinson, A.L., Stanier, C.O., Pandis, S.N., (2006). Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2635–2643.

Dusek, U., Frank, G.P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., et al. (2006). Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science* 312, 1375–1378.

Emmons, L.K., Walters, S., Hess, P.G., Lamarque, J.-F., Pfister, G.G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., et al. (2010). Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geosci. Model Dev.* 3, 43–67.

Erisman, J., Vanpul, A., and Wyers, P. (1994). Parametrization of Surface-Resistance for the Quantification of Atmospheric Deposition of Acidifying Pollutants and Ozone. *Atmos. Environ.* 28, 2595–2607.

Ervens, B., Turpin, B.J., and Weber, R.J. (2011). Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 11069–11102.

- Freney, E.J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J.M., Colomb, A., Prevot, A.S.H., and Laj, P. (2011). Seasonal variations in aerosols particle composition at the puy-de-Dome research station in France. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 13047–13059.
- Geiger, H., Barnes, I., Bejan, I., Benter, T., and Spittler, M. (2003). The tropospheric degradation of isoprene: an updated module for the regional atmospheric chemistry mechanism. *Atmos. Environ.* 37, 1503–1519.
- Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., Gon, H.D. van der, Frost, G.J., Heil, A., Kaiser, J.W., Kinne, S., Klimont, Z., et al. (2011). Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period. *Climatic Change* 109, 163–190.
- Grell, G.A., and Devenyi, D. (2002). A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1693.
- Griffin, R.J., Nguyen, K., Dabdub, D., and Seinfeld, J.H. (2003). A coupled hydrophobic-hydrophilic model for predicting secondary organic aerosols formation. *J. Atmos. Chem.* 44, 171–190.
- Griffin, R.J., Dabdub, D., and Seinfeld, J.H. (2005). Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosols formation. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 110, D05304.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., and Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210.
- Jimenez, P.A., and Dudhia, J. (2012). Improving the Representation of Resolved and Unresolved Topographic Effects on Surface Wind in the WRF Model. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 51, 300–316.
- Hong, S.-Y., Noh, Y., Dudhia, J., 2006. A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Monthly Weather Review* 134, 2318–2341.
- Kain, J., and Fritsch, J. (1990). A One-Dimensional Entraining Detraining Plume Model and Its Application. *J. Atmos. Sci.* 47, 2784–2802.
- Knote, C., Brunner, D., Vogel, H., Allan, J., Asmi, A., Äijälä, M., Carbone, S., van der Gon, H.D., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., et al. (2011). Towards an online-coupled chemistry-climate model: evaluation of trace gases and aerosols in COSMO-ART. *Geoscientific Model Development* 4, 1077–1102.
- Kukkonen, J., Olsson, T., Schultz, D.M., Baklanov, A., Klein, T., Miranda, A.I., Monteiro, A., Hirtl, M., Tarvainen, V., Boy, M., et al. (2012). A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1–87.
- Kysely, J., and Plavcova, E. (2012). Biases in the diurnal temperature range in Central Europe in an ensemble of regional climate models and their possible causes. *Clim. Dyn.* 39, 1275–1286.
- Lafore, J.P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Hereil, P., Mascart, P., Masson, V., et al. (1998). The Meso-NH atmospheric simulation system. Part I: adiabatic formulation and control simulations. *Ann. Geophys.-Atmos. Hydrospheres Space Sci.* 16, 90–109.
- Lamarque, J.-F., Bond, T.C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., et al. (2010). Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7017–7039.
- Lascaux, F., Richard, E., and Pinty, J.-P. (2006). Numerical simulations of three different MAP IOPs and the associated microphysical processes. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 132, 1907–1926.

- Lee-Taylor, J., Madronich, S., Aumont, B., Baker, A., Camredon, M., Hodzic, A., Tyndall, G.S., Apel, E., and Zaveri, R.A. (2011). Explicit modeling of organic chemistry and secondary organic aerosol partitioning for Mexico City and its outflow plume. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 13219–13241.
- Lin, S.J., and Rood, R.B. (1996). Multidimensional flux-form semi-Lagrangian transport schemes. *Mon. Weather Rev.* 124, 2046–2070.
- Liu, Y., and Li, F.L. (2006). A preliminary approach on the land surface temperature (LST) lapse rate of mountain area using MODIS data - art. no. 619907. In *Remote Sensing and Space Technology for Multidisciplinary Research and Applications*, Q. Tong, X. Chen, A. Huang, and W. Gao, eds. (Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering), pp. 19907–19907.
- Madronich, S., McKenzie, R.L., Bjorn, L.O., and Caldwell, M.M. (1998). Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.* 46, 5–19.
- Madronich, S. and Flocke, S. (1999): The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in: *Handbook of Environmental Chemistry*, edited by: Boule, P., Springer-Verlag, Heidelberg, 1–26.
- Maenhaut, W., Raes, N., Chi, X., Cafmeyer, J., and Wang, W. (2008). Chemical composition and mass closure for PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols at K-puszt, Hungary, in summer 2006. *X-Ray Spectrom.* 37, 193–197.
- Marenco, A., Thouret, V., Nedelec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., et al. (1998). Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, An overview. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 103, 25631–25642.
- Masson, V., Champeaux, J.L., Chauvin, F., Meriguet, C., and Lacaze, R. (2003). A global database of land surface parameters at 1-km resolution in meteorological and climate models. *J. Clim.* 16, 1261–1282.
- McKenzie, R.L., Bjorn, L.O., Bais, A., and Ilyasd, M. (2003). Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2, 5–15.
- Metzger, S., Dentener, F., Pandis, S., and Lelieveld, J. (2002). Gas/aerosols partitioning: 1. A computationally efficient model. *J. Geophys. Res.* 107, ACH 16–1.
- Menut, L., Goussebaile, A., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., and Ung, A. (2012). Impact of realistic hourly emissions profiles on air pollutants concentrations modelled with CHIMERE. *Atmos. Environ.* 49, 233–244.
- Metzger, S., Dentener, F., Pandis, S., and Lelieveld, J. (2002). Gas/aerosol partitioning: 1. A computationally efficient model. *J. Geophys. Res.* 107, ACH 16–1.
- Middleton, P., Stockwell, W., and Carter, W. (1990). Aggregation and Analysis of Volatile Organic-Compound Emissions for Regional Modeling. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* 24, 1107–1133.
- Misenis, C., and Zhang, Y. (2010). An examination of sensitivity of WRF/Chem predictions to physical parameterizations, horizontal grid spacing, and nesting options. *Atmos. Res.* 97, 315–334.
- Mlawer, E.J., Taubman, S.J., Brown, P.D., Iacono, M.J., and Clough, S.A. (1997). Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 102, 16663–16682.
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., et al. (2009). Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmos. Environ.* 43, 5268–5350.
- Morrison, H., Thompson, G., Tatarskii, V., 2009. Impact of cloud microphysics on the development of trailing stratiform precipitation in a simulated squall line: Comparison of one- and two-moment schemes. *Monthly Weather Review* 137, 991–1007.

- Mues, A., Kuenen, J., Hendriks, C., Manders, A., Segers, A., Scholz, Y., Hueglin, C., Builtjes, P., and Schaap, M. (2014). Sensitivity of air pollution simulations with LOTOS-EUROS to the temporal distribution of anthropogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 939–955.
- Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Breon, W. Collins, J. Fuglestad, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang, (2013): Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Noilhan, J., and Planton, S. (1989). A Simple Parameterization of Land Surface Processes for Meteorological Models. *Mon. Weather Rev.* 117, 536–549.
- Noilhan, J., Donier, S., Lacarrere, P., Sarrat, C., and Le Moigne, P. (2011). Regional-scale evaluation of a land surface scheme from atmospheric boundary layer observations. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 116, D01104.
- Nopmongkol, U., Koo, B., Tai, E., Jung, J., Piyachaturawat, P., Emery, C., Yarwood, G., Pirovano, G., Mitsakou, C., and Kallos, G. (2012). Modeling Europe with CAMx for the Air Quality Model Evaluation International Initiative (AQMEII). *Atmos. Environ.* 53, 177–185.
- Nowak, J.B., Neuman, J.A., Bahreini, R., Brock, C.A., Middlebrook, A.M., Wollny, A.G., Holloway, J.S., Peischl, J., Ryerson, T.B., and Fehsenfeld, F.C. (2010). Airborne observations of ammonia and ammonium nitrate formation over Houston, Texas. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 115, D22304.
- O'Donnell, D., Tsigaridis, K., and Feichter, J. (2011). Estimating the direct and indirect effects of secondary organic aerosols using ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 8635–8659.
- O'Donnell, D., Tsigaridis, K., and Feichter, J. (2011). Estimating the direct and indirect effects of secondary organic aerosols using ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 8635–8659.
- Pfister, G.G., Parrish, D.D., Worden, H., Emmons, L.K., Edwards, D.P., Wiedinmyer, C., Diskin, G.S., Huey, G., Oltmans, S.J., Thouret, V., et al. (2011). Characterizing summertime chemical boundary conditions for air masses entering the US West Coast. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1769–1790.
- Pope, C.A., Hansen, M.L., Long, R.W., Nielsen, K.R., Eatough, N.L., Wilson, W.E., and Eatough, D.J. (2004). Ambient particulate air pollution, heart rate variability, and blood markers of inflammation in a panel of elderly subjects. *Environ Health Perspect* 112, 339–345.
- Pöschl, U. (2005). *Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects*. *Angewandte Chemie International Edition* 44, 7520–7540.
- Poschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 44, 7520–7540.
- Pun, B.K., Griffin, R.J., Seigneur, C., and Seinfeld, J.H. (2002). Secondary organic aerosols 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 107, AAC 4–1–AAC 4–15.
- Rao, S.T., Galmarini, S., and Puckett, K. (2011). Air Quality Model Evaluation International Initiative (AQMEII) Advancing the State of the Science in Regional Photochemical Modeling and Its Applications. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 92, 23–30.
- Rap, A., Scott, C.E., Spracklen, D.V., Bellouin, N., Forster, P.M., Carslaw, K.S., Schmidt, A., and Mann, G. (2013). Natural aerosols direct and indirect radiative effects. *Geophys. Res. Lett.* 40, 3297–3301.

- Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G.B., O'Dowd, C.D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissell, A., and Andreae, M.O. (2008). Flood or drought: How do aerosols affect precipitation? *Science* 321, 1309–1313.
- Rueckerl, R., Schneider, A., Breitner, S., Cyrys, J., and Peters, A. (2011). Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence. *Inhal. Toxicol.* 23, 555–592.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (1998). *Atmospheric chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. J. Wiley, New York.
- Schere, K., Flemming, J., Vautard, R., Chemel, C., Colette, A., Hogrefe, C., Bessagnet, B., Meleux, F., Mathur, R., Roselle, S., et al. (2012). Trace gas/aerosol boundary concentrations and their impacts on continental-scale AQMEII modeling domains. *Atmos. Environ.* 53, 38–50.
- Skamarock, W.C., Klemp, J.B., Dudhia, J., Gill, D.O., Barker, D.M., Duda, M.G., Huang, X.-Y., Wang, W., Powers, J.G. (2008). A description of the advanced research WRF version 3. NCAR Tech. Note.
- Solazzo, E., Bianconi, R., Pirovano, G., Moran, M.D., Vautard, R., Hogrefe, C., Appel, K.W., Matthias, V., Grossi, P., Bessagnet, B., et al. (2013). Evaluating the capability of regional-scale air quality models to capture the vertical distribution of pollutants. *Geoscientific Model Development* 6, 791–818.
- Spindler, G., Brüggemann, E., Gnauk, T., Grüner, A., Müller, K., and Herrmann, H. (2010). A four-year size-segregated characterization study of particles PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ depending on air mass origin at Melpitz. *Atmospheric Environment* 44, 164–173.
- Spindler, G., Gruener, A., Mueller, K., Schlimper, S., and Herrmann, H. (2013). Long-term size-segregated particle (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) characterization study at Melpitz - influence of air mass inflow, weather conditions and season. *J. Atmos. Chem.* 70, 165–195.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S. (1997). A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 102, 25847–25879.
- Suhre, K., C. Mari, T. Bates, J. Johnson, R. Rosset, Q. Wang, A. Bandy, D. Blake, S. Businger, F. Eisels, B. Huebert, G. Kok, R. I. Mauldin, A. Prévôt, R. Schillawski, D. Tanner, and D. Thornton (1998), Physico chemical modeling of the first aerosol characterization experiment (ace 1) lagrangian b, 1. a moving column approach, *J. Geophys. Res.*, 103, 16,433–16,455.
- Sun, Y., Wang, Z., Dong, H., Yang, T., Li, J., Pan, X., Chen, P., and Jayne, J.T. (2012). Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosols Chemical Speciation Monitor. *Atmos. Environ.* 51, 250–259.
- Sutton, C., Hamill, T.M., and Warner, T.T. (2006). Will perturbing soil moisture improve warm-season ensemble forecasts? A proof of concept. *Mon. Weather Rev.* 134, 3174–3189.
- Szopa, S., Foret, G., Menut, L., and Cozic, A. (2009). Impact of large scale circulation on European summer surface ozone and consequences for modelling forecast. *Atmos. Environ.* 43, 1189–1195.
- Tagaris, E., Sotiropoulou, R.E.P., Gounaris, N., Andronopoulos, S., and Vlachogiannis, D. (2013). Air quality over Europe: modelling gaseous and particulate pollutants. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 9661–9673.
- Tang, Y., Carmichael, G.R., Thongboonchoo, N., Chai, T., Horowitz, L.W., Pierce, R.B., Al-Saadi, J.A., Pfister, G., Vukovich, J.M., Avery, M.A., et al. (2007). Influence of lateral and top boundary conditions on regional air quality prediction: A multiscale study coupling regional and global chemical transport models. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 112, D10S18.
- Tao, Z.N., Larson, S.M., Williams, A., Caughey, M., and Wuebbles, D.J. (2004). Sensitivity of regional ozone concentrations to temporal distribution of emissions. *Atmos. Environ.* 38, 6279–6285.

- Trier, S.B., Chen, F., Manning, K.W., LeMone, M.A., and Davis, C.A. (2008). Sensitivity of the PBL and precipitation in 12-day simulations of warm-season convection using different land surface models and soil wetness conditions. *Mon. Weather Rev.* 136, 2321–2343.
- Tuccella, P., Curci, G., Visconti, G., Bessagnet, B., Menut, L., and Park, R.J. (2012). Modeling of gas and aerosols with WRF/Chem over Europe: Evaluation and sensitivity study. *J. Geophys. Res.* 117.
- Tulet, P., V. Crassier, F. Solmon, D. Guedalia and R. Rosset (2003). Description of the MESOScale NonHydrostatic Chemistry model and application to a transboundary pollution episode between northern France and southern France. *J. Geophys. Res.* Vol. 108, No D1.
- Tulet, P., Crassier, V., Cousin, F., Suhre, K., and Rosset, R. (2005). ORILAM, a three-moment lognormal aerosol scheme for mesoscale atmospheric model: Online coupling into the Meso-NH-C model and validation on the Escompte campaign. *J. Geophys. Res.* 110, D18201.
- Tulet, P., Grini, A., Griffin, R.J., and Petitcol, S. (2006). ORILAM-SOA: A computationally efficient model for predicting secondary organic aerosols in three-dimensional atmospheric models. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 111.
- Twomey, D.S. (1959). The nuclei of natural cloud formation part II: The supersaturation in natural clouds and the variation of cloud droplet concentration. *Geofisica Pura E Applicata* 43, 243–249.
- Van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G.J., Kasibhatla, P.S., and Arellano Jr., A.F. (2006). Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3423–3441.
- Van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G.J., Mu, M., Kasibhatla, P.S., Morton, D.C., DeFries, R.S., Jin, Y., and van Leeuwen, T.T. (2010). Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997-2009). *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11707–11735.
- Vautard, R., Builtjes, P.H.J., Thunis, P., Cuvelier, C., Bedogni, M., Bessagnet, B., Honore, C., Moussiopoulos, N., Pirovano, G., Schaap, M., et al. (2007). Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry transport models over four European cities within the CityDelta project. *Atmos. Environ.* 41, 173–188.
- Wesely, M. (1989). Parameterization of Surface Resistances to Gaseous Dry Deposition in Regional-Scale Numerical-Models. *Atmos. Environ.* 23, 1293–1304.
- Wiedinmyer, C., Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Emmons, L.K., Al-Saadi, J.A., Orlando, J.J., and Soja, A.J. (2011). The Fire INventory from NCAR (FINN): a high resolution global model to estimate the emissions from open burning. *Geosci. Model Dev.* 4, 625–641.
- Wyszogrodzki, A.A., Liu, Y., Jacobs, N., Childs, P., Zhang, Y., Roux, G., and Warner, T.T. (2013). Analysis of the surface temperature and wind forecast errors of the NCAR-AirDat operational CONUS 4-km WRF forecasting system. *Meteorol. Atmos. Phys.* 122, 125–143.
- Yokelson, R.J., Christian, T.J., Bertschi, I.T., and Hao, W.M. (2003). Evaluation of adsorption effects on measurements of ammonia, acetic acid, and methanol. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 108, 4649.
- Yokelson, R.J., Bertschi, I.T., Christian, T.J., Hobbs, P.V., Ward, D.E., and Hao, W.M. (2003). Trace gas measurements in nascent, aged, and cloud-processed smoke from African savanna fires by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR). *J. Geophys. Res.-Atmos.* 108, 8478.
- Zhang, Y., Pan, Y., Wang, K., Fast, J.D., and Grell, G.A. (2010). WRF/Chem-MADRID: Incorporation of an aerosols module into WRF/Chem and its initial application to the TexAQs2000 episode. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 115, D18202.

Zhang, Y., Sartelet, K., Wu, S.-Y., and Seigneur, C. (2013). Application of WRF/Chem-MADRID and WRF/Polyphemus in Europe – Part 1: Model description, evaluation of meteorological predictions, and aerosols–meteorology interactions. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 6807–6843.

Zhang, Y., Sartelet, K., Zhu, S., Wang, W., Wu, S.-Y., Zhang, X., Wang, K., Tran, P., Seigneur, C., and Wang, Z.-F. (2013). Application of WRF/Chem-MADRID and WRF/Polyphemus in Europe – Part 2: Evaluation of chemical concentrations and sensitivity simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 6845–6875.

Supplementary Materials

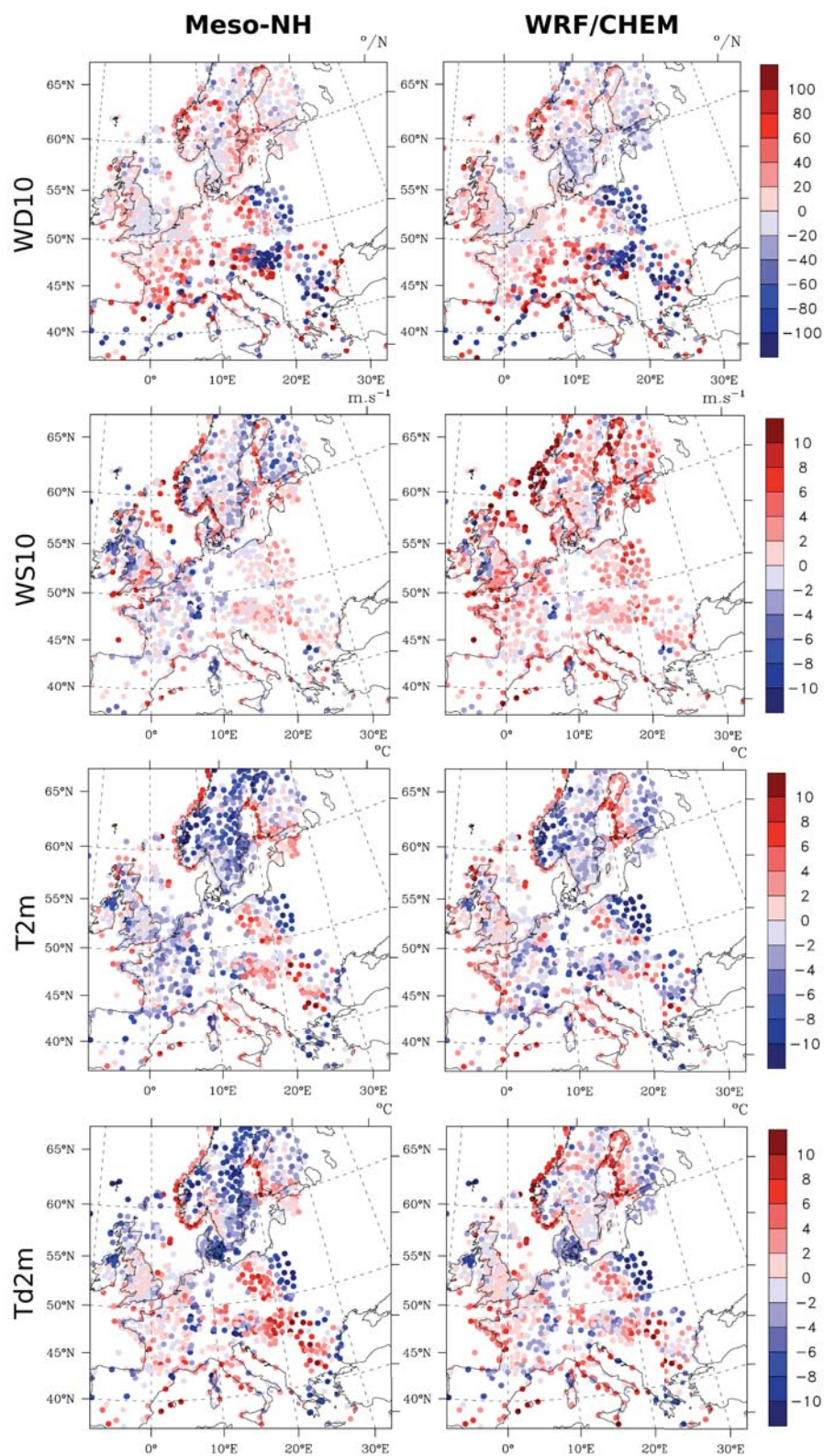


Fig. S1: Simulated biases between models and observations averaged over 08:00-16:00 UTC for 3 March 2009 at NOAA stations. Wind direction ($^{\circ}/N$), wind speed ($m.s^{-1}$), temperature ($^{\circ}C$) and dewpoint ($^{\circ}C$) are represented for Meso-NH and WRF/CHEM respectively top to bottom and right to left.

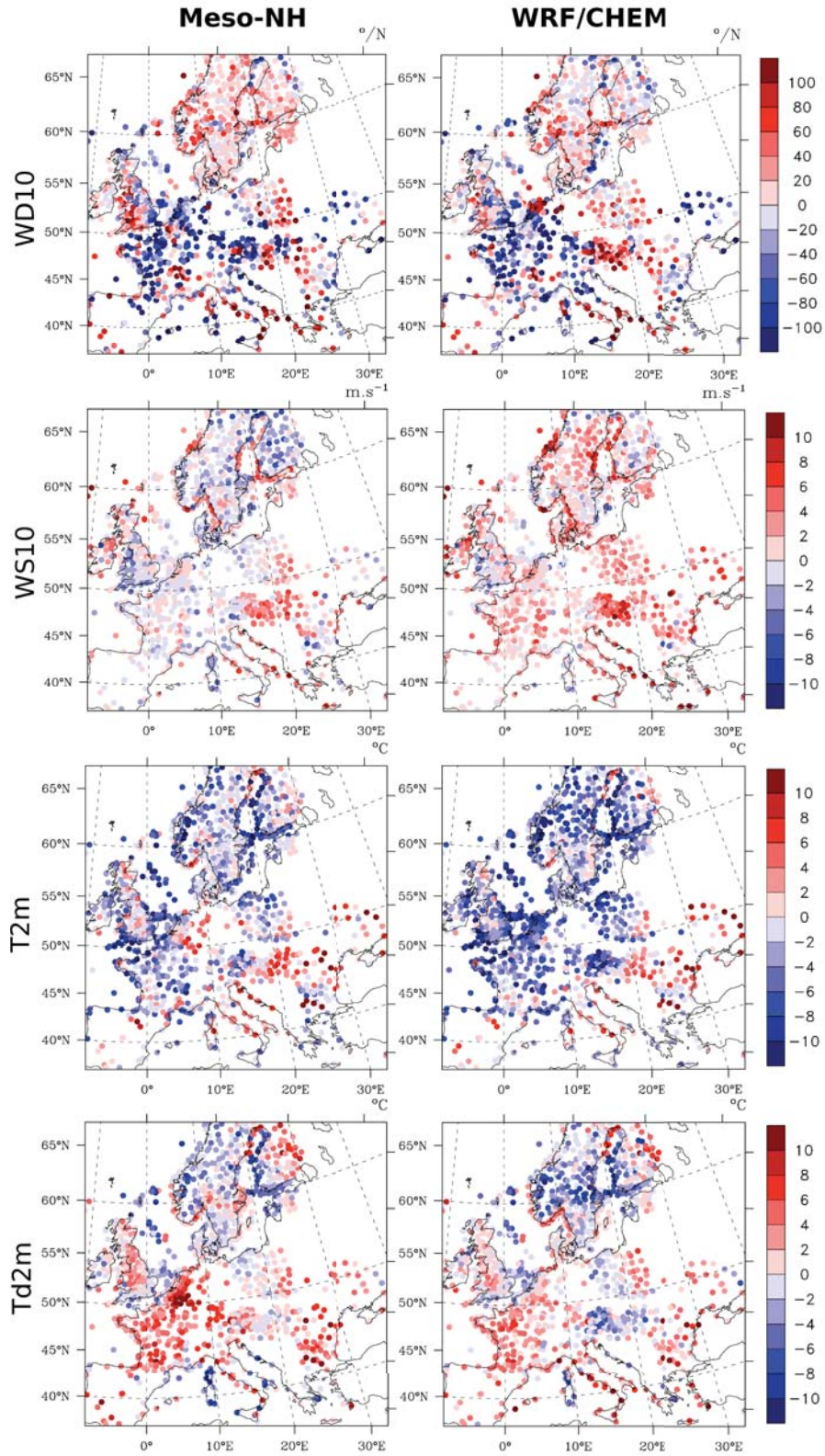


Fig. S2: Simulated biases averaged between models and observations over 08:00-16:00 UTC for 26 June 2010 at NOAA stations. WD ($^{\circ}$ N), WS (m.s^{-1}), T2 ($^{\circ}$ C) and dewpoint ($^{\circ}$ C) are represented for Meso-NH and WRF/CHEM respectively top to bottom and right to left.

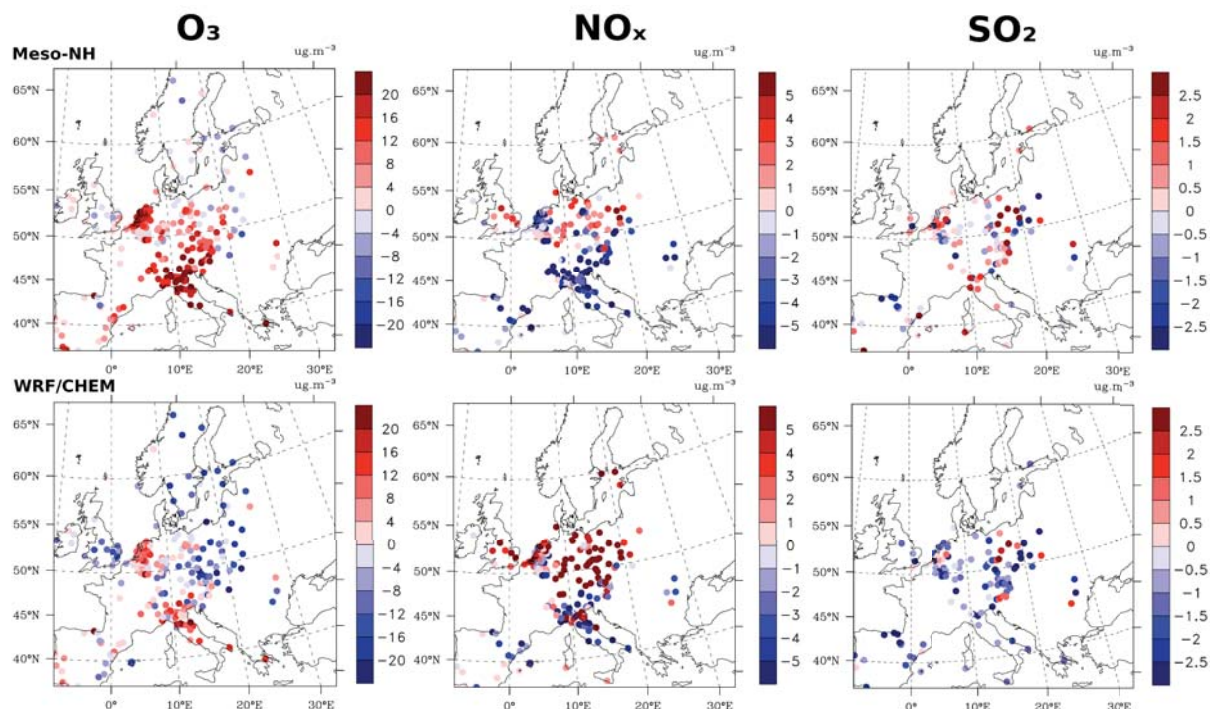


Fig. S3: Simulated biases of mixing ratio (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) between models and observations averaged over 08:00-16:00 UTC for 3 March 2009 at “background” and “rural” AIRBASE stations. O_3 , NO_x and SO_2 are represented for Meso-NH and WRF/CHEM respectively left to right and top to bottom.

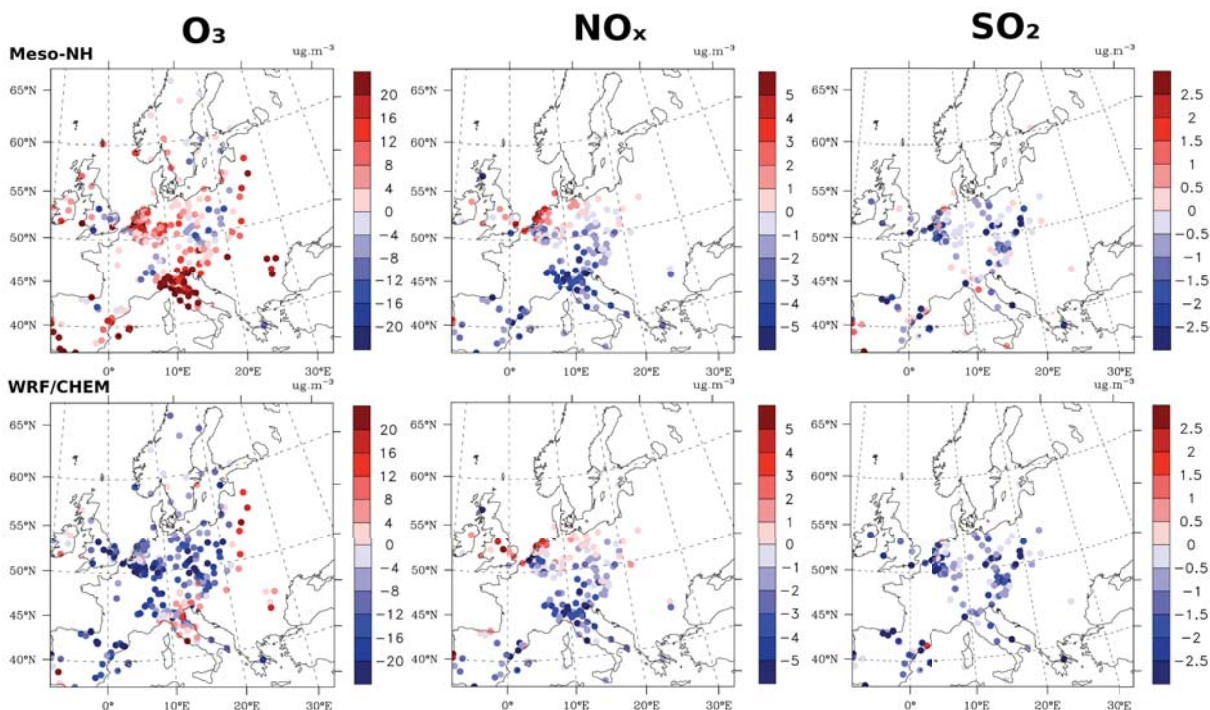


Fig. S4: Simulated biases of mixing ratio (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) between models and observations averaged over 08:00-16:00 UTC for 26 June 2010 at “background” and “rural” AIRBASE stations. O_3 , NO_x and SO_2 are represented for Meso-NH and WRF/CHEM respectively left to right and top to bottom.

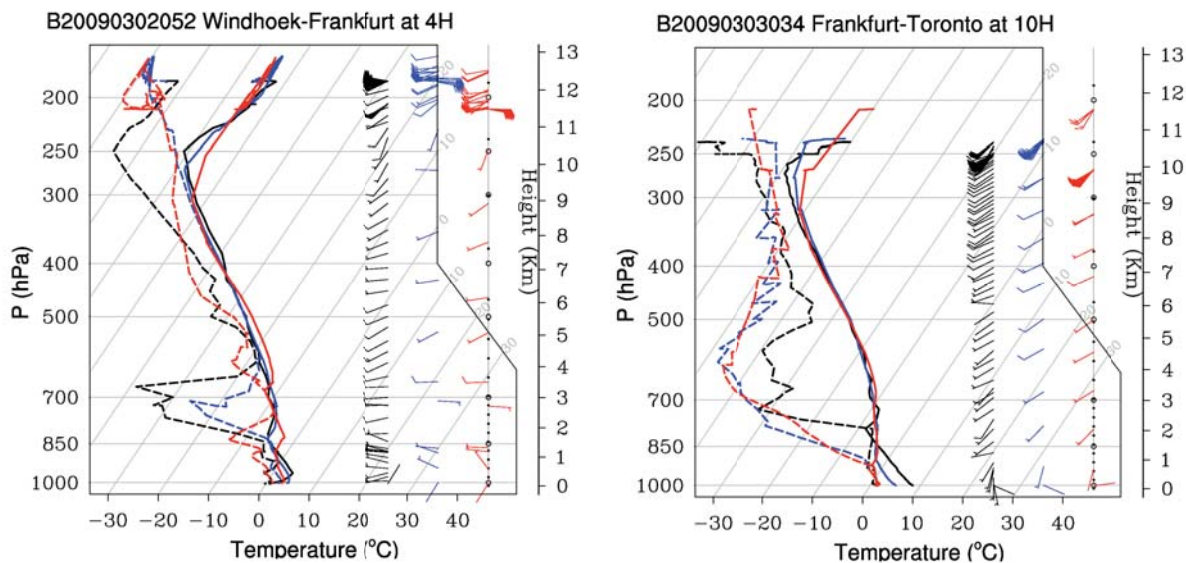


Fig. S5: Simulated (blue and red lines, for Meso-NH and WRF/CHEM respectively) and observed (black line) skew-T plots for temperature (solid lines), dewpoint (dashed lines), wind speed and wind direction (staffs and attached barbs) for IAGOS/MOZAIC flights from/to Frankfurt airport for 3 March 2009 at 2 different times of day.

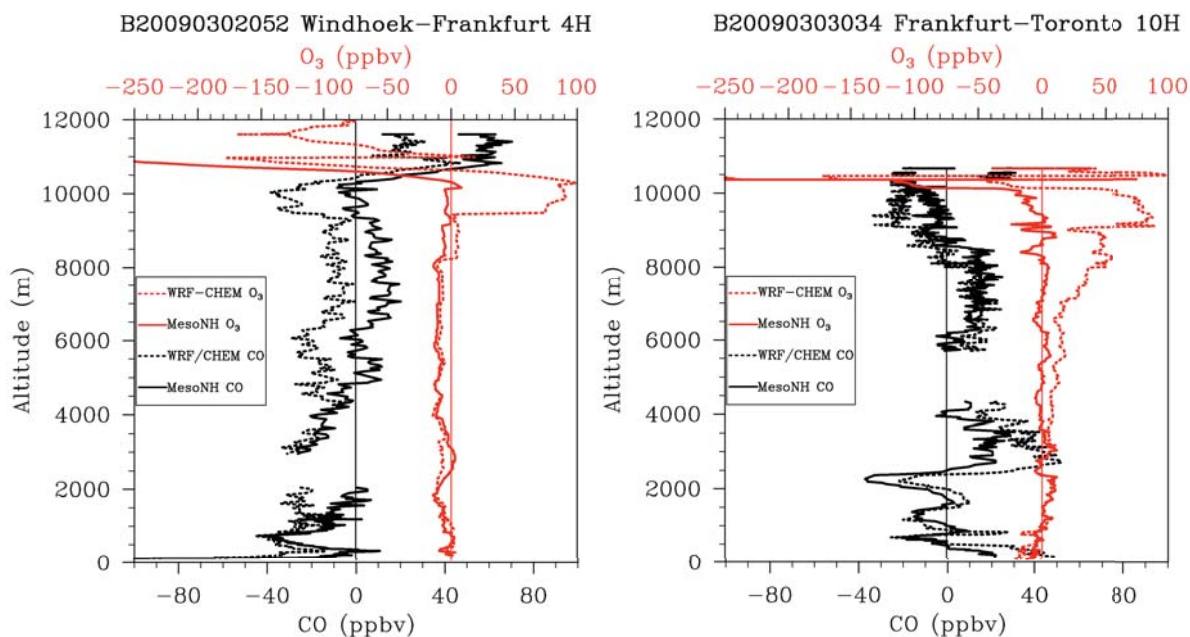
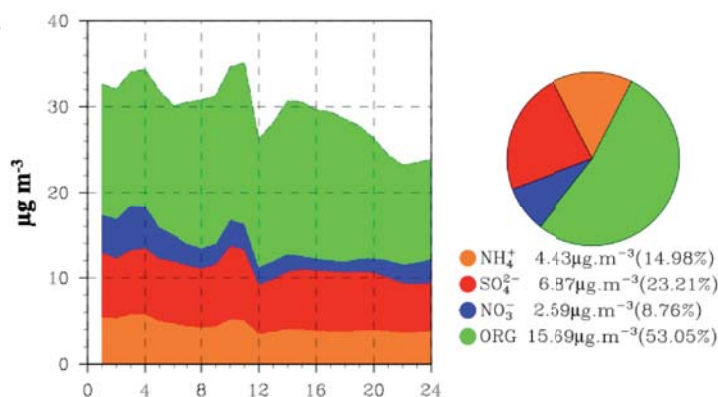


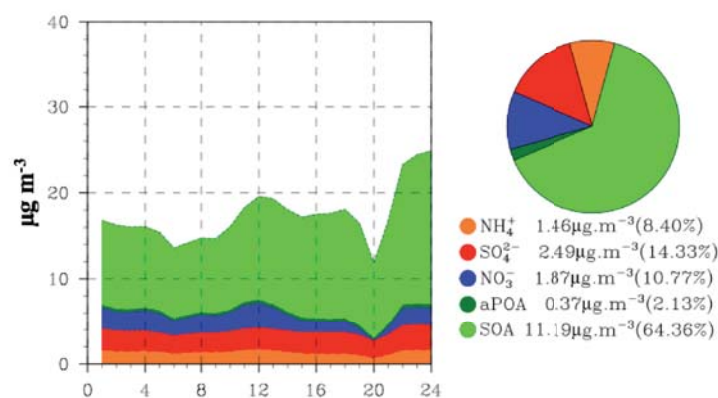
Fig. S6: Vertical profiles of CO and ozone mixing ratios biases (in ppbv) between models and observations from take-off and landing of IAGOS/MOZAIC aircraft at Frankfurt Airport on 3 March 2009 at 2 different times of day. Solid line is for Meso-NH and dotted line is for WRF/CHEM.

puy de Dôme (FR)

Measured



Meso-NH



WRF/CHEM

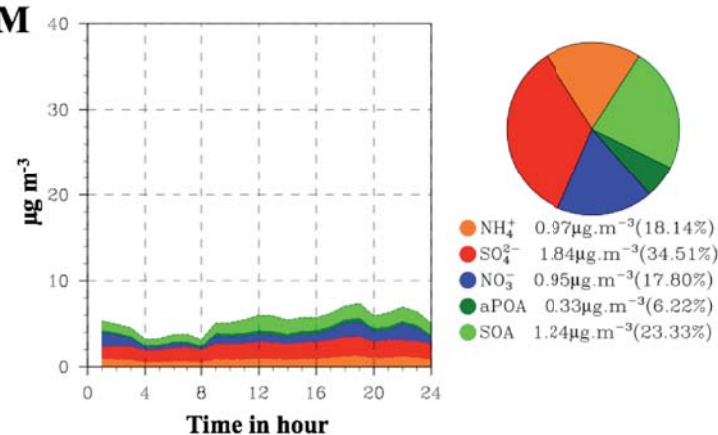


Fig. S7: Diurnal cycle of aerosol chemical composition in mass concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) of NR-PM₁ on right (top: measured by AMS, middle: simulated by Meso-NH and bottom: simulated by WRF/CHEM) for 26 June 2010 at puy de Dome, Melpitz stations. On the left, the corresponding daily averaged fractional mass composition is also indicated by pie charts. Percentages in parentheses correspond to the mass fraction of the total aerosol mass for each compound. NR-PM₁ include NO_3^- (blue), SO_4^{2-} (red), NH_4^+ (orange) and ORG (green). Meso-NH and WRF/CHEM differentiate APOA (dark green) and SOA (light green) in OM.

BIBLIOGRAPHIE

- Ackermann, I.J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F.S., Shankar, U., 1998. Modal aerosol dynamics model for Europe: Development and first applications. *Atmospheric Environment* 32, 2981–2999.
- Ackermann, I.J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ziegenbein, C., Ebel, A., 1995. The parametrization of the sulfate-nitrate-ammonia aerosol system in the long-range transport model EURAD. *Meteorology and Atmospheric Physics* 57, 101–114.
- Ahmadvov, R., McKeen, S.A., Robinson, A.L., Bahreini, R., Middlebrook, A.M., Gouw, J.A. de, Meagher, J., Hsie, E.-Y., Edgerton, E., Shaw, S., Trainer, M., 2012. A volatility basis set model for summertime secondary organic aerosols over the eastern United States in 2006. *Journal of Geophysical Research* 117, D06301.
- Aiken, A.C., Decarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P.J., Canagaratna, M.R., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., Jimenez, J.L., 2008. O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 42, 4478–4485.
- Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M.J., Reid, J.S., Karl, T., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., 2011. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 4039–4072.
- Alfaro, S.C., Lafon, S., Rajot, J.L., Formenti, P., Gaudichet, A., Maillé, M., 2004. Iron oxides and light absorption by pure desert dust: An experimental study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109, D08208.
- Allan, J.D., Delia, A.E., Coe, H., Bower, K.N., Alfarra, M.R., Jimenez, J.L., Middlebrook, A.M., Drewnick, F., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2004. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science* 35, 909–922.
- Alves, C., Vicente, A., Pio, C., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Prevôt, A.S.H., Minguillón, M.C., Querol, X., Hillamo, R., Spindler, G., Swietlicki, E., 2012. Organic compounds in aerosols from selected European sites – Biogenic versus anthropogenic sources. *Atmospheric Environment* 59, 243–255.
- Anderson, J.R., Hardy, E.E., Roach, J.T., Witmer, R.E., 1976. A land use and land cover classification system for use with remote sensor data. U.S. Government Printing Office.
- Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 955–966.
- Andreas, E.L., Edson, J.B., Monahan, E.C., Rouault, M.P., Smith, S.D., 1995. The spray contribution to net evaporation from the sea: A review of recent progress. *Boundary-Layer Meteorology* 72, 3–52.
- Anglada, J.M., Aplincourt, P., Bofill, J.M., Cremer, D., 2002. Atmospheric formation of OH radicals and H₂O₂ from alkene ozonolysis under humid conditions. *ChemPhysChem* 3, 215–221.
- Ariya, P.A., Sander, R., Crutzen, P.J., 2000. Significance of HO_x and peroxides production due to alkene ozonolysis during fall and winter: A modeling study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 17721–17738.

- Arneth, A., Monson, R.K., Schurgers, G., Niinemets, Ü., Palmer, P.I., 2008. Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)? *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 4605–4620.
- Athanasopoulou, E., Vogel, H., Vogel, B., Tsimpidi, A.P., Pandis, S.N., Knote, C., Fountoukis, C., 2013. Modeling the meteorological and chemical effects of secondary organic aerosols during an EUCAARI campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 625–645.
- Atkinson, R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 1–41.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews* 103, 4605–4638.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., IUPAC Subcommittee, 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – Gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 3625–4055.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., 1997. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26, 521–1011.
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S., 2005. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: Development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2497–2517.
- Baklanov, A., Schlünzen, K., Suppan, P., Baldasano, J., Brunner, D., Aksoyoglu, S., Carmichael, G., Douros, J., Flemming, J., Forkel, R., Galmarini, S., Gauss, M., Grell, G., Hirtl, M., Joffre, S., Jorba, O., Kaas, E., Kaasik, M., Kallos, G., Kong, X., Korsholm, U., Kurganskiy, A., Kushta, J., Lohmann, U., Mahura, A., Manders-Groot, A., Maurizi, A., Moussiopoulos, N., Rao, S.T., Savage, N., Seigneur, C., Sokhi, R.S., Solazzo, E., Solomos, S., Sørensen, B., Tsegas, G., Vignati, E., Vogel, B., Zhang, Y., 2014. Online coupled regional meteorology chemistry models in Europe: Current status and prospects. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 317–398.
- Ban-Weiss, G.A., McLaughlin, J.P., Harley, R.A., Lunden, M.M., Kirchstetter, T.W., Kean, A.J., Strawa, A.W., Stevenson, E.D., Kendall, G.R., 2008. Long-term changes in emissions of nitrogen oxides and particulate matter from on-road gasoline and diesel vehicles. *Atmospheric Environment* 42, 220–232.
- Bègue, N., Tulet, P., Chaboureaud, J.-P., Roberts, G., Gomes, L., Mallet, M., 2012. Long-range transport of Saharan dust over northwestern Europe during EUCAARI 2008 campaign: Evolution of dust optical properties by scavenging. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, D17201.
- Bergström, R., Denier van der Gon, H.A.C., Prévôt, A.S.H., Yttri, K.E., Simpson, D., 2012. Modelling of organic aerosols over Europe (2002–2007) using a volatility basis set (VBS) framework: Application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 8499–8527.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., Rouil, L., 2004. Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* 38, 2803–2817.
- Bessagnet, B., Menut, L., Curci, G., Hodzic, A., Guillaume, B., Liousse, C., Moukhtar, S., Pun, B., Seigneur, C., Schulz, M., 2008. Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe - focus on secondary organic aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry* 61, 175–202.

- Bey, I., Jacob, D.J., Yantosca, R.M., Logan, J.A., Field, B.D., Fiore, A.M., Li, Q., Liu, H.Y., Mickley, L.J., Schultz, M.G., 2001. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 23073–23095.
- Binkowski, F.S., Shankar, U., 1995. The Regional Particulate Matter Model: 1. Model description and preliminary results. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 26191–26209.
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.-H., Klimont, Z., 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109, D14203.
- Bonsang, B., Polle, C., Lambert, G., 1992. Evidence for marine production of isoprene. *Geophysical Research Letters* 19, 1129–1132.
- Bourcier, L., Sellegri, K., Chausse, P., Pichon, J.M., Laj, P., 2012. Seasonal variation of water-soluble inorganic components in aerosol size-segregated at the puy de Dôme station (1,465 m a.s.l.), France. *Journal of Atmospheric Chemistry* 69, 47–66.
- Bouwman, A.F., Lee, D.S., Asman, W. a. H., Dentener, F.J., Van Der Hoek, K.W., Olivier, J.G.J., 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11, 561–587.
- Brandt, C., van Eldik, R., 1995. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chemical Reviews* 95, 119–190.
- Brasseur, G.P., Hauglustaine, D.A., Walters, S., Rasch, P.J., Müller, J.-F., Granier, C., Tie, X.X., 1998. MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 1. Model description. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 28265–28289.
- Broadgate, W.J., Liss, P.S., Penkett, S.A., 1997. Seasonal emissions of isoprene and other reactive hydrocarbon gases from the ocean. *Geophysical Research Letters* 24, 2675–2678.
- Broadgate, W.J., Malin, G., Küpper, F.C., Thompson, A., Liss, P.S., 2004. Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: A source of reactive hydrocarbons to the atmosphere. *Marine Chemistry* 88, 61–73.
- Byun, D., Schere, K.L., 2006. Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system. *Applied Mechanics Reviews* 59, 51–77.
- Cai, X., Griffin, R.J., 2006. Secondary aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons by chlorine atoms. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D14206.
- Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J., Madronich, S., 2007. The SOA/VOC/NO_x system: An explicit model of secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5599–5610.
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P., Worsnop, D.R., 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 185–222.
- Capes, G., Johnson, B., McFiggans, G., Williams, P.I., Haywood, J., Coe, H., 2008. Aging of biomass burning aerosols over West Africa: Aircraft measurements of chemical composition, microphysical properties, and emission ratios. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113, D00C15.
- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Legrand, M., 2002. Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, D15.

- Carlton, A.G., Pinder, R.W., Bhawe, P.V., Pouliot, G.A., 2010. To what extent can biogenic SOA be controlled? *Environmental Science & Technology* 44, 3376–3380.
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4987–5005.
- Carter, W.P., 2000. Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the Models-3 framework. United States Environmental Protection Agency.
- Carter, W.P.L., Atkinson, R., 1989. Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science & Technology* 23, 864–880.
- Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y.J., O'Dowd, C.D., Putaud, J.-P., Dell'Acqua, A., 2004. Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109, D24215.
- Chacon-Madrid, H.J., Murphy, B.N., Pandis, S.N., Donahue, N.M., 2012. Simulations of smog-chamber experiments using the two-dimensional Volatility Basis Set: linear oxygenated precursors. *Environmental Science & Technology* 46, 11179–11186.
- Chang, W.L., Bhawe, P.V., Brown, S.S., Riemer, N., Stutz, J., Dabdub, D., 2011. Heterogeneous atmospheric chemistry, ambient measurements, and model calculations of N₂O₅: A review. *Aerosol Science and Technology* 45, 665–695.
- Chapman, E.G., Gustafson Jr., W.I., Easter, R.C., Barnard, J.C., Ghan, S.J., Pekour, M.S., Fast, J.D., 2009. Coupling aerosol-cloud-radiative processes in the WRF-Chem model: Investigating the radiative impact of elevated point sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 945–964.
- Chen, F., Dudhia, J., 2001. Coupling an advanced land surface-hydrology model with the Penn State-NCAR MM5 modeling system. Part I: Model implementation and sensitivity. *Monthly Weather Review* 129, 569–585.
- Chen, J., Griffin, R.J., 2005. Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of α -pinene, β -pinene, and d-limonene. *Atmospheric Environment* 39, 7731–7744.
- Chen, Q., Farmer, D.K., Schneider, J., Zorn, S.R., Heald, C.L., Karl, T.G., Guenther, A., Allan, J.D., Robinson, N., Coe, H., Kimmel, J.R., Pauliquevis, T., Borrmann, S., Pöschl, U., Andreae, M.O., Artaxo, P., Jimenez, J.L., Martin, S.T., 2009. Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. *Geophysical Research Letters* 36, L20806.
- Chen, Q., Liu, Y., Donahue, N.M., Shilling, J.E., Martin, S.T., 2011. Particle-phase Chemistry of secondary organic material: Modeled compared to measured O:C and H:C elemental ratios provide constraints. *Environmental Science & Technology* 45, 4763–4770.
- Chenevez, J., Baklanov, A., Havskov Sørensen, J., 2004. Pollutant transport schemes integrated in a numerical weather prediction model: Model description and verification results. *Meteorological Applications* 11, 265–275.
- Chevalier, A., Gheusi, F., Attié, J.-L., Delmas, R., Zbinden, R., Athier, G., Cousin, J.-M., 2008. Carbon monoxide observations from ground stations in France and Europe and long trends in the free troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* 8, 3313–3356.
- Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordóñez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M., 2007. Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: A ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 4311–4326.
- Chin, M., Jacob, D.J., 1996. Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: A global model analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101, 18691–18699.

- Chin, M., Rood, R.B., Lin, S.-J., Müller, J.-F., Thompson, A.M., 2000. Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART: Model description and global properties. *Journal of Geophysical Research* 105, 24671–24687.
- Chirico, R., Prevot, A.S.H., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Richter, R., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2011. Aerosol and trace gas vehicle emission factors measured in a tunnel using an Aerosol Mass Spectrometer and other on-line instrumentation. *Atmospheric Environment* 45, 2182–2192.
- Chou, M.-D., Suarez, M.J., Ho, C.-H., Yan, M.M.-H., Lee, K.-T., 1998. Parameterizations for cloud overlapping and shortwave single-scattering properties for use in general circulation and cloud ensemble models. *Journal of Climate* 11, 202–214.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., 2004. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science* 303, 1173–1176.
- Clerbaux, C., George, M., Turquety, S., Walker, K.A., Barret, B., Bernath, P., Boone, C., Borsdorff, T., Cammas, J.P., Catoire, V., Coffey, M., Coheur, P.-F., Deeter, M., De Mazière, M., Drummond, J., Duchatelet, P., Dupuy, E., de Zafra, R., Eddounia, F., Edwards, D.P., Emmons, L., Funke, B., Gille, J., Griffith, D.W.T., Hannigan, J., Hase, F., Höpfner, M., Jones, N., Kagawa, A., Kasai, Y., Kramer, I., Le Flochmoën, E., Livesey, N.J., López-Puertas, M., Luo, M., Mahieu, E., Murtagh, D., Nédélec, P., Pazmino, A., Pumphrey, H., Ricaud, P., Rinsland, C.P., Robert, C., Schneider, M., Senten, C., Stiller, G., Strandberg, A., Strong, K., Sussmann, R., Thouret, V., Urban, J., Wiacek, A., 2008. CO measurements from the ACE-FTS satellite instrument: Data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 2569–2594.
- Conny, J.M., Slater, J.F., 2002. Black carbon and organic carbon in aerosol particles from crown fires in the Canadian boreal forest. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, D114116.
- Cozic, J., Verheggen, B., Weingartner, E., Crosier, J., Bower, K.N., Flynn, M., Coe, H., Henning, S., Steinbacher, M., Henne, S., Collaud Coen, M., Petzold, A., Baltensperger, U., 2008. Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM₁ and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 407–423.
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V.A., Äijälä, M., Allan, J.D., Carbone, S., Capes, G., Dall'Osto, M., Day, D.A., DeCarlo, P.F., Di Marco, C.F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Hildebrandt Ruiz, L., Hillamo, R., Jimenez, J.-L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A.-M., Kulmala, M., Mensah, A.A., Mohr, C., Nemitz, E., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S.N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013a. Organic aerosol components derived from 25 AMS datasets across Europe using a newly developed ME-2 based source apportionment strategy. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* 13, 23325–23371.
- Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elsasser, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2013b. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 961–981.
- Crumeyrolle, S., Schwarzenboeck, A., Roger, J.C., Sellegri, K., Burkhardt, J.F., Stohl, A., Gomes, L., Quennehen, B., Roberts, G., Weigel, R., Villani, P., Pichon, J.M., Bourriane, T., Laj, P., 2013. Overview of aerosol properties associated with air masses sampled by the ATR-42 during the EUCAARI campaign (2008). *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 4877–4893.
- Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T.J., Kurylo, M.J., 1989. The gas phase reactivity of aliphatic polyethers towards OH radicals: Measurements and predictions. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 1173–1180.

- Davies, D.K., Ilavajhala, S., Wong, M.M., Justice, C.O., 2009. Fire information for resource management system: Archiving and distributing MODIS active fire data. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 47, 72–79.
- Davies, T., Cullen, M.J.P., Malcolm, A.J., Mawson, M.H., Staniforth, A., White, A.A., Wood, N., 2005. A new dynamical core for the Met Office's global and regional modelling of the atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 131, 1759–1782.
- De Gouw, J.A., 2005. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. *Journal of Geophysical Research* 110, D16305.
- De Meij, A., Gzella, A., Cuvelier, C., Thunis, P., Bessagnet, B., Vinuesa, J.F., Menut, L., Kelder, H.M., 2009. The impact of MM5 and WRF meteorology over complex terrain on CHIMERE model calculations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 6611–6632.
- De Meij, A., Krol, M., Dentener, F., Vignati, E., Cuvelier, C., Thunis, P., 2006. The sensitivity of aerosol in Europe to two different emission inventories and temporal distribution of emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 4287–4309.
- DeBell, L.J., Talbot, R.W., Dibb, J.E., Munger, J.W., Fischer, E.V., Frolking, S.E., 2004. A major regional air pollution event in the northeastern United States caused by extensive forest fires in Quebec, Canada. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109, D19305.
- Dee, D.P., Uppala, S.M., Simmons, A.J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M.A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A.C.M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A.J., Haimberger, L., Healy, S.B., Hersbach, H., Hólm, E.V., Isaksen, I., Kållberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A.P., Monge-Sanz, B.M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J.-N., Vitart, F., 2011. The ERA-Interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 137, 553–597.
- Deguillaume, L., 2013. Le nuage : transformations photochimiques et microbiologiques (Habilitation à Diriger des Recherches en Physique de l'Atmosphère). Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Amato, P., Ariya, P.A., Delort, A.-M., Pöschl, U., Chaumerliac, N., Bauer, H., Flossmann, A.I., Morris, C.E., 2008. Microbiology and atmospheric processes: Chemical interactions of primary biological aerosols. *Biogeosciences* 5, 1073–1084.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., Chaumerliac, N., 2005. Transition metals in atmospheric liquid phases : Sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chemical Reviews* 105, 3388–3431.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., Chaumerliac, N., 2004. The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds : A numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 95–110.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*, Echelles. Belin.
- Delmas, R., Serça, D., Jambert, C., 1997. Global inventory of NO_x sources. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48, 51–60.
- Denier Van der Gon, H., Visschedijk, A., van Gijlswijk, R., Kuenen, J., 2011. High resolution European emission inventory for the years 2003 - 2007 (TNO report No. TNO-060-UT-2011-0058).
- Denkenberger, K.A., Moffet, R.C., Holecek, J.C., Rebotier, T.P., Prather, K.A., 2007. Real-time, single-particle measurements of oligomers in aged ambient aerosol particles. *Environmental Science & Technology* 41, 5439–5446.

- Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L., Ausset, P., 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere* 58, 195–203.
- Després, V.R., Huffman, J.A., Burrows, S.M., Hoose, C., Safatov, A.S., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M.O., Pöschl, U., Jaenicke, R., 2012. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: A review. *Tellus B* 64, 15598.
- Dodge, M.C., 2000. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: Critical review. *Atmospheric Environment* 34, 2103–2130.
- Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J.M., 2006. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *Journal of the American Medical Association* 295, 1127–1134.
- Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M.R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A.S.H., Verheggen, B., Baltensperger, U., 2006. Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO_x photooxidation. *Geophysical Research Letters* 33, L13805.
- Donahue, N.M., Chuang, W., Ye, P., Schobesberger, S., Bianchi, F., Riccobono, F., Dommen, J., Baltensperger, U., Kulmala, M., Worsnop, D.R., 2013. Two-dimensional volatility basis set modeling of pinanediol oxidation in the CLOUD experiment. *AIP Conference Proceedings* 1527, 334–338.
- Donahue, N.M., Epstein, S.A., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2011. A two-dimensional volatility basis set: 1. Organic-aerosol mixing thermodynamics. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 3303–3318.
- Donahue, N.M., Kroll, J.H., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2012. A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 615–634.
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2009. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 43, 94–106.
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Stanier, C.O., Pandis, S.N., 2006. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics. *Environmental Science & Technology* 40, 2635–2643.
- Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Worsnop, D.R., 2005. A new Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment. *Aerosol Science and Technology* 39, 637–658.
- Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Nelson, D.D., Volkamer, R.M., San Martini, F., Sheehy, P.M., Zahniser, M.S., Shorter, J.H., Wormhoudt, J.C., Lamb, B.K., Allwine, E.J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Ramos Villegas, C.R., Kolb, C.E., Molina, L.T., Molina, M.J., 2007. Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 2691–2704.
- Dzepina, K., Volkamer, R.M., Madronich, S., Tulet, P., Ulbrich, I.M., Zhang, Q., Cappa, C.D., Ziemann, P.J., Jimenez, J.L., 2009. Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 5681–5709.
- Edney, E.O., Driscoll, D.J., Speer, R.E., Weathers, W.S., Kleindienst, T.E., Li, W., Smith, D.F., 2000. Impact of aerosol liquid water on secondary organic aerosol yields of irradiated toluene/propylene/NO_x/(NH₄)₂SO₄/air mixtures. *Atmospheric Environment* 34, 3907–3919.
- Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberger, J.H., Wang, W., Claeys, M., 2005. Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment* 39, 5281–5289.

- El-Zanan, H.S., Zielinska, B., Mazzoleni, L.R., Hansen, D.A., 2009. Analytical determination of the aerosol organic mass-to-organic carbon ratio. *Journal of the Air & Waste Management Association* 59, 58–69.
- Elbert, W., Taylor, P.E., Andreae, M.O., Pöschl, U., 2007. Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: Wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 4569–4588.
- Emmons, L.K., Walters, S., Hess, P.G., Lamarque, J.-F., Pfister, G.G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S.L., Kloster, S., 2010. Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geoscientific Model Development* 3, 43–67.
- Ervens, B., Turpin, B.J., Weber, R.J., 2011. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): A review of laboratory, field and model studies. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 11069–11102.
- Ervens, B., Volkamer, R., 2010. Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: Towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 8219–8244.
- Fares, S., Mahmood, T., Liu, S., Loreto, F., Centritto, M., 2011. Influence of growth temperature and measuring temperature on isoprene emission, diffusive limitations of photosynthesis and respiration in hybrid poplars. *Atmospheric Environment* 45, 155–161.
- Farina, S.C., Adams, P.J., Pandis, S.N., 2010. Modeling global secondary organic aerosol formation and processing with the volatility basis set: Implications for anthropogenic secondary organic aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115, D09202.
- Fast, J.D., Jr, W.I.G., Easter, R.C., Zaveri, R.A., Barnard, J.C., Chapman, E.G., Grell, G.A., Peckham, S.E., 2006. Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. *Journal of Geophysical Research* 111, D21305.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Martinon, L., 2009. Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmospheric Environment* 43, 3640–3644.
- Fehsenfeld, F.C., Dickerson, R.R., Hübler, G., Luke, W.T., Nunnermacker, L.J., Williams, E.J., Roberts, J.M., Calvert, J.G., Curran, C.M., Delany, A.C., Eubank, C.S., Fahey, D.W., Fried, A., Gandrud, B.W., Langford, A.O., Murphy, P.C., Norton, R.B., Pickering, K.E., Ridley, B.A., 1987. A ground-based intercomparison of NO, NO_x, and NO_y measurement techniques. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 92, 14710–14722.
- Fehsenfeld, F.C., Drummond, J.W., Roychowdhury, U.K., Galvin, P.J., Williams, E.J., Buhr, M.P., Parrish, D.D., Hübler, G., Langford, A.O., Calvert, J.G., Ridley, B.A., Grahek, F., Heikes, B.G., Kok, G.L., Shetter, J.D., Walega, J.G., Elsworth, C.M., Norton, R.B., Fahey, D.W., Murphy, P.C., Hovermale, C., Mohnen, V.A., Demerjian, K.L., Mackay, G.I., Schiff, H.I., 1990. Intercomparison of NO₂ measurement techniques. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 95, 3579–3597.
- Formenti, P., Schütz, L., Balkanski, Y., Desboeufs, K., Ebert, M., Kandler, K., Petzold, A., Scheuven, D., Weinbruch, S., Zhang, D., 2011. Recent progress in understanding physical and chemical properties of African and Asian mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 8231–8256.
- Fountoukis, C., Racherla, P.N., Denier van der Gon, H.A.C., Polymeneas, P., Charalampidis, P.E., Pilinis, C., Wiedensohler, A., Dall'Osto, M., O'Dowd, C., Pandis, S.N., 2011. Evaluation of a three-dimensional chemical transport model (PMCAMx) in the European domain during the EUCAARI May 2008 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 10331–10347.

- Freitas, S.R., Longo, K.M., Alonso, M.F., Pirre, M., Marecal, V., Grell, G., Stockler, R., Mello, R.F., Sánchez Gácita, M., 2011. PREP-CHEM-SRC – 1.0: a preprocessor of trace gas and aerosol emission fields for regional and global atmospheric chemistry models. *Geoscientific Model Development* 4, 419–433.
- Freney, E.J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J.M., Colomb, A., Prévôt, A.S.H., Laj, P., 2011. Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy de Dôme research station in France. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 13047–13059.
- Freney, E.J., Sellegri, K., Canonaco, F., Colomb, A., Borbon, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Crumeyrolle, S., Amarouche, N., Pichon, J.-M., Bourianne, T., Gomes, L., Prevot, A.S.H., Beekmann, M., Schwarzenböeck, A., 2014. Characterizing the impact of urban emissions on regional aerosol particles: Airborne measurements during the MEGAPOLI experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 1397–1412.
- Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J.F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., Borrmann, S., 2013. Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: Meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 933–959.
- Friedl, M., McIver, D., Hodges, J.C., Zhang, X., Muchoney, D., Strahler, A., Woodcock, C., Gopal, S., Schneider, A., Cooper, A., Baccini, A., Gao, F., Schaaf, C., 2002. Global land cover mapping from MODIS: Algorithms and early results. *Remote Sensing of Environment* 83, 287–302.
- Friedlander, S.K., 2000. *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*, 2nd ed. OUP USA.
- Friedrich, R., Reis, S., 2004. *Emissions of Air Pollutants: Measurements, Calculations and Uncertainties*. Springer.
- Fry, J.L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A.W., Wooldridge, P.J., Brown, S.S., Fuchs, H., Dubé, W., Mensah, A., dal Maso, M., Tillmann, R., Dorn, H.-P., Brauers, T., Cohen, R.C., 2009. Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO₃ oxidation of β -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1431–1449.
- Fu, P.Q., Kawamura, K., Pavuluri, C.M., Swaminathan, T., Chen, J., 2010. Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: Contributions of primary emissions and secondary photooxidation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 2663–2689.
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R., Vöosmarty, C.J., 2004. Nitrogen cycles: Past, present, and future. *Biogeochemistry* 70, 153–226.
- Gantt, B., Meskhidze, N., 2013. The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 3979–3996.
- Geiger, H., Barnes, I., Bejan, I., Benter, T., Spittler, M., 2003. The tropospheric degradation of isoprene: An updated module for the regional atmospheric chemistry mechanism. *Atmospheric Environment* 37, 1503–1519.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D23S04.

- Génermont, S., Cellier, P., 1997. A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* 88, 145–167.
- Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P., Dodge, M.C., 1989. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 94, 12925–12956.
- Giglio, L., Csiszar, I., Justice, C.O., 2006. Global distribution and seasonality of active fires as observed with the Terra and Aqua Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) sensors. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 111, G02016.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J.M., Holben, B., Dubovik, O., Lin, S.-J., 2001. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 20255–20273.
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere. *Environmental Science & Technology* 41, 1514–1521.
- Gómez-González, Y., Surratt, J.D., Cuyckens, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., 2008. Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 43, 371–382.
- Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., Denier van der Gon, H., Frost, G., Heil, A., Kaiser, J., Kinne, S., Klimont, Z., Kloster, S., Lamarque, J.-F., Liousse, C., Masui, T., Meleux, F., Mieville, A., Ohara, T., Raut, J.-C., Riahi, K., Schultz, M., Smith, S., Thompson, A., van Aardenne, J., van der Werf, G., van Vuuren, D., 2011. Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period. *Climatic Change* 109, 163–190.
- Granier, C., D'Angiola, A., Denier Van der Gon, H., Kuenen, J., 2012. Report on the update of anthropogenic surface emissions (MACC deliverable report No. D_22.1).
- Grell, G.A., Dévényi, D., 2002. A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. *Geophysical Research Letters* 29, 38.1–38.4.
- Grell, G.A., Emeis, S., Stockwell, W.R., Schoenemeyer, T., Forkel, R., Michalakes, J., Knoche, R., Seidl, W., 2000. Application of a multiscale, coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. *Atmospheric Environment* 34, 1435–1453.
- Grell, G.A., Knoche, R., Peckham, S.E., McKeen, S.A., 2004. Online *versus* offline air quality modeling on cloud-resolving scales. *Geophysical Research Letters* 31, L16117.
- Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Frost, G., Skamarock, W.C., Eder, B., 2005. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment* 39, 6957–6975.
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999a. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 3555–3567.
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Seinfeld, J.H., Dabdub, D., 1999b. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters* 26, 2721–2724.
- Grosjean, D., Harrison, J., 1985. Response of chemiluminescence NO_x analyzers and ultraviolet ozone analyzers to organic air pollutants. *Environmental Science & Technology* 19, 862–865.
- Gross, A., Stockwell, W.R., 2003. Comparison of the EMEP, RADM2 and RACM Mechanisms. *Journal of Atmospheric Chemistry* 44, 151–170.

- Guenther, A., Baugh, B., Brasseur, G., Greenberg, J., Harley, P., Klinger, L., Serça, D., Vierling, L., 1999. Isoprene emission estimates and uncertainties for the central African EXPRESSO study domain. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 30625–30639.
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R., 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment* 34, 2205–2230.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 8873–8892.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 3181–3210.
- Guenther, A.B., Monson, R.K., Fall, R., 1991. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 96, 10799–10808.
- Haddad, I.E., 2011. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille. Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Hall, W.A., Johnston, M.V., 2011. Oligomer content of α -pinene secondary organic aerosol. *Aerosol Science and Technology* 45, 37–45.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 5155–5236.
- Ham, W.A., Kleeman, M.J., 2011. Size-resolved source apportionment of carbonaceous particulate matter in urban and rural sites in central California. *Atmospheric Environment* 45, 3988–3995.
- Hamilton, J.F., Lewis, A.C., Carey, T.J., Wenger, J.C., 2008. Characterization of polar compounds and oligomers in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 80, 474–480.
- Hauglustaine, D.A., Brasseur, G.P., Walters, S., Rasch, P.J., Müller, J.-F., Emmons, L.K., Carroll, M.A., 1998. MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 28291–28335.
- Heald, C.L., Jacob, D.J., Park, R.J., Russell, L.M., Huebert, B.J., Seinfeld, J.H., Liao, H., Weber, R.J., 2005. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophysical Research Letters* 32, L18809.
- Heald, C.L., Spracklen, D.V., 2009. Atmospheric budget of primary biological aerosol particles from fungal spores. *Geophysical Research Letters* 36, L09806.
- Heaton, K.J., Dreyfus, M.A., Wang, S., Johnston, M.V., 2007. Oligomers in the early stage of biogenic secondary organic aerosol formation and growth. *Environmental Science & Technology* 41, 6129–6136.
- Henne, S., Brunner, D., Folini, D., Solberg, S., Klausen, J., Buchmann, B., 2010. Assessment of parameters describing representativeness of air quality *in-situ* measurement sites. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 3561–3581.
- Hervo, M., 2013. Etude des propriétés optiques et radiatives des aérosols en atmosphère réelle : Impact de l'hygroscopicité. Clermont-Ferrand 2.

- Hervo, M., Quennehen, B., Kristiansen, N.I., Boulon, J., Stohl, A., Fréville, P., Pichon, J.-M., Picard, D., Labazuy, P., Gouhier, M., Roger, J.-C., Colomb, A., Schwarzenboeck, A., Sellegri, K., 2012. Physical and optical properties of 2010 Eyjafjallajökull volcanic eruption aerosol: Ground-based, Lidar and airborne measurements in France. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 1721–1736.
- Heue, K.-P., Brenninkmeijer, C.A.M., Baker, A.K., Rauthe-Schöch, A., Walter, D., Wagner, T., Hörmann, C., Sihler, H., Dix, B., Frieß, U., Platt, U., Martinsson, B.G., van Velthoven, P.F.J., Zahn, A., Ebinghaus, R., 2011. SO₂ and BrO observation in the plume of the Eyjafjallajökull volcano 2010: CARIBIC and GOME-2 retrievals. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2973–2989.
- Hildebrandt, L., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2009. High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 2973–2986.
- Hobbs, P.V., 2000. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press.
- Hodzic, A., Jimenez, J.L., Madronich, S., Aiken, A.C., Bessagnet, B., Curci, G., Fast, J., Lamarque, J.-F., Onasch, T.B., Roux, G., Schauer, J.J., Stone, E.A., Ulbrich, I.M., 2009. Modeling organic aerosols during MILAGRO: Importance of biogenic secondary organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 6949–6981.
- Hodzic, A., Jimenez, J.L., Madronich, S., Canagaratna, M.R., DeCarlo, P.F., Kleinman, L., Fast, J., 2010. Modeling organic aerosols in a megacity: Potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5491–5514.
- Hoelzemann, J.J., Schultz, M.G., Brasseur, G.P., Granier, C., Simon, M., 2004. Global Wildland Fire Emission Model (GWEM): Evaluating the use of global area burnt satellite data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109, D14S04.
- Hogrefe, C., Biswas, J., Lynn, B., Civerolo, K., Ku, J.-Y., Rosenthal, J., Rosenzweig, C., Goldberg, R., Kinney, P., 2004. Simulating regional-scale ozone climatology over the eastern United States: Model evaluation results. *Atmospheric Environment* 38, 2627–2638.
- Hogue, T.S., Bastidas, L., Gupta, H., Sorooshian, S., Mitchell, K., Emmerich, W., 2005. Evaluation and transferability of the Noah Land Surface Model in semiarid environments. *Journal of Hydrometeorology* 6, 68–84.
- Holmes, B.J., Petrucci, G.A., 2006. Water-soluble oligomer formation from acid-catalyzed reactions of levoglucosan in proxies of atmospheric aqueous aerosols. *Environmental Science & Technology* 40, 4983–4989.
- Hong, S.-Y., Noh, Y., Dudhia, J., 2006. A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Monthly Weather Review* 134, 2318–2341.
- Hu, X.-M., Nielsen-Gammon, J.W., Zhang, F., 2010. Evaluation of three planetary boundary layer schemes in the WRF model. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 49, 1831–1844.
- Huijsmans, J.F.M., 2003. *Manure application and ammonia volatilization*. Wageningen Universiteit.
- Iinuma, Y., Müller, C., Berndt, T., Böge, O., Claeys, M., Herrmann, H., 2007. Evidence for the existence of organosulfates from β -Pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology* 41, 6678–6683.
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis*.
- Ito, A., Penner, J.E., 2004. Global estimates of biomass burning emissions based on satellite imagery for the year 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109, D14S05.
- Jang, M., Carroll, B., Chandramouli, B., Kamens, R.M., 2003a. Particle growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols. *Environmental Science & Technology* 37, 3828–3837.

- Jang, M., Czoschke, N.M., Northcross, A.L., 2005. Semiempirical model for organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls. *Environmental Science & Technology* 39, 164–174.
- Jang, M., Lee, S., Kamens, R.M., 2003b. Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor. *Atmospheric Environment* 37, 2125–2138.
- Janjić, Z.I., 1994. The Step-Mountain Eta Coordinate Model: Further developments of the convection, viscous sublayer, and turbulence closure schemes. *Monthly Weather Review* 122, 927–945.
- Janssens-Maenhout, G., Petrescu, A.M.R., Muntean, M., Blujdea, V., 2011. Verifying greenhouse gas emissions: Methods to support international climate agreements. *Greenhouse Gas Measurement and Management* 1, 132–133.
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimojo, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* 326, 1525–1529.
- Jimenez, P., Baldasano, J.M., Dabdub, D., 2003. Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. *Atmospheric Environment* 37, 4179–4194.
- Johnson, D., Marston, G., 2008. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. *Chemical Society Reviews* 37, 699–716.
- Jonson, J.E., Simpson, D., Fagerli, H., Solberg, S., 2006. Can we explain the trends in European ozone levels? *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 51–66.
- Junge, C.E., 1963. *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., Baltensperger, U., 2004. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science* 303, 1659–1662.
- Kaminski, J.W., Neary, L., Struzewska, J., McConnell, J.C., Lupu, A., Jarosz, J., Toyota, K., Gong, S.L., Côté, J., Liu, X., Chance, K., Richter, A., 2008. GEM-AQ, an on-line global multiscale chemical weather modelling system: Model description and evaluation of gas phase chemistry processes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 3255–3281.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053–1123.
- Kappos, A.D., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höppe, P., Koch, E., Krause, G.H.M., Kreyling, W.G., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schulz-Klemp, V., Thiel, W.R., Wichmann, H.E., 2004. Health effects of particles in ambient air. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207, 399–407.
- Kasper, A., Puxbaum, H., 1998. Seasonal variation of SO₂, HNO₃, NH₃ and selected aerosol components at Sonnblick (3106 m a.s.l.). *Atmospheric Environment* 32, 3925–3939.

- Keuken, M., Denier van der Gon, H., van der Valk, K., 2010. Non-exhaust emissions of PM and the efficiency of emission reduction by road sweeping and washing in the Netherlands. *Science of The Total Environment* 408, 4591–4599.
- Klaver, A., Formenti, P., Caquineau, S., Chevaillier, S., Ausset, P., Calzolari, G., Osborne, S., Johnson, B., Harrison, M., Dubovik, O., 2011. Physico-chemical and optical properties of Sahelian and Saharan mineral dust: *in situ* measurements during the GERBILS campaign. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 137, 1193–1210.
- Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Lewis, C.W., Bhawe, P.V., Edney, E.O., 2007. Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location. *Atmospheric Environment* 41, 8288–8300.
- Kleinman, L.I., Springston, S.R., Daum, P.H., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L.J., Senum, G.I., Wang, J., Weinstein-Lloyd, J., Alexander, M.L., Hubbe, J., Ortega, J., Canagaratna, M.R., Jayne, J., 2008. The time evolution of aerosol composition over the Mexico City plateau. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1559–1575.
- Knote, C., Brunner, D., Vogel, H., Allan, J., Asmi, A., Äijälä, M., Carbone, S., van der Gon, H.D., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Mohr, C., Poulain, L., Prévôt, A.S.H., Swietlicki, E., Vogel, B., 2011. Towards an online-coupled chemistry-climate model: Evaluation of trace gases and aerosols in COSMO-ART. *Geoscientific Model Development* 4, 1077–1102.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42, 3593–3624.
- Kroll, J.H., Smith, J.D., Che, D.L., Kessler, S.H., Worsnop, D.R., Wilson, K.R., 2009. Measurement of fragmentation and functionalization pathways in the heterogeneous oxidation of oxidized organic aerosol. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 8005–8014.
- Kuenen, J., van der Gon, H.D., Visschedijk, A., van der Brugh, H., van Gijlswijk, R., 2011. MACC European emission inventory for the years 2003–2007 (TNO report No. TNO-060-UT-2011-00588). Monitoring Atmospheric Composition and Climate.
- Kuenen, J.J.P., Visschedijk, A.J.H., Jozwicka, M., Denier van der Gon, H.A.C., 2014. TNO-MACC_II emission inventory: a multi-year (2003–2009) consistent high-resolution European emission inventory for air quality modelling. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 5837–5869.
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Ciccioli, P., Kesselmeier, J., 2004. Strong correlation between isoprene emission and gross photosynthetic capacity during leaf phenology of the tropical tree species *Hymenaea courbaril* with fundamental changes in volatile organic compounds emission composition during early leaf development. *Plant, Cell & Environment* 27, 1469–1485.
- Kukkonen, J., Olsson, T., Schultz, D.M., Baklanov, A., Klein, T., Miranda, A.I., Monteiro, A., Hirtl, M., Tarvainen, V., Boy, M., 2012. A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 1–87.
- Kulmala, M., Laaksonen, A., Pirjola, L., 1998. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research* 103, 8301.
- Kumar, R., Naja, M., Pfister, G.G., Barth, M.C., Wiedinmyer, C., Brasseur, G.P., 2012. Simulations over South Asia using the weather research and forecasting model with chemistry (WRF-Chem): Chemistry evaluation and initial results. *Geoscientific Model Development* 5, 619–648.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R., 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. *Atmospheric Environment* 29, 1685–1695.
- Lafon, S., Rajot, J.-L., Alfaro, S.C., Gaudichet, A., 2004. Quantification of iron oxides in desert aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 1211–1218.

- Lafon, S., Sokolik, I.N., Rajot, J.L., Caqueneau, S., Gaudichet, A., 2006. Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D21207.
- Lafore, J.P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Héreil, P., Mascart, P., Masson, V., Pinty, J.P., Redelsperger, J.L., Richard, E., Vilà-Guerau de Arellano, J., 1999. The Meso-NH atmospheric simulation system. Part I: Adiabatic formulation and control simulations. *Annales Geophysicae* 16, 90–109.
- Lamarque, J.-F., Bond, T.C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M.G., Shindell, D., Smith, S.J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O.R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J.R., Naik, V., Riahi, K., van Vuuren, D.P., 2010. Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: Methodology and application. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 7017–7039.
- Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2008a. Effect of NO_x on secondary organic aerosol concentrations. *Environmental Science & Technology* 42, 6022–6027.
- Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2008b. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. *Atmospheric Environment* 42, 7439–7451.
- Langmann, B., 2000. Numerical modelling of regional scale transport and photochemistry directly together with meteorological processes. *Atmospheric Environment* 34, 3585–3598.
- Langmann, B., Sellegri, K., Freney, E., 2013. Secondary organic aerosol formation during June 2010 in Central Europe: Measurements and modelling studies with a mixed thermodynamic-kinetic approach. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 13, 26761–26793.
- Langmann, B., Varghese, S., Marmer, E., Vignati, E., Wilson, J., Stier, P., O'Dowd, C., 2008. Aerosol distribution over Europe: A model evaluation study with detailed aerosol microphysics. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1591–1607.
- Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M.N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., 2007. Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra. *Environmental Science & Technology* 42, 214–220.
- Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Alfarra, M.R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P.F., Gianini, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., Baltensperger, U., 2010. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: An overview. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 10453–10471.
- Lauer, A., Hendricks, J., Ackermann, I., Schell, B., Hass, H., Metzger, S., 2005. Simulating aerosol microphysics with the ECHAM/MADE GCM - Part I: Model description and comparison with observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3251–3276.
- Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D07302.
- Leighton, P.A., 1961. *Photochemistry of air pollution*. Academic Press.
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., 1991. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* 12, 229–267.
- Leriche, M., Deguillaume, L., Chaumerliac, N., 2003. Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108, D14.
- Li, W.J., Shao, L.Y., 2009. Observation of nitrate coatings on atmospheric mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1863–1871.

- Li, Y.J., Cheong, G.Y., Lau, A.P., Chan, C.K., 2010. Acid-catalyzed condensed-phase reactions of limonene and terpineol and their impacts on gas-to-particle partitioning in the formation of organic aerosols. *Environmental science & technology* 44, 5483–5489.
- Liggio, J., Li, S.-M., 2006a. Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols. *Geophysical Research Letters* 33, L13808.
- Liggio, J., Li, S.-M., 2006b. Reactive uptake of pinonaldehyde on acidic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D24303.
- Lim, Y.B., Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2010. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 10521–10539.
- Lin, Y.-L., Farley, R.D., Orville, H.D., 1983. Bulk parameterization of the snow field in a cloud model. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 22, 1065–1092.
- Lioussé, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., Cachier, H., 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101, 19411–19432.
- Loveland, T.R., Belward, A.S., 1997. The IGBP-DIS global 1 km land cover data set, DISCover: First results. *International Journal of Remote Sensing* 18, 3289–3295.
- Loveland, T.R., Reed, B.C., Brown, J.F., Ohlen, D.O., Zhu, Z., Yang, L., Merchant, J.W., 2000. Development of a global land cover characteristics database and IGBP DISCover from 1 km AVHRR data. *International Journal of Remote Sensing* 21, 1303–1330.
- Madronich, S., 1987. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 92, 9740–9752.
- Madronich, S., McKenzie, R.L., Björn, L.O., Caldwell, M.M., 1998. Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46, 5–19.
- Mahmud, A., Barsanti, K.C., 2013. Improving the representation of secondary organic aerosol (SOA) in the MOZART-4 global chemical transport model. *Geoscientific Model Development* 6, 961–980.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB4025.
- Marticorena, B., Formenti, P., 2013. 11.5 Fundamentals of aeolian sediment transport: Long-range transport of dust, in: John F. Shroder (Ed.), *Treatise on Geomorphology*. Academic Press, San Diego, pp. 64–84.
- McKenzie, R.L., Aucamp, P.J., Bais, A.F., Björn, L.O., Ilyas, M., 2007. Changes in biologically-active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Photochemical & Photobiological Sciences* 6, 218–231.
- McMeeking, G.R., 2008. The optical, chemical, and physical properties of aerosols and gases emitted by the laboratory combustion of wildland fuels. ProQuest.
- McMeeking, G.R., Bart, M., Chazette, P., Haywood, J.M., Hopkins, J.R., McQuaid, J.B., Morgan, W.T., Raut, J.-C., Ryder, C.L., Savage, N., Turnbull, K., Coe, H., 2012. Airborne measurements of trace gases and aerosols over the London metropolitan region. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 5163–5187.
- Megaridis, C.M., Dobbins, R.A., 1990. A bimodal integral solution of the dynamic equation for an aerosol undergoing simultaneous particle inception and coagulation. *Aerosol Science and Technology* 12, 240–255.

- Meier, J., Tegen, I., Heinold, B., Wolke, R., 2012. Direct and semi-direct radiative effects of absorbing aerosols in Europe: Results from a regional model. *Geophysical Research Letters* 39, L09802.
- Memmesheimer, M., Friese, E., Ebel, A., Jakobs, H.J., Feldmann, H., Kessler, C., Piekorz, G., 2004. Long-term simulations of particulate matter in Europe on different scales using sequential nesting of a regional model. *International Journal of Environment and Pollution* 22, 108–132.
- Menut, L., Goussebaile, A., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Ung, A., 2012. Impact of realistic hourly emissions profiles on air pollutants concentrations modelled with CHIMERE. *Atmospheric Environment* 49, 233–244.
- Middleton, P., Stockwell, W.R., Carter, W.P., 1990. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 1107–1133.
- Milne, P.J., Riemer, D.D., Zika, R.G., Brand, L.E., 1995. Measurement of vertical distribution of isoprene in surface seawater, its chemical fate, and its emission from several phytoplankton monocultures. *Marine Chemistry* 48, 237–244.
- Mircea, M., D'Isidoro, M., Maurizi, A., Vitali, L., Monforti, F., Zanini, G., Tampieri, F., 2008. A comprehensive performance evaluation of the air quality model BOLCHEM to reproduce the ozone concentrations over Italy. *Atmospheric Environment* 42, 1169–1185.
- Mlawer, E.J., Taubman, S.J., Brown, P.D., Iacono, M.J., Clough, S.A., 1997. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102, 16663–16682.
- Mohr, C., Huffman, J.A., Cubison, M.J., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Kimmel, J.R., Ulbrich, I.M., Hannigan, M., Jimenez, J.L., 2009. Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. *Environmental Science & Technology* 43, 2443–2449.
- Monin, A., Obukhov, A., 1954. Basic laws of turbulent mixing in the surface layer of the atmosphere. *Tr. Akad. Nauk SSSR Geophiz. Inst.* 24, 163–187.
- Moosmüller, H., Engelbrecht, J.P., Skiba, M., Frey, G., Chakrabarty, R.K., Arnott, W.P., 2012. Single scattering albedo of fine mineral dust aerosols controlled by iron concentration. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, D11210.
- Morgan, W.T., Allan, J.D., Bower, K.N., Capes, G., Crosier, J., Williams, P.I., Coe, H., 2009. Vertical distribution of sub-micron aerosol chemical composition from North-Western Europe and the North-East Atlantic. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 5389–5401.
- Morrison, H., Thompson, G., Tatarskii, V., 2009. Impact of cloud microphysics on the development of trailing stratiform precipitation in a simulated squall line: Comparison of one- and two-moment schemes. *Monthly Weather Review* 137, 991–1007.
- Moussiopoulos, N., Sahm, P., Kessler, C., 1995. Numerical simulation of photochemical smog formation in Athens, Greece - A case study. *Atmospheric Environment* 29, 3619–3632.
- Mozurkewich, M., 1993. The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 261–270.
- Mues, A., Kuenen, J., Hendriks, C., Manders, A., Segers, A., Scholz, Y., Hueglin, C., Builtjes, P., Schaap, M., 2014. Sensitivity of air pollution simulations with LOTOS-EUROS to the temporal distribution of anthropogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 939–955.
- Mues, A., Manders, A., Schaap, M., Kerschbaumer, A., Stern, R., Builtjes, P., 2012. Impact of the extreme meteorological conditions during the summer 2003 in Europe on particulate matter concentrations. *Atmospheric Environment* 55, 377–391.

- Müller, J.-F., 1992. Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 97, 3787–3804.
- Müller, L., Reinnig, M.-C., Warnke, J., Hoffmann, T., 2008. Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/ α -pinene ozonolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1423–1433.
- Murphy, B.N., Donahue, N.M., Fountoukis, C., Dall'Osto, M., O'Dowd, C., Kiendler-Scharr, A., Pandis, S.N., 2012. Functionalization and fragmentation during ambient organic aerosol aging: Application of the 2-D volatility basis set to field studies. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 10797–10816.
- Murphy, B.N., Donahue, N.M., Fountoukis, C., Pandis, S.N., 2011. Simulating the oxygen content of ambient organic aerosol with the 2D volatility basis set. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 7859–7873.
- Murphy, B.N., Pandis, S.N., 2009. Simulating the formation of semivolatile primary and secondary organic aerosol in a regional chemical transport model. *Environmental Science & Technology* 43, 4722–4728.
- Myhre, G., Grini, A., Metzger, S., 2006. Modelling of nitrate particles: Importance of sea salt. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 4809–4821.
- Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Sciare, J., Mihalopoulos, N., Facchini, M.C., Rinaldi, M., Dentener, F.J., Ceburnis, D., 2010. Global modeling of the oceanic source of organic aerosols. *Advances in Meteorology* 2010, ID 939171.
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Tian, J., Ulbrich, I.M., Kroll, J.H., Docherty, K.S., Chhabra, P.S., Bahreini, R., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Hildebrandt, L., Donahue, N.M., DeCarlo, P.F., Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Dinar, E., Rudich, Y., Worsnop, D.R., 2010. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 4625–4641.
- Ng, N.L., Chhabra, P.S., Chan, A.W.H., Surratt, J.D., Kroll, J.H., Kwan, A.J., McCabe, D.C., Wennberg, P.O., Sorooshian, A., Murphy, S.M., Dalleska, N.F., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2007. Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5159–5174.
- Ng, N.L., Kwan, A.J., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Sorooshian, A., Pye, H.O.T., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., 2008. Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO_3). *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 4117–4140.
- Nguyen, T.B., Bateman, A.P., Bones, D.L., Nizkorodov, S.A., Laskin, J., Laskin, A., 2010. High-resolution mass spectrometry analysis of secondary organic aerosol generated by ozonolysis of isoprene. *Atmospheric Environment* 44, 1032–1042.
- Nozière, B., Dziedzic, P., Córdova, A., 2007. Formation of secondary light-absorbing “fulvic-like” oligomers: A common process in aqueous and ionic atmospheric particles? *Geophysical Research Letters* 34, L21812.
- O'Dowd, C.D., de Leeuw, G., 2007. Marine aerosol production: A review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of The Royal Society: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365, 1753–1774.
- O'Dowd, C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y.J., Putaud, J.-P., 2004. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature* 431, 676–680.

- O'Dowd, C.D., Langmann, B., Varghese, S., Scannell, C., Ceburnis, D., Facchini, M.C., 2008. A combined organic-inorganic sea-spray source function. *Geophysical Research Letters* 35, L01801.
- Ochoa, C., Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Fast, J., Rappenglueck, B., 2012. Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis Part II: Evaluation of measured and modeled trace gases and particle size distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 10161–10179.
- Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1996. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science & Technology* 30, 2580–2585.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. The Atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science* 276, 96–99.
- Olivier, J., Van Aardenne, J., Dentener, F., Pagliari, V., Ganzeveld, L., Peters, J., 2005. Recent trends in global greenhouse gas emissions : Regional trends 1970–2000 and spatial distribution of key sources in 2000. *Environmental Sciences* 2, 81–99.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23–35.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126.
- Pacifico, F., Harrison, S.P., Jones, C.D., Sitch, S., 2009. Isoprene emissions and climate. *Atmospheric Environment* 43, 6121–6135.
- Pakkanen, T.A., Kerminen, V.-M., Hillamo, R.E., Mäkinen, M., Mäkelä, T., Virkkula, A., 1996. Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles - Implications from a field study. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 189–205.
- Palmer, P.I., Shaw, S.L., 2005. Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations. *Geophysical Research Letters* 32, L09805.
- Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., 1991. Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25, 997–1008.
- Pankow, J.F., 1994. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28, 189–193.
- Papastefanou, C., 2006. Residence time of tropospheric aerosols in association with radioactive nuclides. *Applied Radiation and Isotopes* 64, 93–100.
- Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Abida, O., Laj, P., Mailhot, G., Delort, A.-M., Sergio, Z., 2007. Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station. *Journal of Atmospheric Chemistry* 57, 299–300.
- Pathak, R., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2008. Ozonolysis of β -Pinene: Temperature dependence of secondary organic aerosol mass fraction. *Environmental Science & Technology* 42, 5081–5086.
- Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J.M., Viana, M., 2008. Partitioning of major and trace components in PM_{10} – $PM_{2.5}$ – PM_1 at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment* 42, 1677–1691.
- Perri, M.J., Lim, Y.B., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2010. Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies. *Atmospheric Environment* 44, 2658–2664.
- Philippe, F.-X., Cabaraux, J.-F., Nicks, B., 2011. Ammonia emissions from pig houses: Influencing factors and mitigation techniques. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 141, 245–260.

- Piazzola, J., Sellegri, K., Bourcier, L., Mallet, M., Tedeschi, G., Missamou, T., 2012. Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the Mediterranean coastal zone. *Atmospheric Environment* 54, 545–556.
- Pierre, C., Bergametti, G., Marticorena, B., Mougin, E., Bouet, C., Schmechtig, C., 2012. Impact of vegetation and soil moisture seasonal dynamics on dust emissions over the Sahel. *Journal of Geophysical Research* 117, D06114.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., Schock, M., 2007. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D23S02.
- Pope, C.A., 2000. Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: Biologic mechanisms and who's at risk? *Environmental Health Perspectives* 108, 713–723.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition* 44, 7520–7540.
- Pratsinis, S.E., 1988. Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors. *Journal of Colloid and Interface Science* 124, 416–427.
- Pratt, K.A., Prather, K.A., 2012. Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part I: Off-line mass spectrometry techniques. *Mass Spectrometry Reviews* 31, 1–16.
- Presto, A.A., Donahue, N.M., 2006. Investigation of α -Pinene + ozone secondary organic aerosol formation at low total aerosol mass. *Environmental Science & Technology* 40, 3536–3543.
- Presto, A.A., Huff Hartz, K.E., Donahue, N.M., 2005a. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation. *Environmental Science & Technology* 39, 7036–7045.
- Presto, A.A., Huff Hartz, K.E., Donahue, N.M., 2005b. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 2. Effect of NO_x concentration. *Environmental Science & Technology* 39, 7046–7054.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology - 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579–2595.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308–1320.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D23S05.
- Pye, H.O.T., Chan, A.W.H., Barkley, M.P., Seinfeld, J.H., 2010. Global modeling of organic aerosol: The importance of reactive nitrogen (NO_x and NO_3). *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 11261–11276.
- Pye, H.O.T., Pouliot, G.A., 2012. Modeling the Role of Alkanes, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Their Oligomers in Secondary Organic Aerosol Formation. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6041–6047.

- Pye, H.O.T., Seinfeld, J.H., 2010. A global perspective on aerosol from low-volatility organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 4377–4401.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillón, M.C., Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A., Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Vázquez, R., Plana, F., Dall'Osto, M., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., Pio, C., Alados-Arboledas, L., Titos, G., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández Patier, R., 2013. Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: Implications for air quality policy. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 6185–6206.
- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., Artíñano, B., 2008. PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 111–128.
- Räisänen, P., Barker, H.W., Khairoutdinov, M.F., Li, J., Randall, D.A., 2004. Stochastic generation of subgrid-scale cloudy columns for large-scale models. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 130, 2047–2067.
- Ramgolam, K., Favez, O., Cachier, H., Gaudichet, A., Marano, F., Martinon, L., Baeza-Squiban, A., 2009. 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.
- Rasmussen, R.A., Went, F.W., 1965. Volatile organic material of plant origin in the atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 53, 215–220.
- Reidy, B., Menzi, H., 2007. Assessment of the ammonia abatement potential of different geographical regions and altitudinal zones based on a large-scale farm and manure management survey. *Biosystems Engineering* 97, 520–531.
- Reynolds, J.C., Last, D.J., McGillen, M., Nijs, A., Horn, A.B., Percival, C., Carpenter, L.J., Lewis, A.C., 2006. Structural analysis of oligomeric molecules formed from the reaction products of oleic acid ozonolysis. *Environmental Science & Technology* 40, 6674–6681.
- Ridley, B.A., Madronich, S., Chatfield, R.B., Walega, J.G., Shetter, R.E., Carroll, M.A., Montzka, D.D., 1992. Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment: Implications for radical concentrations and ozone production and loss rates. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 97, 10375–10388.
- Riemer, N., Vogel, H., Vogel, B., Schell, B., Ackermann, I., Kessler, C., Hass, H., 2003. Impact of the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 on chemistry and nitrate aerosol formation in the lower troposphere under photochemical conditions. *Journal of Geophysical Research* 108, 4144.
- Ritter, M., Müller, M.D., Jorba, O., Parlow, E., Liu, L.-J.S., 2013. Impact of chemical and meteorological boundary and initial conditions on air quality modeling: WRF-Chem sensitivity evaluation for a European domain. *Meteorology and Atmospheric Physics* 119, 59–70.
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science* 315, 1259–1262.
- Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., 2006. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 3. Food cooking emissions. *Environmental Science & Technology* 40, 7820–7827.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science & Technology* 27, 2736–2744.

- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science & Technology* 27, 2700–2711.
- Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Jonsson, Å.M., Hallquist, M., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T.F., Tillmann, R., Schurath, U., 2009. Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of α -pinene and limonene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1551–1577.
- Sakulyanontvittaya, T., Guenther, A., Helmig, D., Wiedinmyer, C., 2008. Secondary organic aerosol from sesquiterpenes and other biogenic emissions in the United States. *Environmental Science & Technology* 42, 8784–8790.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2008. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environmental Science & Technology* 42, 3316–3323.
- Saxena, P., Belle Hudischewskyj, A., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., 1986. A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment* 20, 1471–1483.
- Schaap, M., Timmermans, R.M.A., Roemer, M., Boersen, G.A.C., Builtjes, P., Sauter, F., Velders, G., Beck, J., 2008. The LOTOS-EUROS model: Description, validation and latest developments. *International Journal of Environment and Pollution* 32, 270–290.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science & Technology* 36, 567–575.
- Schell, B., Ackermann, I.J., Hass, H., Binkowski, F.S., Ebel, A., 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research* 106, 28275–28293.
- Schultz, M.G., Heil, A., Hoelzemann, J.J., Spessa, A., Thonicke, K., Goldammer, J.G., Held, A.C., Pereira, J.M.C., van het Bolscher, M., 2008. Global wildland fire emissions from 1960 to 2000. *Global Biogeochemical Cycles* 22, GB2002.
- Schürmann, G.J., Algieri, A., Hedgecock, I.M., Manna, G., Pirrone, N., Sprovieri, F., 2009. Modelling local and synoptic scale influences on ozone concentrations in a topographically complex region of Southern Italy. *Atmospheric Environment* 43, 4424–4434.
- Sciare, J., d' Argouges, O., Zhang, Q.J., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., Beekmann, M., Sanchez, O., 2010. Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime: Contribution of regional *versus* continental emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 11987–12004.
- Seinfeld, J.H., Erdakos, G.B., Asher, W.E., Pankow, J.F., 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol (SOA). 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the α -pinene-, β -pinene-, sabinene-, Δ^3 -carene-, and cyclohexene-ozone systems. *Environmental Science & Technology* 35, 1806–1817.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, 1st ed. J. Wiley, New York.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, 2nd ed. J. Wiley, New York.
- Sellegri, K., Laj, P., Peron, F., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S., Putaud, J.-P., Cachier, H., Ghermandi, G., 2003. Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter. *Journal of Geophysical Research* 108, 4333–4350.

- Sharkey, T.D., Singsaas, E.L., Lerdau, M.T., Geron, C.D., 1999. Weather effects on isoprene emission capacity and applications in emissions algorithms. *Ecological Applications* 9, 1132–1137.
- Shaw, S.L., Chisholm, S.W., Prinn, R.G., 2003. Isoprene production by *Prochlorococcus*, a marine cyanobacterium, and other phytoplankton. *Marine Chemistry* 80, 227–245.
- Shilling, J.E., Chen, Q., King, S.M., Rosenoern, T., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., DeCarlo, P.F., Aiken, A.C., Sueper, D., Jimenez, J.L., Martin, S.T., 2009. Loading-dependent elemental composition of α -pinene SOA particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 771–782.
- Shrivastava, M., Fast, J., Easter, R., Gustafson Jr., W.I., Zaveri, R.A., Jimenez, J.L., Saide, P., Hodzic, A., 2011. Modeling organic aerosols in a megacity: Comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 6639–6662.
- Shrivastava, M.K., Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2008. Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113, D18301.
- Sillanpää, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey, A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Braniš, M., Brunekreef, B., Chalbot, M.-C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Salonen, R.O., 2006. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 40, 212–223.
- Simpson, D., Benedictow, A., Berge, H., Bergström, R., Emberson, L.D., Fagerli, H., Flechard, C.R., Hayman, G.D., Gauss, M., Jonson, J.E., Jenkin, M.E., Nyíri, A., Richter, C., Semeena, V.S., Tsyro, S., Tuovinen, J.-P., Valdebenito, Á., Wind, P., 2012. The EMEP MSC-W chemical transport model – technical description. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 7825–7865.
- Simpson, D., Benedictow, A., Berge, H., Bergström, R., Fagerli, H., Gauss, M., Hayman, G.D., Jonson, J.E., Nyíri, A., Nyíri, J.E., Semeena, V.S., Tsyro, S., Tuovinen, J.P., Valdebenito, A., Wind, P., 2003. The Unified EMEP Eulerian Model. Model Description. (EMEP MSC-W Report). The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- Skamarock, W.C., Klemp, J.B., Dudhia, J., Gill, D.O., Barker, D.M., Duda, M.G., Huang, X.-Y., Wang, W., Powers, J.G., 2008. A description of the advanced research WRF version 3. NCAR Technical note.
- Skjøth, C.A., Geels, C., Berge, H., Gyldenkerne, S., Fagerli, H., Ellermann, T., Frohn, L.M., Christensen, J., Hansen, K.M., Hansen, K., Hertel, O., 2011. Spatial and temporal variations in ammonia emissions – a freely accessible model code for Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 5221–5236.
- Slowik, J.G., Stroud, C., Bottenheim, J.W., Brickell, P.C., Chang, R.Y.-W., Liggitto, J., Makar, P.A., Martin, R.V., Moran, M.D., Shantz, N.C., Sjostedt, S.J., van Donkelaar, A., Vlasenko, A., Wiebe, H.A., Xia, A.G., Zhang, J., Leaitch, W.R., Abbatt, J.P.D., 2010. Characterization of a large biogenic secondary organic aerosol event from eastern Canadian forests. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 2825–2845.
- Smiatek, G., Bogacki, M., 2005. Uncertainty assessment of potential biogenic volatile organic compound emissions from forests with the Monte Carlo method: Case study for an episode from 1 to 10 July 2000 in Poland. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110, D23304.
- Sow, M., Alfaro, S.C., Rajot, J.L., Marticorena, B., 2009. Size resolved dust emission fluxes measured in Niger during 3 dust storms of the AMMA experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 3881–3891.
- Spracklen, D.V., Jimenez, J.L., Carslaw, K.S., Worsnop, D.R., Evans, M.J., Mann, G.W., Zhang, Q., Canagaratna, M.R., Allan, J., Coe, H., McFiggans, G., Rap, A., Forster, P., 2011. Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 12109–12136.

- Steinbacher, M., Zellweger, C., Schwarzenbach, B., Bugmann, S., Buchmann, B., Ordóñez, C., Prevot, A.S.H., Hueglin, C., 2007. Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement techniques. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D11307.
- Steinbrecher, R., Smiatek, G., Köble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R., Curci, G., 2009. Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries. *Atmospheric Environment* 43, 1380–1391.
- Stern, R., Yamartino, R.J., Graff, A., 2007. Analyzing the response of a chemical transport model to emissions reductions utilizing various grid resolutions, in: Carlos Borrego and Eberhard Renner (Ed.), *Developments in Environmental Science*. Elsevier, pp. 467–478.
- Stier, P., Feichter, J., Roeckner, E., Kloster, S., Esch, M., 2006. The evolution of the global aerosol system in a transient climate simulation from 1860 to 2100. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 3059–3076.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seinfeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research* 102, 25847–25879.
- Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S., Tang, X., 1990. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 95, 16343–16367.
- Surratt, J.D., Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *The Journal of Physical Chemistry* 110, 9665–9690.
- Sutton, M.A., Erisman, J.W., Dentener, F., Möller, D., 2008. Ammonia in the environment: From ancient times to the present. *Environmental Pollution* 156, 583–604.
- Szidat, S., Jenk, T.M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U., 2006. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C . *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D07206.
- Szmigielski, R., Surratt, J.D., Vermeylen, R., Szmigielska, K., Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Sorooshian, A., Seinfeld, J.H., Claeys, M., 2007. Characterization of 2-methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 42, 101–116.
- Tan, Y., Carlton, A.G., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2010. SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products. *Atmospheric Environment* 44, 5218–5226.
- Tan, Y., Lim, Y.B., Altieri, K.E., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2012. Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: Insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 801–813.
- Tie, X., Zhang, R., Brasseur, G., Lei, W., 2002. Global NO_x production by lightning. *Journal of Atmospheric Chemistry* 43, 61–74.
- Tolocka, M.P., Jang, M., Ginter, J.M., Cox, F.J., Kamens, R.M., Johnston, M.V., 2004. Formation of oligomers in secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology* 38, 1428–1434.
- Trainic, M., Abo Riziq, A., Lavi, A., Rudich, Y., 2012. Role of interfacial water in the heterogeneous uptake of glyoxal by mixed glycine and ammonium sulfate aerosols. *The Journal of Physical Chemistry A* 116, 5948–5957.

- Trukenmüller, A., Grawe, D., Schlünzen, K.H., 2004. A model system for the assessment of ambient air quality conforming to EC directives. *Meteorologische Zeitschrift* 13, 387–394.
- Tsai, J.-H., Lin, K.-H., Chen, C.-Y., Ding, J.-Y., Choa, C.-G., Chiang, H.-L., 2007. Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility. *Journal of Hazardous Materials* 147, 111–119.
- Tsimpidi, A.P., Karydis, V.A., Zavala, M., Lei, W., Bei, N., Molina, L., Pandis, S.N., 2011. Sources and production of organic aerosol in Mexico City: insights from the combination of a chemical transport model (PMCAMx-2008) and measurements during MILAGRO. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 5153–5168.
- Tsimpidi, A.P., Karydis, V.A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I.M., Jimenez, J.L., Pandis, S.N., 2010. Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 525–546.
- Tuccella, P., Curci, G., Visconti, G., Bessagnet, B., Menut, L., Park, R.J., 2012. Modeling of gas and aerosol with WRF/Chem over Europe: Evaluation and sensitivity study. *Journal of Geophysical Research* 117, D03303.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602–610.
- Van der Gon, H.D., Hendriks, C., Kuenen, J., Segers, A., Visschedijk, A., 2011. Description of current temporal emission patterns and sensitivity of predicted AQ for temporal emission patterns (TNO report). Monitoring Atmospheric Composition and Climate, Utrecht, The Netherlands.
- Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Bahreini, R., Ng, N.L., Keywood, M.D., Kroll, J.H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Lee, A., Goldstein, A.H., 2006. Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 2367–2388.
- Venzac, H., Sellegri, K., Villani, P., Picard, D., Laj, P., 2009. Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1465–1478.
- Vestreng, V., Myhre, G., Fagerli, H., Reis, S., Tarrason, L., 2007. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 3663–3681.
- Vestreng, V., Ntziachristos, L., Semb, A., Reis, S., Isaksen, I.S.A., Tarrasón, L., 2009. Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1503–1520.
- Viisanen, Y., Kulmala, M., Laaksonen, A., 1997. Experiments on gas–liquid nucleation of sulfuric acid and water. *The Journal of Chemical Physics* 107, 920–926.
- Vogel, B., Vogel, H., Bäumer, D., Bangert, M., Lundgren, K., Rinke, R., Stanelle, T., 2009. The comprehensive model system COSMO-ART – Radiative impact of aerosol on the state of the atmosphere on the regional scale. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 8661–8680.
- Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J., 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters* 33, L17811.
- Von Hessberg, C., von Hessberg, P., Pöschl, U., Bilde, M., Nielsen, O.J., Moortgat, G.K., 2009. Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of β -pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 3583–3599.
- Wagener, T., Pulido-Villena, E., Guieu, C., 2008. Dust iron dissolution in seawater: Results from a one-year time-series in the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters* 35, L16601.

- Wallington, T.J., Dagaut, P., Liu, R., Kurylo, M.J., 1988. The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of esters over the temperature range 240–440 K. *International Journal of Chemical Kinetics* 20, 177–186.
- Wang, W., Bruyère, C., Duda, M., Dudhia, J., Gill, D., Kavulich, M., Keene, K., Lin, H.-C., Michalakes, J., Rizvi, S., Zhang, X., 2012. ARW Modeling system user's guide version 3. Boulder - Colorado.
- Watson, D.J., 1947. Comparative physiological studies on the growth of field crops: I. Variation in net assimilation rate and leaf area between species and varieties, and within and between years. *Annals of Botany* 11, 41–76.
- Wayne, R., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J., Canosa-Mas, C., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., Sidebottom, H., 1991. The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25, 1–203.
- Weitkamp, E.A., Lipsky, E.M., Pancras, P.J., Ondov, J.M., Polidori, A., Turpin, B.J., Robinson, A.L., 2005. Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements. *Atmospheric Environment* 39, 6719–6733.
- Whitby, E.R., McMurry, P.H., Shankar, U., Binkowski, F.S., 1991. Modal aerosol dynamics modeling. Computer Sciences Corp., Research Triangle Park, NC (USA).
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* 12, 135–159.
- Whitten, G.Z., Hogo, H., Killus, J.P., 1980. The carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environmental Science & Technology* 14, 690–700.
- Wiedinmyer, C., Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Emmons, L.K., Al-Saadi, J.A., Orlando, J.J., Soja, A.J., 2011. The Fire INventory from NCAR (FINN): A high resolution global model to estimate the emissions from open burning. *Geoscientific Model Development* 4, 625–641.
- Wiedinmyer, C., Guenther, A., Harley, P., Hewitt, N., Geron, C., Artaxo, P., Steinbrecher, R., Rasmussen, R., 2004. Global Organic Emissions from Vegetation, in: Granier, C., Artaxo, P., Reeves, C.E. (Eds.), *Emissions of Atmospheric Trace Compounds, Advances in Global Change Research*. Springer Netherlands, pp. 115–170.
- Wiedinmyer, C., Quayle, B., Geron, C., Belote, A., McKenzie, D., Zhang, X., O'Neill, S., Wynne, K.K., 2006. Estimating emissions from fires in North America for air quality modeling. *Atmospheric Environment* 40, 3419–3432.
- Williams, D.C., O'Rji, L.N., Stone, D.A., 1993. Kinetics of the reactions of OH radicals with selected acetates and other esters under simulated atmospheric conditions. *International Journal of Chemical Kinetics* 25, 539–548.
- Williams, E.J., Baumann, K., Roberts, J.M., Bertman, S.B., Norton, R.B., Fehsenfeld, F.C., Springston, S.R., Nunnermacker, L.J., Newman, L., Olszyna, K., Meagher, J., Hartsell, B., Edgerton, E., Pearson, J.R., Rodgers, M.O., 1998. Intercomparison of ground-based NO_y measurement techniques. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 22261–22280.
- Williams, J., de Reus, M., Krejci, R., Fischer, H., Ström, J., 2002. Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: Estimating aerosol lifetimes and ages. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 133–145.
- Winer, A.M., Peters, J.W., Smith, J.P., Pitts, J.N., 1974. Response of commercial chemiluminescent nitric oxide-nitrogen dioxide analyzers to other nitrogen-containing compounds. *Environmental Science & Technology* 8, 1118–1121.
- Winiwarter, W., Bauer, H., Caseiro, A., Puxbaum, H., 2009. Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe. *Atmospheric Environment* 43, 1403–1409.

- Wolke, R., Hellmuth, O., Knoth, O., Schröder, W., Heinrich, B., Renner, E., 2004a. The Chemistry-Transport Modeling System Im-Muscat: Description and citydelta Applications, in: Borrego, C., Incecik, S. (Eds.), *Air Pollution Modeling and Its Application XVI*. Springer US, pp. 427–439.
- Wolke, R., Knoth, O., Hellmuth, O., Schröder, W., Renner, E., 2004b. The parallel model system LM-MUSCAT for chemistry-transport simulations: Coupling scheme, parallelization and applications, in: G.R. Joubert, W.E.N. (Ed.), *Advances in Parallel Computing*. North-Holland, pp. 363–369.
- Yienger, J.J., Levy, H., 1995. Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 11447–11464.
- Yokelson, R.J., Urbanski, S.P., Atlas, E.L., Toohey, D.W., Alvarado, E.C., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., Fisher, M.E., Wold, C.E., Campos, T.L., Adachi, K., Buseck, P.R., Hao, W.M., 2007. Emissions from forest fires near Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5569–5584.
- Yu, F., 2011. A secondary organic aerosol formation model considering successive oxidation aging and kinetic condensation of organic compounds: Global scale implications. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1083–1099.
- Yu, S., Bhawe, P.V., Dennis, R.L., Mathur, R., 2007. Seasonal and regional variations of primary and secondary organic aerosols over the continental United States: Semi-empirical estimates and model evaluation. *Environmental Science & Technology* 41, 4690–4697.
- Zare, A., Christensen, J.H., Irannejad, P., Brandt, J., 2012. Evaluation of two isoprene emission models for use in a long-range air pollution model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 7399–7412.
- Zaveri, R.A., Easter, R.C., Fast, J.D., Peters, L.K., 2008. Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry (MOSAIC). *Journal of Geophysical Research* 113, D13204.
- Zaveri, R.A., Peters, L.K., 1999. A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications. *Journal of Geophysical Research* 104, 30387–30415.
- Zender, C.S., Bian, H., Newman, D., 2003. Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108, 4416–4435.
- Zhang, H., Lin, Y.-H., Zhang, Z., Zhang, X., Shaw, S.L., Knipping, E.M., Weber, R.J., Gold, A., Kamens, R.M., Surratt, J.D., 2012. Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: Roles of NO_x level, relative humidity and aerosol acidity. *Environmental Chemistry* 9, 247–262.
- Zhang, H., Surratt, J.D., Lin, Y.H., Bapat, J., Kamens, R.M., 2011. Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: Enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 6411–6424.
- Zhang, Q., Alfarra, M.R., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Coe, H., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., 2005. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 39, 4938–4952.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters* 34, L13801.

- Zhang, Q.J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H.A.C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S.N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C., Perrussel, O., 2013. Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: Evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5767–5790.
- Zhang, Y., Schauer, J.J., Zhang, Y., Zeng, L., Wei, Y., Liu, Y., Shao, M., 2008. Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion. *Environmental science & technology* 42, 5068–5073.
- Zhou, J., Ito, K., Lall, R., Lippmann, M., Thurston, G., 2011. Time-series analysis of mortality effects of fine particulate matter components in Detroit and Seattle. *Environ Health Perspect* 119, 461–466.

RÉSUMÉ

Dans l'atmosphère, les particules d'aérosol jouent un rôle clef sur le climat et, par leur action sur la qualité de l'air, ont un impact néfaste sur la santé publique. Ces particules sont composées d'un mélange complexe d'espèces inorganiques et organiques formées à partir d'une grande variété de sources. Si les sources et mécanismes de production des espèces inorganiques sont désormais relativement bien connus, la caractérisation de la fraction organique des aérosols est beaucoup plus complexe : elle est constituée d'aérosols organiques primaires, émis directement dans l'atmosphère, et d'aérosols organiques secondaires (AOS) produits par la conversion gaz-particules de Composés Organiques Volatils (COV). Afin de comprendre les processus de formation des aérosols organiques, des modèles tridimensionnels de chimie-transport sont mis en œuvre. Or, à ce jour, les concentrations en aérosols organiques observées dans l'atmosphère demeurent sous-estimées par ces modèles. L'objectif de cette thèse est d'étudier les différents processus de transport, d'émissions et de transformations chimiques intervenant dans la formation des aérosols organiques à partir du modèle de chimie-transport WRF-Chem (Weather Research and Forecasting – Chemistry).

Les sorties du modèle ont été comparées à des mesures effectuées à la station du puy de Dôme au cours de trois situations correspondant à trois saisons (automne, hiver, été) durant lesquelles des masses d'air de diverses origines ont été échantillonnées. Ces mesures documentent les conditions météorologiques, les propriétés des espèces chimiques gazeuses et des particules d'aérosol. En particulier, les mesures fournies par un spectromètre de masse (AMS : Aerosol Mass Spectrometer), fournissent des informations détaillées sur la variabilité temporelle de la composition chimique des aérosols et notamment sur leur concentration en masse.

Les comparaisons modèle/mesures ont montré que les variations saisonnières de la composition chimique des aérosols observées au puy de Dôme étaient bien capturées par le modèle. Cependant, il s'est avéré que les concentrations en aérosols organiques étaient fortement sous-estimées par le modèle et plus particulièrement lors de la situation d'été. La confrontation des origines des masses d'air simulées par le modèle WRF-Chem à celles déterminées par le modèle lagrangien HYSPLIT reconnu pour l'étude de la dispersion atmosphérique et l'analyse des variations de la localisation du sommet du puy de Dôme vis-à-vis de la couche limite atmosphérique ont mis en évidence que le transport était correctement reproduit par le modèle. Les mesures de gaz disponibles au puy de Dôme ont mis en évidence une forte sous-estimation des concentrations en COV d'origine anthropique simulées par le modèle. Des tests de sensibilité ont été réalisés sur les émissions de ces espèces pour restituer les niveaux de concentration observés. Les émissions et les rendements en AOS des COV d'origine anthropique implémentés dans la paramétrisation VBS dédiée aux aérosols organiques dans le modèle ont pu être modifiés afin de reproduire les niveaux de concentration en aérosols organiques observés au puy de Dôme.

Mots clefs : Chimie de l'atmosphère, modélisation régionale, composés organiques volatils, aérosols organiques

ABSTRACT

In the atmosphere, aerosol particles play a key role on both climate change and human health due to their effect on air quality. These particles are made of a complex mixture of organic and inorganic species emitted from several sources. Although the sources and the production mechanisms for inorganic species are now quite well understood, the characterization of the organic fraction is much more difficult to study. Indeed, particulate organic matter comes from primary organic aerosols directly emitted to the atmosphere and secondary organic aerosols (SOA), which are formed from gas-to-particle conversion of Volatile Organic Compounds (VOC). Three-dimensional chemistry-transport models are developed to better understand the organic aerosol formation processes. However, these models underestimate the organic aerosol concentrations. The aim of this thesis is to study the transport, the emissions and the chemical transformations involved in the formation of the organic aerosols using the WRF-Chem chemistry-transport model (Weather Research and Forecasting – Chemistry; Grell et al., 2005).

Model outputs are compared to measurements performed at the puy de Dôme station (France) during three campaigns. These measurements allow for characterizing various air masses and different seasonal behaviours (in autumn, winter and summer). The station hosts many probes for controlling meteorological parameters, gas phase species and aerosol properties. In particular, a mass spectrometer (AMS: Aerosol Mass Spectrometer) provides detailed time evolution of the chemical composition and mass concentration of the particulate matter.

The comparisons between model results and observations have shown that seasonal variations of the aerosol chemical composition are captured by the WRF-Chem model. However, the organic aerosols mass concentrations are strongly underestimated and this underestimation is more important for the polluted summer case. The calculated origins of air masses are comparable to the results of the lagrangian model HYSPLIT currently used for atmospheric dispersion. The top of the puy de Dôme is observed to be either in the boundary layer or above depending on the season and these observations are correctly reproduced by the WRF-Chem model. As the anthropogenic VOC concentrations are underestimated by WRF-Chem model, sensitivity tests on the anthropogenic VOC emissions and SOA yields, used in the VBS secondary organic aerosols parameterisation, are done to better reproduce the organic aerosol concentrations observed at the puy de Dôme station.

Keywords: Atmospheric chemistry, regional modelling, volatile organic compounds, organic aerosols