



Evaluation des émissions et de la modélisation de la qualité de l'air sur Beyrouth et le Liban

Charbel Abdallah

► To cite this version:

Charbel Abdallah. Evaluation des émissions et de la modélisation de la qualité de l'air sur Beyrouth et le Liban. Océan, Atmosphère. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1080 . tel-01617986

HAL Id: tel-01617986

<https://theses.hal.science/tel-01617986>

Submitted on 17 Oct 2017

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.

UNIVERSITÉ — — PARIS-EST

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Par

Charbel Abdallah

École Doctorale : SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

***Evaluation des émissions et de la modélisation de la qualité de l'air
sur Beyrouth et le Liban***

Pr Maria Kanakidou

Université de Crète

Rapporteur

Pr Nadine Locoge

Ecole des Mines de Douai

Rapporteur

Pr Matthias Beekmann

LISA, Université Paris-Est Créteil

Examineur

Pr Christian Seigneur

CEREA, École des Ponts ParisTech

Examineur

Dr Karine Sartelet

CEREA, École des Ponts ParisTech

Directeur de thèse

Dr Charbel Afif

Université Saint Joseph

Co-directeur de thèse

Abstract

Because of health and environmental problems related to air pollution in Lebanon, the number of studies investigating this matter has increased over the years to ensure a proper understanding of the situation, including measurements of air quality, studies on pollutant emissions and modeling of atmospheric concentrations using the chemistry transport model (CTM) WRF/Polyphemus. To model air quality in Lebanon, previous studies have identified several difficulties including: an overestimation of ozone concentrations by a factor of 2 in the modeling results of WRF/Polyphemus during summer 2012, a local VOC emission profile from road transport that is different from those found in developed countries. Consequently, the objectives of this thesis are: to improve the performance of Polyphemus over Lebanon by improving the boundary conditions of the simulation of, to evaluate the model for the year 2014 using new observations provided by the national air quality monitoring network, to measure emission factors from road transport in a tunnel in Beirut and compare those data to those observed in developed countries. To improve the performance of the CTM over Lebanon, this thesis compares the concentrations simulated with two different emission inventories and with different methods of estimating boundary conditions. For emissions, two inventories are compared: one that was recently set up specifically for Lebanon, and a global inventory, called EDGAR-HTAP, which combines measured emissions for developed countries and modelled emissions for the remaining countries. Even though EDGAR-HTAP is commonly used in global air-quality models, significant differences in the estimation and the spatial distribution of the emissions are identified compared to the inventory specifically developed for Lebanon. In the simulations of the previous studies over Lebanon, boundary conditions were estimated using global simulations from the model MOZART-4. A regional domain over Middle East is introduced into the modeling chain to cushion the change in the horizontal resolution between the global model ($\geq 1^\circ$) and the Lebanon domain (0.055°). The results from this change showed a significant improvement in the model performance over Lebanon, especially for ozone. This new modeling configuration (nested domains, Middle East and Lebanon) is then used to model the year 2014 and it is evaluated using the observations provided by the national air quality monitoring network. For air-quality pollutants, the model performance is satisfactory, as using published criteria. However, weather modeling (Wind speed

and Direction) should be improved, and we should take into account the impact on emissions of the demographic changes between the year for which inventory was designed (2011) and the modeled year (2014) due to the population displacement induced by the Syrian war.

Concerning emission factors (EF) of road transport, we performed a measurement campaign at the Salim Slam tunnel in Beirut in 2014. The emission factors for the different pollutants (CO, NO_x, PM_{2.5}, VOC) were measured for the average traffic. Compared to other studies, the local EF are higher than those measured in developed countries even though they tend to be reduced, as a result of the changes in the fleet characteristics, compared to the values measured back in 2000.

Résumé

Face aux problèmes sanitaires et environnementaux liés à la pollution atmosphérique au Liban, les études se multiplient pour permettre une bonne compréhension de la situation, dont des mesures de la qualité de l'air et des études sur les émissions de polluants et sur la modélisation des concentrations dans l'atmosphère à l'aide du modèle de chimie transport (CTM) de WRF/Polyphemus. Pour modéliser la qualité de l'air au Liban, les études précédentes se sont heurtées à différentes difficultés dont : une surestimation des concentrations d'ozone d'un facteur 2 dans les résultats de la modélisation WRF/Polyphemus pour l'été 2012, un profil d'émission des COV issus du transport routier différent de ceux que l'on trouve dans les pays développés. De cela dérivent les objectifs de cette thèse : améliorer les performances de Polyphemus pour le Liban, notamment en améliorant la représentation des conditions aux limites du modèle, évaluer le modèle pour l'année 2014 vis-à-vis des nouvelles observations du réseau national de la qualité de l'air, mesurer les facteurs d'émissions du transport routier dans un tunnel à Beyrouth et les comparer aux données des pays développés. Afin d'améliorer les performances du CTM pour le Liban, cette thèse compare les concentrations simulées avec deux inventaires d'émissions différents et avec différentes méthodes de calcul des conditions aux limites. Pour les émissions, deux inventaires sont comparés : un inventaire récemment mise en place pour le Liban et l'inventaire d'émission global EDGAR-HTAP, qui combine des émissions mesurées pour les pays développés et des émissions modélisées pour les autres pays. Bien que cet inventaire soit couramment utilisé dans les modèles globaux de qualité de l'air d'importantes différences d'estimation et de distribution spatiale sont identifiées par rapport à l'inventaire spécifique du Liban. Dans les simulations des études précédentes réalisées sur le Liban, les conditions aux limites étaient obtenues à partir de simulations globales avec le modèle MOZART-4. Un domaine régional sur le Moyen-Orient est introduit dans la chaîne de modélisation afin d'amortir le changement de résolution entre les résultats le modèle global ($\geq 1^\circ$) et le domaine du Liban (0.055°). Ce changement a permis d'améliorer considérablement les résultats de la modélisation des polluants au Liban, surtout pour l'ozone. Cette nouvelle configuration de modélisation (domaines emboîtés, Moyen Orient puis Liban) est ensuite employée pour la modélisation de l'année 2014 et évaluée vis-à-vis des observations faites par le réseau national de mesure de la

qualité de l'air. Les performances du modèle pour la représentation des polluants de qualité de l'air sont satisfaisantes par rapport aux indicateurs disponibles dans la littérature. Cependant, la modélisation météorologique pourrait être améliorée, et il serait souhaitable de prendre en compte l'impact sur les émissions des changements démographiques entre l'année pour laquelle l'inventaire a été conçu (2011) et l'année modélisée (2014) en raison du déplacement de population suite à la guerre en Syrie.

En ce qui concerne des facteurs d'émission (FE) du transport routier, nous avons effectué une campagne de mesure au tunnel Salim Slam à Beyrouth en 2014. Les facteurs d'émissions de différents polluants (CO, NO_x, PM_{2.5}, COV) ont été mesurés pour l'ensemble du trafic. En comparaison à la littérature, les FE locaux sont toujours supérieurs aux FE des pays développés même s'ils ont tendances à être réduits par rapport aux valeurs mesurés en 2000 suites aux changements du parc automobile et son évolution.

Table des matières

Introduction générale	13
Chapitre 1 – 1. La pollution atmosphérique	17
1. L’atmosphère	17
1.1. Les polluants atmosphériques	18
1.2. Les gaz	19
1.2.a. Oxydes d’azote	19
1.2.b. Dioxyde de soufre	19
1.2.c. Monoxyde de carbone	20
1.2.d. Ammoniac	21
1.2.e. Composés Organiques Volatils	21
1.2.f. Ozone	22
1.3. Les aérosols	25
1.3.a. Définition	25
1.3.b. Sources d’aérosols	26
1.3.c. Composition chimique	27
1.3.d. Dynamique des aérosols	27
1.3.e. Vieillessement des aérosols organiques	28
1.3.f. Mesure en masse	28
1.3.g. Mesure en nombre	29
1.4. Emissions et réglementations	30
2. Modélisation	30
2.1. Modèles de chimie-transport	30
2.2. Les entrées	31
2.2.a. Occupation des sols	31
2.2.b. Emissions	31
2.2.c. Conditions initiales et conditions aux limites	32

2.2.d. Météorologie -----	32
2.3. Polyphemus -----	33
3. Les émissions -----	34
3.1. Les émissions du transport routier -----	34
3.1.a. Les oxydes d'azote -----	35
3.1.b. Le monoxyde de carbone -----	35
3.1.c. Les composés organiques volatiles non méthaniques -----	35
3.1.d. Les particules -----	35
3.2. Quantification des facteurs d'émission -----	36
3.3. Techniques de mesure -----	37
3.3.a. Bacs à rouleaux-----	37
3.3.b. Bacs moteurs -----	38
3.3.c. Systèmes embarqués-----	38
3.3.d. En bord de route-----	39
3.3.e. En tunnel -----	39
3.4. Application -----	40
Chapitre 2 - Influence des conditions aux limites et des émissions anthropiques sur la modélisation au Liban -----	43
Chapitre 3 - Modélisation annuelle de la qualité de l'air au Liban avec le système WRF/Polyphemus -----	69
Chapitre 4 - Mesure des Facteurs d'Emission du transport routier dans le tunnel de Salim Slam (Beyrouth, Liban) -----	101
Chapitre 5 - Conclusion et perspectives -----	125
Bibliographie -----	131

Introduction générale

Depuis -500 av JC, l'observation des effets de l'activité humaine sur l'air a intéressé les savants et les philosophes. Au XVII^{ème} siècle, l'idée de pollution a été notée par John Evelyn qui a signalé l'effet corrosif de la pollution acide de Londres quelques années après avoir décrit l'état de l'air de Londres pendant un épisode de pollution : "Alors que l'air est pur et serein dans tous les autres lieux, il est ici éclipsé par de tels nuages de soufre que le soleil lui-même, qui éclaire partout ailleurs, est à peine capable de le pénétrer et de le disperser..." (Evelyn, 1661). D'autres épisodes de pollution ont été documentés cent ans plus tard à Paris par Le Begne de Presles (CITEPA, 2015), qui souligne l'impact nocif de la pollution sur la santé et principalement la respiration. Suite aux "smog" à Donora en Pennsylvanie (1948) puis à Londres (1952 et 1962) causant la mort de milliers de personnes en quelques semaines, un lien clair a été établi entre pollution atmosphérique et santé (Ciocco and Thompson, 1961). Le smog correspond à une pollution à base d'une combinaison de fumée « smoke » et de brouillard « fog ». Il consiste en une sorte de nuage sulfureux, causé principalement par la combustion du charbon. De nos jours, dans les grandes villes, la pollution consiste en un mélange nocif de gaz et particules qui se forme suite à la réaction des oxydes d'azote qui réagissent avec des hydrocarbures et produisent des composés secondaires en présence de la lumière solaire (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Depuis, l'impact de la pollution atmosphérique a été sujet de plusieurs travaux scientifiques qui ont permis de mettre en place des réglementations pour lutter contre ce phénomène et mieux comprendre ses effets néfastes sur la santé, l'écosystème et le climat. L'organisation mondiale de la santé a noté plus de 7 millions de décès liés à la pollution atmosphérique. Par conséquent, un communiqué de presse du centre international de recherche sur le cancer a qualifié en 2013 la pollution atmosphérique comme une des principales causes de cancer à l'échelle mondiale (WHO, 2013).

Au Liban, un pays du Moyen-Orient situé à l'est de la Méditerranée, les conditions climatiques et économiques présentent des conditions favorables à la pollution atmosphérique. D'une part, le Liban voit une expansion de la population qui élargit les zones urbaines et augmente le nombre de voitures qui se déplacent dans ces zones en l'absence d'un réseau ferroviaire et d'un réseau de transport public développé. D'autre part, le Liban, subit occasionnellement des tempêtes de sables qui proviennent principalement des déserts voisins, et des épisodes de pollution au-dessus des zones urbaines durant les journées ensoleillées en

présence de fortes émissions locales et le transport de longue distance de certains polluants en provenance de l'Europe de l'Est et l'Europe Centrale. En 2012, Waked et al. ont produit un premier inventaire d'émission à l'échelle nationale pour l'année 2010. En l'absence totale d'une base de données des facteurs d'émission locaux, ils ont utilisé des facteurs d'émission moyens obtenus du guide européen d'EMEP. Cet inventaire a été utilisé ensuite dans des exercices de modélisation avec le modèle de chimie transport Polyphemus pour la modélisation d'une période de deux semaines de l'été 2011 durant lesquelles des observations au sols ont été effectuées. L'évaluation des résultats, par rapport au seul point d'observation présent à l'époque, a montré une surestimation de l'ozone provenant des conditions aux limites utilisées à l'entrée du modèle et qui sont extraites de résultats d'un modèle global (Waked et al., 2013). En 2014, les résultats des travaux de Salameh et al. sur les composés organiques volatils ont souligné d'importantes différences dans les profils d'émission des sources locales par rapport aux profils moyens internationaux. De cela résulte la nécessité d'une révision des facteurs d'émission des secteurs principaux dont le trafic routier utilisés dans l'inventaire. En cette même année, le premier réseau national de mesure de la qualité de l'air a été mis en place permettant une meilleure évaluation des résultats de la modélisation grâce à ses cinq stations de mesures placées dans cinq régions différentes.

Dans ce cadre, l'objectif de ce travail est d'améliorer les travaux de modélisation de la pollution atmosphérique au Liban. Pour ce faire, la première étape a été de recalculer les conditions aux limites de la simulation sur le Liban de l'été 2011 en introduisant des domaines emboîtés avec un domaine régional sur le Moyen-Orient. Pour cela, en l'absence d'inventaires régionaux, nous avons utilisé un inventaire d'émission global. Puis, des campagnes de mesure des facteurs d'émissions du transport routier en tunnel ont été effectuées, ainsi qu'une campagne de mesure du nombre de particules en milieu péri-urbain et une campagne long terme de prélèvement des particules en un milieu urbain et un milieu péri-urbain. Enfin, l'année 2014 a été modélisée, et les concentrations simulées ont été comparées aux nouvelles observations faites sur cinq sites simultanément pendant l'année complète.

Au cours du premier chapitre de ce travail, nous introduisons brièvement les principaux polluants atmosphériques, leurs caractéristiques, sources et techniques de mesure. Ensuite nous présentons la modélisation de la qualité de l'air et surtout l'utilisation des modèles de chimie transport. Enfin, nous détaillons la technique de quantification des émissions en insistant principalement sur les émissions du transport routier.

Le deuxième chapitre décrit la mise en place d'un domaine régional pour générer de nouvelles conditions aux limites au domaine du Liban et le choix d'un inventaire d'émission adéquat pour la modélisation, remplaçant ainsi les conditions aux limites extraites des résultats des modèles globaux utilisées lors des études précédentes. L'influence des conditions aux limites et des émissions anthropiques sur la simulation de la qualité de l'air au Liban est analysée.

Le troisième chapitre décrit les résultats de la modélisation faite pour l'année 2014 sur le Liban et sa capitale Beyrouth. Les résultats sont principalement comparés vis-à-vis des observations faites par le réseau national de mesures de la qualité de l'air.

Le quatrième chapitre présente les mesures des facteurs d'émissions du trafic routier en tunnel réalisées à Beyrouth, plus précisément au tunnel Salim Slam. Dans ce chapitre nous présentons l'instrumentation, la méthode de calcul, les résultats et leur interprétation.

Pour finir, le dernier chapitre conclut ce travail et donne les perspectives pour les travaux à venir.

Chapitre 1

La pollution atmosphérique

1. L'atmosphère

La Terre est entourée d'un ensemble de couches gazeuses de plusieurs centaines de kilomètres qu'on appelle « atmosphère ». Cette enveloppe est le réservoir d'air nécessaire à la respiration de tout être vivant sur la planète, et constitue aussi une protection pour la vie présente sur terre en réglant la température, en absorbant les rayonnements solaires nocifs et en brûlant la majorité des astéroïdes qui la pénètre. L'atmosphère peut être divisée en plusieurs couches stratifiées verticalement à partir d'un profil de variation de la température (Figure 1) : l'inversion du gradient de température constitue une interface entre deux couches successives (Seinfeld and Pandis, 2006).

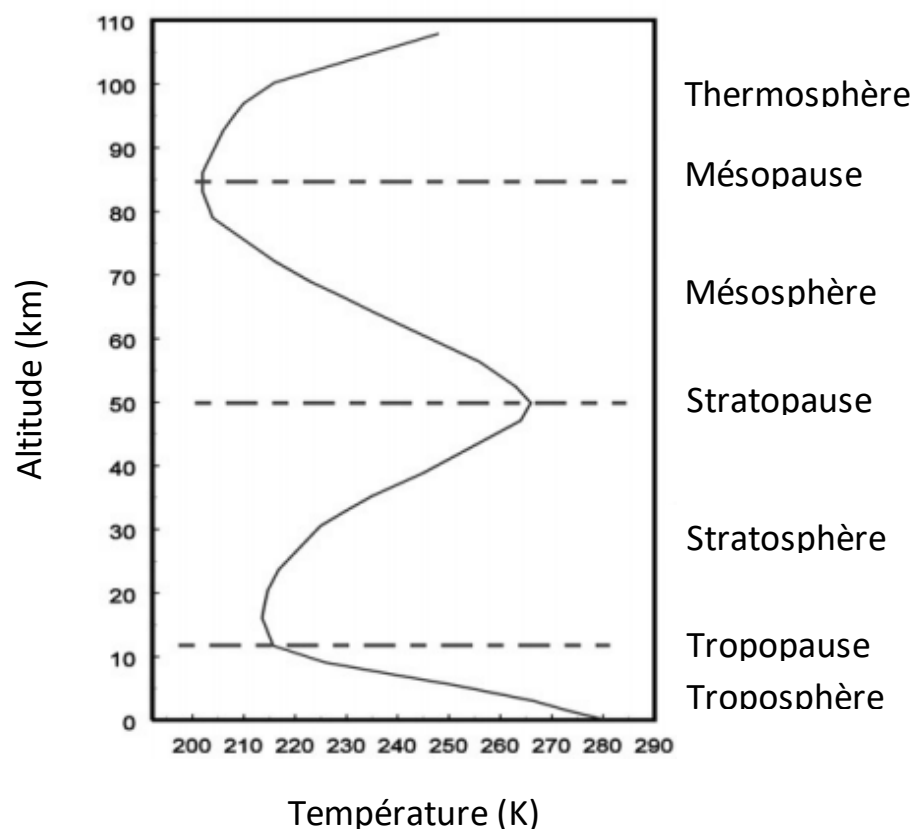


Fig. 1. Profil vertical de l'atmosphère. Courbe de variation de la température en fonction de l'altitude.

La première couche, la troposphère, s'étend entre le sol et 10 à 15 km d'altitude. C'est dans cette couche qu'existe la vie et où se produisent les phénomènes météorologiques. La troposphère se caractérise par un gradient négatif de la température. A la limite supérieure de la troposphère, on retrouve la tropopause qui constitue une membrane fictive qui bloque en grande partie les échanges entre la troposphère et la stratosphère.

La stratosphère est la couche présente entre 15 et 50 km d'altitude. Elle se caractérise par un gradient positif de température qui est dû à l'absorption du rayonnement ultraviolet solaire (UV C : $40 < \lambda < 286$ nm et UV B : $286 < \lambda < 290$ nm) par l'ozone stratosphérique. Ceci constitue une défense naturelle contre ces rayonnements nocifs à la vie sur terre.

Vient ensuite la mésosphère qui est la zone la plus froide de l'atmosphère entre 50 et 85 km, et la thermosphère à gradient positif de température entre 85 et 750 km.

Principalement, l'atmosphère « sèche » est constituée de diazote à 78%, de dioxygène à 21%, d'argon à 0.93% et de dioxyde de carbone à 0.04%. A ces composés s'ajoute une multitude d'autres espèces chimiques en faibles concentrations (espèces traces) comme l'ozone, le méthane, le néon, l'hélium. Or les activités humaines et naturelles toutes deux contaminent l'atmosphère par des agents chimiques et biologiques qui contribuent à ces espèces traces, c'est ce qu'on appelle « pollution atmosphérique ».

1.1. Les polluants atmosphériques

L'atmosphère est un milieu réactionnel où les concentrations des polluants évoluent dans le temps. Le rayonnement dans l'atmosphère produit des réactions de photolyse qui mènent à la formation de radicaux tel que le radical hydroxyle (OH) qui est capable d'oxyder de nombreuses espèces. On fait habituellement la distinction entre les polluants atmosphériques primaires et secondaires. Les polluants primaires sont directement émis par les sources de pollution (trafic routier, industries, chauffage, agriculture, production d'énergie, ...), tel que les oxydes de carbone, les oxydes d'azote. En revanche, les polluants secondaires sont formés dans l'atmosphère par réactions chimiques, comme par exemple de l'ozone, certains composés des particules, les oxydes d'azote (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

1.2. Les gaz

1.2.a. Oxydes d'azote

Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont communément regroupés sous le terme NO_x. Ces derniers sont connus pour leur rôle dans le cycle photochimique contribuant à la formation de l'ozone. Le monoxyde d'azote n'est pas toxique pour l'homme aux concentrations que l'on rencontre dans l'environnement, alors que le dioxyde d'azote irrite les bronches (Vallero, 2008; WHO, 2000). La majorité des NO_x primaires est formée de NO qui est émis par les sources de combustion comme le trafic routier qui contribue à 53.3% des émissions de NO_x au Liban (Figure 2). Alors que le dioxyde d'azote est en majorité secondaire, et se forme suite à l'oxydation du monoxyde d'azote par l'ozone. La proportion de dioxyde d'azote dans les émissions de NO_x est cependant un facteur important pour la formation d'ozone. Pour le trafic routier, cette proportion varie selon le type de motorisation et l'âge des véhicules.

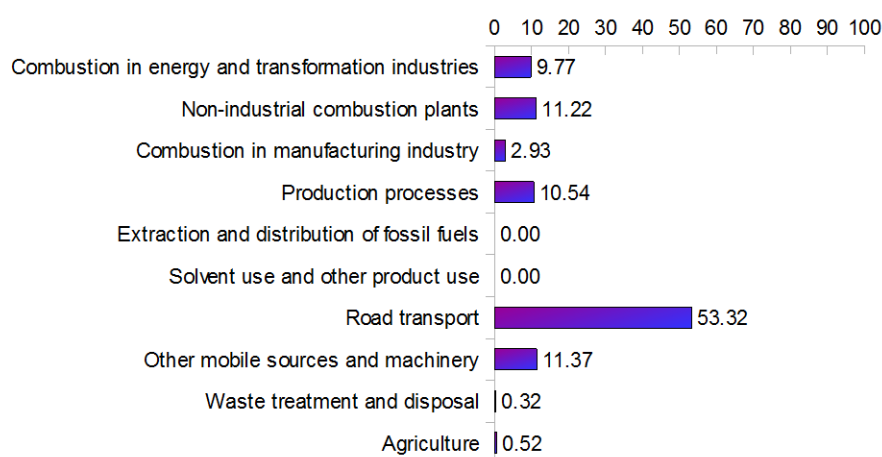


Fig. 2. Contribution des différentes sources anthropiques aux émissions des oxydes d'azote au Liban en 2010.

1.2.b. Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est un gaz qui irrite les muqueuses de la peau et des voies respiratoires supérieures (Vallero, 2008; WHO, 2000). C'est un polluant primaire qui provient de la présence de soufre dans les combustibles utilisés. Il est rejeté dans l'atmosphère par les activités industrielles, principalement celles liées à la production d'énergie. Au Liban, 51.6%

des émissions anthropiques de SO_2 sont liées à la production d'électricité (Figure 3) qui repose en majorité sur la combustion de fuel.

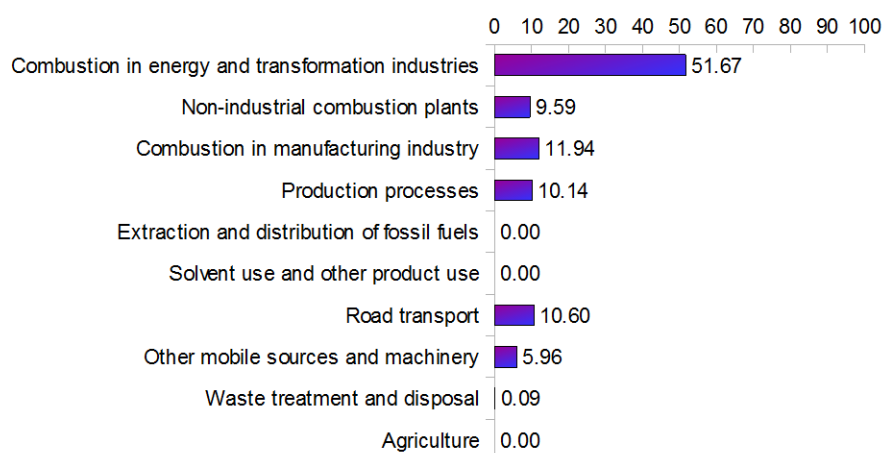


Fig. 3. Contribution des différentes sources anthropiques aux émissions du dioxyde de soufre au Liban en 2010.

1.2.c. Monoxyde de carbone

Principalement issu de la combustion incomplète des composés hydrocarbonés et des composés contenant du carbone, il provient également de l'oxydation photochimique des COV initiée par les radicaux OH. Au Liban le CO provient en majorité du transport routier qui contribue à 94.26% des émissions anthropiques (Figure 4).

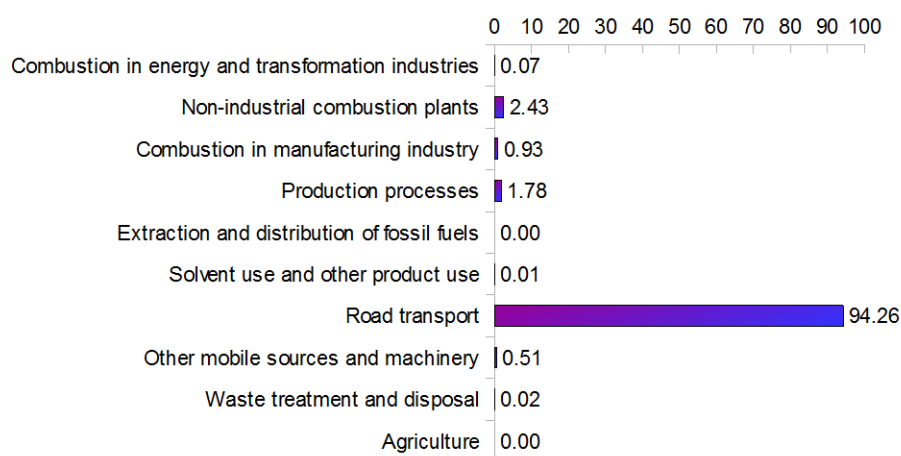


Fig. 4. Contribution des différentes sources anthropiques aux émissions du monoxyde de carbone au Liban en 2010.

Ce gaz est incolore et inodore. Il est très peu soluble dans l'eau. Sa toxicité provient de la formation de la carboxyhémoglobine dans le sang qui agit comme un asphyxiant puissant (Vallero, 2008; WHO, 2000). Ce gaz contribue aussi à la formation de l'ozone troposphérique.

1.2.d. Ammoniac, acide nitrique et acide sulfurique

L'ammoniac est un polluant atmosphérique émis principalement par le secteur agricole. Les activités d'élevage et l'utilisation d'engrais azotés sont les sources majeures d'ammoniac dans l'atmosphère auxquelles s'ajoutent des sources secondaires telles les émissions du transport routier. Ce polluant est impliqué dans l'eutrophisation de l'environnement par un apport excessif d'azote (Krupa, 2003). Les acides nitrique et sulfurique sont des polluants secondaires, formés à partir des oxydes d'azote et du dioxyde de soufre respectivement. Les acides nitrique et sulfurique contribuent à l'acidification de l'environnement, via notamment les pluies acides, ce qui est à l'origine du dépérissement forestier et aussi perturbent la composition des eaux de surface et la vitalité des écosystèmes aquatiques.

Ces gaz peuvent se condenser sur les particules pour former du sulfate d'ammonium ou du nitrate d'ammonium et contribuer aux composés inorganiques des particules.

1.2.e. Composés Organiques Volatils

De manière générale, le terme « composés organiques volatiles » regroupe les substances dont la tension de vapeur à la température ambiante est suffisamment élevée pour estimer que ces composés sont presque totalement à l'état gazeux et demeurent assez longtemps pour participer à des réactions photochimiques (US Environmental Protection Agency USEPA). En général, le méthane est exclu compte tenu de sa faible réactivité et sa grande présence dans l'air ambiant, on parle alors de COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques). Cette famille de composés comprend plusieurs centaines d'espèces appartenant à plusieurs familles (alcane, alcène, alcyne, ...). La toxicité de ces composés est très variable, certaines espèces comme le benzène sont cancérigènes et d'autres comme le toluène sont des irritants cutanés et provocateurs de troubles nerveux. Les COV contribuent à la pollution chimique sous l'effet du rayonnement solaire. L'oxydation de ces espèces favorise la formation et l'accumulation de l'ozone troposphérique et produit d'autres espèces qui pourront se condenser sur les particules (composés organiques semi volatils). Globalement, les

émissions de COV sont plutôt dominées par des sources biogéniques. Au Liban, les émissions anthropiques de COV sont dominées par le transport routier qui contribue à 80.8% des émissions (Figure 5). Ces composés sont émis à l'échappement des véhicules ou par évaporation.

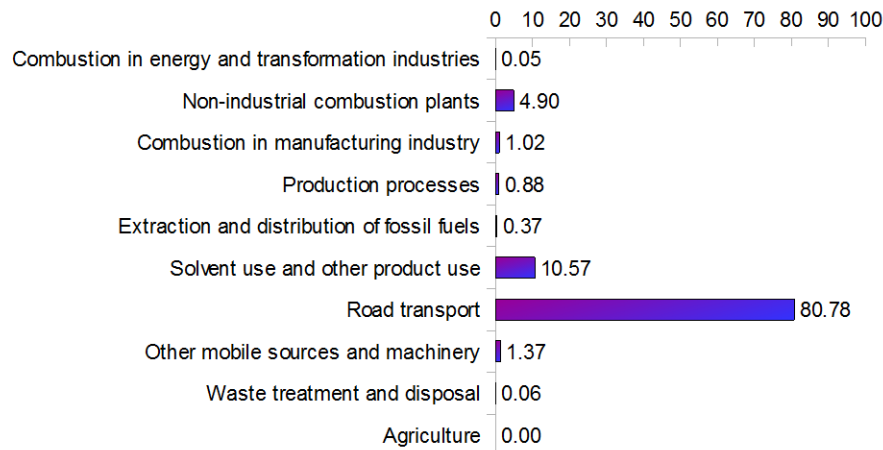
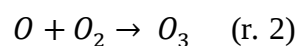


Fig. 5. Contribution des différentes sources anthropiques aux émissions de COV au Liban en 2010.

1.2.f. Ozone

L'ozone est un gaz présent à hautes et basses altitudes. A hautes altitudes, l'ozone stratosphérique est indispensable à la vie puisqu'il filtre le rayonnement ultraviolet solaire. A basses altitudes, l'ozone troposphérique est un polluant qui irrite les muqueuses oculaires et respiratoires, comme il peut aussi conduire à la formation de nécroses sur le feuillage des plantes qui limite la photosynthèse. C'est un polluant secondaire qui se forme à partir des composés organiques volatiles (COV) et des oxydes d'azotes (NO_x). En particulier, l'ozone se caractérise par un cycle diurne présentant un maxima en milieu de journée lorsque la production nette d'ozone est dominante, et un minima nocturne lorsque la destruction de l'ozone domine les mécanismes concurrents (Figure 6). Le cycle de formation de l'ozone à partir du NO_2 se résume par les équations suivantes (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000):



Destruction d'ozone:

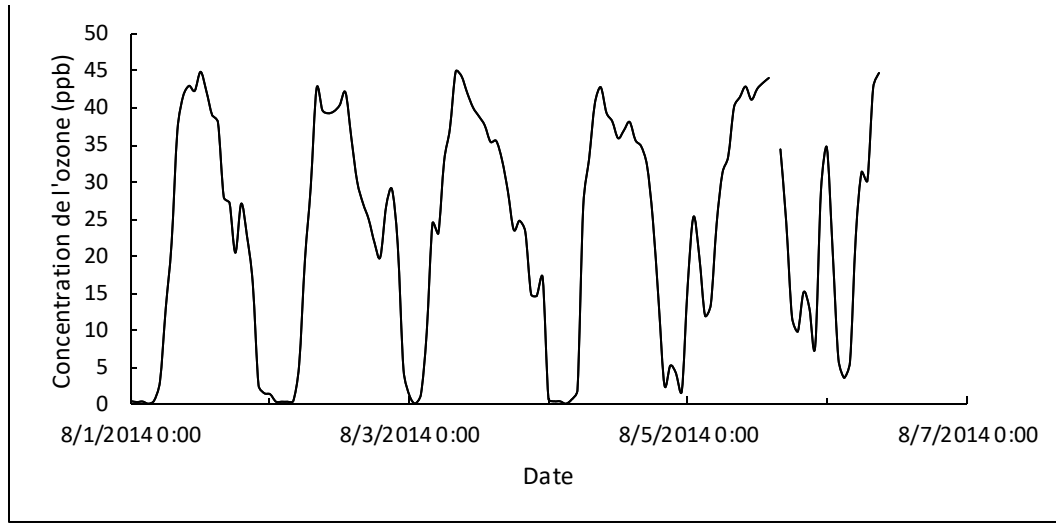
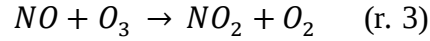
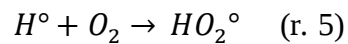
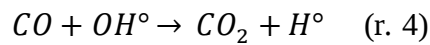


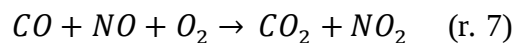
Fig. 6. Variation diurne de l'ozone. Mesures faites à la forêt de Beyrouth.

En ne considérant que les réactions (r.1), (r.2) et (r.3), un équilibre est formé entre les processus de formation d'ozone et les processus de destruction. Par contre, dans l'atmosphère, la présence des COV ou du CO oxydation perturbe l'équilibre en offrant de nouvelles voies d'oxydation au NO et permet l'accumulation d'ozone. Dans ce cas, l'oxydation des COV par les radicaux hydroxyles produit des radicaux organiques (RO_2°) capable d'oxyder le NO ou de générer des radicaux HO_2° en réagissant avec l'oxygène qui participent à leur tour à l'oxydation du NO.

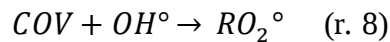
Oxydation du CO :



Le radical oxydant OH° a donc été régénéré et le bilan de ces trois réactions est le suivant :



Oxydation des COV :



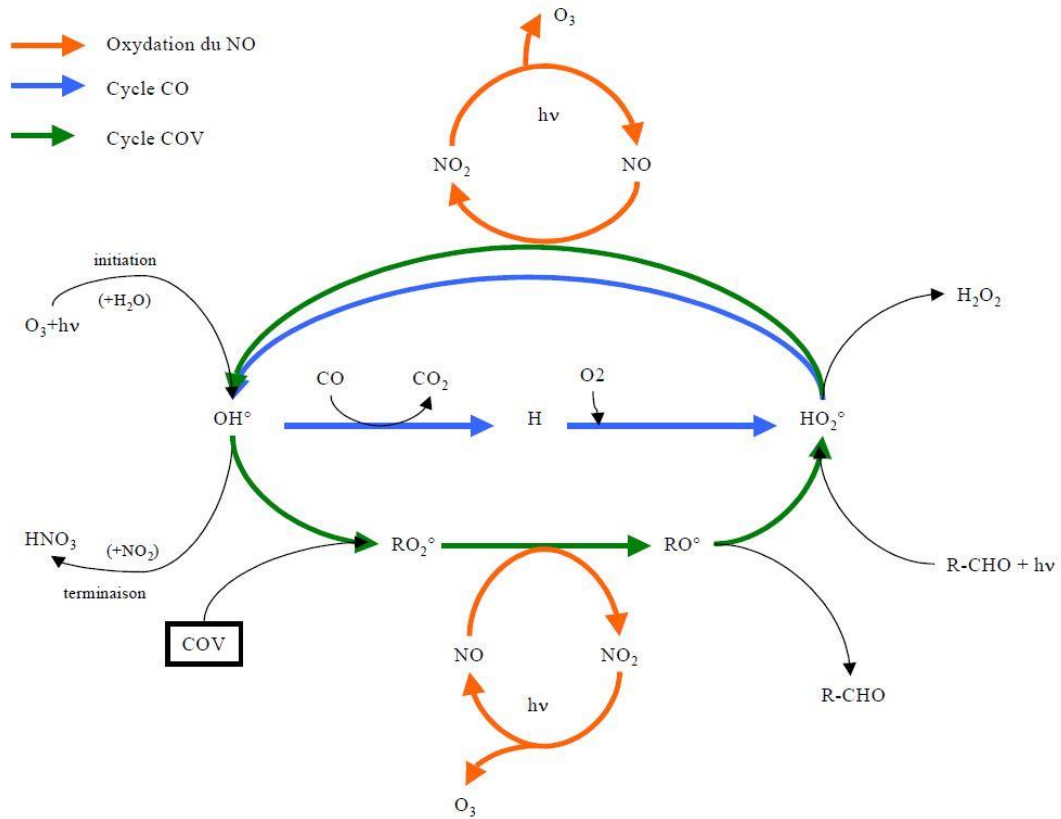
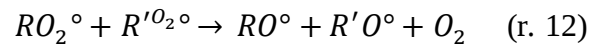
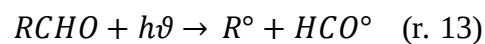


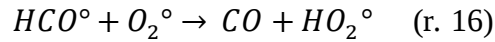
Fig. 7. Schéma simplifié des processus d'oxydation intervenant dans la formation de l'ozone troposphérique. (Pajot, 2000)

Réactions des radicaux $RO_2^\bullet$:



De plus, les aldéhydes ($R'CHO$) formés ainsi peuvent subir la photolyse et engendrer de nouveaux radicaux, les peroxyacides ($RC(O)O_2^\bullet$).





La présence d'une voie d'oxydation du NO à bilan d'ozone nul (r.3) et le reste des voies d'oxydation du NO à bilan positif, crée une concurrence entre ces chemins réactifs. On distingue alors deux régimes : un régime riche en NO_x et un régime pauvre en NO_x. Dans le premier cas, les concentrations des NO_x sont élevées par rapport aux COV et l'oxydation de NO est dominée par la réaction avec O₃. Dans ce cas, la réduction de l'ozone se fait par la réduction des émissions de COV. Dans le second cas, les concentrations de COV sont plus élevées et l'oxydation du NO est dominée par les radicaux. Il convient dans ce cas de réduire les émissions de NO_x pour réduire les concentrations d'ozone.

1.3. Les aérosols

1.3.a. Définition

Un aérosol est défini comme un ensemble de particules liquides ou solides en suspension dans un milieu, gazeux ou liquide à l'exception des gouttelettes d'eau nuageuses. Dans l'atmosphère, ces particules sont essentiellement localisées dans la troposphère. Comme pour les gaz, on distingue les aérosols en fonction de leur provenance, ainsi on différencie entre aérosol primaire et aérosol secondaire. L'aérosol primaire est émis directement dans l'atmosphère par des sources anthropiques et naturelles, tandis que l'aérosol secondaire résulte de l'oxydation de certains composés (composés organiques volatils (COV), dioxyde de soufre (SO₂), oxydes d'azote (NO_x)).

En général, on appelle PM₁₀ et PM_{2.5} les particules ayant un diamètre aérodynamique ≤10 μm et 2.5 μm respectivement. On appelle aussi TSP (Total Suspended Particles) les particules en suspension intégrant tout diamètre d'aérosol. Les effets sanitaires des particules varient en fonction de la composition chimique et du diamètre de celles-ci. Chez les adultes, les grosses particules sont arrêtées en grande partie au niveau de la partie supérieure. Les particules fines (PM_{2.5}) ou ultrafines (PM_{0.1}) peuvent pénétrer dans l'organisme principalement par la voie respiratoire en allant jusqu'aux alvéoles pulmonaires et par la suite atteindre le sang. La présence d'oxydants, de matières toxiques et cancérigènes dans ces particules provoque

ainsi des irritations dans le système respiratoire, une intoxication sanguine, des problèmes cardiovasculaires et favorisent le développement de tumeurs cancéreuses. Les risques sont autant plus élevés chez les nouveau-nés, les personnes âgées et les personnes ayant des troubles respiratoires ou cardiaques préexistants. Au niveau mondial, les études menées par l'Organisation Mondiale de la Santé estime que 5% des mortalités provoqués par un cancer des poumons et 3% des mortalités par troubles cardiopulmonaires sont attribuables à la pollution particulaire (WHO, 2013).

1.3.b. Sources d'aérosols

Les aérosols atmosphériques sont soit d'origine naturelle soit le résultat de l'activité humaine (on parle alors d'aérosols anthropiques). Bien que 90% des aérosols émis proviennent des sources naturelles, les aérosols présents dans les villes contiennent surtout des composés anthropiques. Parmi les sources naturelles on distingue :

- *Les aérosols terrigènes ou poussières* : L'érosion des sols est responsable de l'émission de poussières sous forme de particules. Ces aérosols qui proviennent des surfaces continentales, telles que les déserts, sont arrachés et transportés par l'action du vent. Ces particules sont principalement de grosses particules avec un diamètre aérodynamique moyen de l'ordre de quelques μm .
- *Les aérosols issus des feux de biomasse*
- *Les aérosols marins* : Ces aérosols proviennent des zones maritimes (océan, mer). Ils sont formés par l'évaporation de l'eau à la surface des océans et par le « spray » marin des vagues sous l'action du vent.
- *Les aérosols volcaniques* : Ces aérosols sont émis lors des éruptions volcaniques. On distingue deux types d'aérosols, les aérosols silicatés et les aérosols sulfatés. Les aérosols silicatés sont les poussières issues des roches et contiennent en grande proportion des métaux lourds. Les aérosols sulfatés sont constitués par la condensation et le refroidissement du dioxyde de soufre au contact de la vapeur d'eau. Ces derniers peuvent être émis directement dans la stratosphère et donc se répandre progressivement sur l'ensemble du globe.

Des sources anthropiques on distingue principalement la combustion de carburant (diesel, essence, charbon, bois) dans les différentes activités résidentielle, industrielle, production d'énergie. Des autres sources minoritaires de particules on peut citer : les carrières et les sites d'extraction qui émettent des particules minérales sous l'effet du vent ; l'abrasion des pneus et des freins ainsi que la remise en suspension.

1.3.c. Composition chimique

Les aérosols sont composés de poussières minérales, de sels marins, de carbone élémentaire, d'une fraction inorganique et d'une fraction organique. La fraction inorganique est constituée principalement de sulfate, nitrate, ammonium, chlorure et sodium. La fraction organique est constitués d'une fraction primaire (AOP) et d'une fraction secondaire (AOS). Le carbone élémentaire (ou Black Carbon : BC) est la part de carbone pure émise par les processus de combustion et dont la capacité d'absorber la lumière visible et infrarouge est élevée. Le carbone organique (OC), également émis par les processus de combustion, représente la fraction du carbone dans la matière organique.

1.3.d. Dynamique des aérosols

Avec le temps, la distribution en taille des aérosols évolue grâce à une multitude de processus (Sportisse, 2010):

- *La nucléation* : C'est la combinaison des molécules de gaz donnant lieu à de petits aérosols fins (on parle de « cluster » ou agrégat). Si ces agrégats sont trop petits, les forces de cohésion sont insuffisantes pour les maintenir. Seuls les agrégats au-delà d'une taille critique apparaissent.

- *La coagulation* : C'est le mélange de deux particules qui entrent en collision. Ce processus est principalement induit par l'agitation thermique (brownienne) et affecte principalement les plus petites particules.

- *La condensation et l'évaporation* : C'est l'échange entre la phase gazeuse et la phase particulaire. La condensation consiste en un transfert de la phase gazeuse à la phase particulaire de certains composés à faible pression de vapeur saturante. A l'inverse, des composés déjà condensés dans la matière particulaire peuvent passer en phase gazeuse en s'évaporant. Ces processus antagonistes induisent respectivement une augmentation et une diminution du diamètre et de la masse des particules.

- *Le dépôt* : Les particules sont influencées par le dépôt sec et le dépôt humide. Le dépôt gravitationnel devient prépondérant pour les aérosols de plusieurs micromètres.

1.3.e. Vieillissement des aérosols organiques

Outre l'évolution en taille des aérosols, une évolution chimique est possible. En fait, en fonction de la réactivité des composants organiques présents dans l'aérosol, certains composés organiques continuent à réagir au sein ou en dehors de l'aérosol selon plusieurs voies. Une voie possible est l'oxydation en phase gazeuse durant laquelle certains composés organiques semi-volatiles repassent à l'état gazeux par évaporation pour subir une oxydation.

Une deuxième voie est l'oxydation en phase condensée durant laquelle les processus oxydatifs prennent place au sein de l'aérosol. Une troisième voie est l'oligomérisation durant laquelle la matière évolue dans la phase aérosol par des processus non oxydatifs. Une quatrième voie est l'interaction aérosols/nuages durant laquelle des COV hydrosolubles peuvent se dissoudre dans la phase aqueuse et subir des oxydations pour former des composés moins volatils.

1.3.f. Mesure en masse

La quantification en masse consiste à mesurer la concentration massique des aérosols présents dans un volume d'air appartenant à une marge de taille bien définie. Dans ce cas, la sélectivité de la fourchette de taille est principalement définie par des filtres ou des classificateurs d'inertie montés à l'entrée du système d'échantillonnage. La concentration en masse est ensuite mesurée de façon différée ou en ligne. La méthode différée de gravimétrie

est la méthode de mesure de la masse la plus répandue. La masse des particules collectées, dans un filtre après le prélèvement, est déterminée à partir du volume d'air ayant traversé le filtre et la différence de masse du filtre avant et après le prélèvement.

Trois méthodes de mesure en ligne existent :

- *La jauge bêta* consiste à mesurer l'atténuation de la radiation bêta traversant une couche fine de particules. Cette atténuation varie exponentiellement avec la densité surfacique de la couche.
- *La microbalance à cristal de quartz* mesure la variation de la fréquence de résonance naturelle du cristal par effet piézoélectrique en fonction de la masse des particules déposées à la surface du disque de quartz.
- *La microbalance à élément oscillant* mesure l'accumulation en masse des particules déposées sur un filtre fixé sur un élément oscillant. Cet élément oscillant vibre à une fréquence naturelle, mais celle-ci diminue lorsque la masse collectée augmente.

1.3.g. Mesure en nombre

Outre la quantification en masse, il est possible de mesurer le nombre de particules dans des fourchettes de taille. Le spectromètre de mobilité ou SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est un compteur de particules qui permet de faire des mesures en temps réel de la distribution granulométrique en nombre des particules fines et ultrafines. Les particules échantillonnées sont d'abord séchées avant de passer ensuite dans un analyseur différentiel de mobilité électrique, puis dans un compteur de noyaux de condensation. L'analyseur de mobilité classe les particules selon leur mobilité électrique qui dépend de la propriété du gaz, la charge des particules ainsi que leurs formes géométriques. (Flagan, 1998) Ce dernier consiste en un cylindre formé d'une anode extérieure et d'une cathode intérieure qui balaie une gamme de tensions électriques allant de 0 à 10 kV. Ainsi, seules les particules ayant une taille unique qui correspond à une mobilité spécifique traverseront un orifice calibré pour passer dans le compteur de noyaux de condensation. A l'intérieur du compteur, la taille des particules est augmentée par condensation de butanol sursaturé. Cette étape rend les particules nanométriques les plus fines en particules micrométriques qui seront identifiées par détection optique.

1.4. Emissions et réglementations

Depuis l'identification des majeurs polluants atmosphériques, de nombreuses politiques de réduction d'émissions ont été mises en place. Au niveau mondial, des organismes, tel que l'OMS, s'occupent de définir des valeurs guides pour les concentrations ambiantes des différents polluants. Aux échelles régionale et nationale, des réglementations ont été mises en place dans de nombreux pays pour contrôler les concentrations de ces polluants, et des valeurs limites d'émissions sont régulièrement développées pour réduire les émissions. L'efficacité des réductions d'émission varie selon les technologies. L'impact des réductions des émissions sur les concentrations n'est pas toujours le même vu la complexité du système atmosphérique. Par exemple, la réduction du plomb dans l'essence utilisée pour le transport routier a permis une réduction systématique des concentrations de plomb dans l'atmosphère, alors que pour l'ozone la réduction d'une des espèces chimiques responsables de sa formation (NO_x ou COV) ne garantit pas une réduction des concentrations, car la contribution d'une espèce chimique à la formation de l'ozone dépend des conditions locales de l'atmosphère.

2. Modélisation

La modélisation de la pollution atmosphérique est l'application de modèles numériques qui décrivent les processus physiques et chimiques gouvernant l'évolution des polluants dans l'atmosphère. En fonction de l'application, il existe plusieurs types de modèles. On distingue les modèles destinés à la représentation de l'évolution des concentrations de polluants dans un panache, type gaussien ou lagrangien, des modèles destinés à représenter l'évolution des concentrations de polluants par rapport à un repère fixe, qu'on appelle modèles eulériens, et des modèles hybrides qui consistent en une combinaison des deux.

2.1. Modèles de chimie-transport

Les modèles de chimie-transport (CTM) sont des modèles eulériens permettant de simuler l'évolution de la qualité de l'air due au transport des polluants et les réactions chimiques prenant place dans l'atmosphère. Ces modèles sont utilisés pour la prévision de la qualité de l'air, la modélisation inverse et les études d'impact. Dans un modèle de chimie-

transport, l'atmosphère est représentée par un maillage tridimensionnel fixe dans lequel les processus d'advection, diffusion et réaction sont modélisés. L'ensemble des processus est modélisé par l'équation générale de chimie-transport (Sportisse, 2010).

2.2. Les entrées

Les entrées d'une simulation de la qualité de l'air sont multiples et proviennent soit d'autres modèles, soit de bases de données. Ces entrées participent directement ou indirectement à la résolution de l'équation générale de chimie-transport. De ces entrées, on cite : l'occupation des sols, les émissions, les conditions initiales, les conditions aux limites et les données météorologiques.

2.2.a. Occupation des sols

L'occupation des sols est la classification des différents types de terrain (zone urbaine, forêts, étendues d'eau, étendue de neige, ...). Il existe plusieurs bases de données pour l'occupation des sols qui diffèrent en fonction de la classification des terrains, la résolution horizontale, la période d'observation et le domaine géographique couvert. Pour notre application avec Polyphemus on utilise les données USGS (United States Geological Survey, (USGS, 2000)) qui proposent 24 classes et couvrent l'ensemble du globe.

2.2.b. Emissions

Pour pouvoir suivre l'évolution des concentrations, il est impératif de connaître les quantités émises. En général, les données sur les émissions anthropiques sont compilées dans un inventaire qu'on appelle cadastre d'émission. La quantification des émissions dans les inventaires peut se faire de deux façons : « bottom-up » ou « top-down ». La méthode « bottom-up » consiste à utiliser des facteurs d'émissions ou d'activité spécifiques à la source étudiée. La méthode « top-down » consiste à extraire les facteurs spécifiques à partir des données génériques à l'échelle nationale ou globale (EMEP, 2013; IPCC, 2006). En général, les inventaires regroupent des émissions annuelles résolues spatialement par secteur d'activité pour chaque polluant, auxquelles peuvent s'appliquer des facteurs de résolution temporelle. A savoir que le domaine spatial et l'incertitude d'un inventaire varie selon l'objet de l'inventaire, ainsi il existe des inventaires locaux (à l'échelle d'une ville), nationaux, régionaux et globaux.

Les inventaires locaux et nationaux sont les inventaires de plus petite échelle qui utilisent principalement la méthode « bottom-up ». Les inventaires régionaux eux regroupent les inventaires nationaux des pays de la région, telle l'inventaire d'EMEP pour l'Europe. Ces inventaires ont ainsi le même niveau de certitude que les inventaires nationaux qu'ils contiennent. Les inventaires globaux tels que EDGAR-HTAP sont une combinaison d'inventaires régionaux complétés par des données modélisées pour les pays où les inventaires ne sont pas publics ou inexistantes comme les pays du Moyen-Orient (Janssens-Maenhout et al., 2012). Dans ce cas, les émissions sont estimées et résolues spatialement à l'aide de données suppléantes de grandes incertitudes. Pour les émissions naturelles biogéniques, on utilise des modèles tel que MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) qui estiment ces dernières à l'aide des données météorologiques (Guenther et al., 2006).

2.2.c. Conditions initiales et conditions aux limites

Les conditions initiales désignent l'état du domaine avant le début de la période modélisée. Ces conditions permettent l'initialisation du modèle à un instant donné avec des concentrations issues de mesures ou d'autres modèles.

Les conditions aux limites désignent les concentrations aux limites en abscisse, en ordonné et en altitude à la limite du domaine étudié durant la période modélisée. Ces concentrations permettent une modélisation de l'apport extérieur apporté au domaine étudié par les régions et les sources adjacentes.

Dans Polyphemus, on utilise principalement les sorties issues d'un modèle global, tel que MOZART-4 (Emmons et al., 2010), pour les conditions initiales et les conditions aux limites du plus vaste domaine. Dans le cas de domaines imbriqués, le domaine le plus vaste engendre les conditions initiales et limites du domaine le plus petit.

2.2.d. Météorologie

Lors de la modélisation de la pollution atmosphérique, plusieurs variables météorologiques rentrent en jeu : la hauteur de la couche limite, la température, la couverture nuageuse, la vitesse du vent, la direction du vent, etc. Ces variables peuvent être issues d'observations ou de modélisation. Certains CTM, comme WRF-CHEM, proposent un

couplage « online » avec les modèles météo (la météorologie et la chimie sont résolus simultanément), tandis que d'autres modèles comme Polyphemus ne propose pas une telle option et utilisent les données météorologiques « offline ».

2.3. Polyphemus

Polyphemus est un modèle de chimie-transport qui a été développé au sein du CEREIA (Mallet et al., 2007), capable d'être utilisé dans des applications d'analyses des épisodes de pollution du passé et de prévision à court-terme et long-terme. C'est un modèle eulérien tridimensionnel qui modélise l'évolution des concentrations dans un domaine donné pour une période de temps précise. Après la lecture des données d'entrée, le modèle procède à la résolution de l'ensemble d'équations différentielles modélisant les différents processus intervenant dans l'évolution des concentrations. Outre les données d'entrée, il est nécessaire de définir le schéma chimique et les modèles d'évolution des polluants.

- Les composés organiques étant trop nombreux pour être tous modélisés dans un CTM, les schémas chimiques gazeux regroupent les espèces organiques en classes et définissent les réactions chimiques de chacune des classes. Des mécanismes présents dans Polyphemus, on cite: CB05 (Carbon Bond chemical mechanism, Yarwood et al., 2005) qui regroupe les espèces organiques en groupes fonctionnels basés sur le type de liaisons carbonées, RACM2 qui utilise une espèce suppléante pour regrouper plusieurs espèces dans une même classe.
- L'évolution de la granulométrie des particules qui est modélisée par SIREAM (Size REsolved Aerosols Model, Debry et al., 2007) ou SCRAM (Size-Composition Resolved Aerosol Model, Zhu et al., 2015).
- La composition chimique des aérosols qui est modélisée par ISORROPIA pour les espèces inorganiques (Nenes et al., 1998).

- La composition et la formation des aérosols organiques secondaires qui peut être modélisée par : le module AEC (Pun et al., 2002) ou le module H²O et son successeur SOAP (Couvidat et al., 2012; Couvidat and Sartelet, 2015).

Plusieurs applications et des études de validation ont été faites à l'aide de POLYPHEMUS (e.g. Roustan et al., 2010; Sartelet et al., 2012; Zhang et al., 2013).

3. Les émissions

Pour pouvoir quantifier les émissions en provenance des différentes activités humaines, il est nécessaire de quantifier l'activité de la source. En fait, un modèle simple permettant la quantification des émissions se résume par l'équation suivante :

$$E = A * FE \quad (1)$$

Où E est la quantité émise d'un polluant par une source spécifique, A est une entité qui représente le taux d'activité de la source et FE le facteur d'émission spécifique à chaque polluant et chaque source. Par exemple, une simple quantification des émissions annuelles d'une voiture (g/an) se fait en définissant l'activité comme la distance parcourue par la voiture en un an (km/an) et le facteur d'émission est la quantité de polluant émise en fonction de la distance (g/km). Vu le nombre de sources et l'évolution temporelle de chacune, il est impossible de connaître les facteurs d'émission spécifiques à chaque source. Ainsi, il existe plusieurs bases de données pour les facteurs d'émission spécifiques à chaque type de source (EMEP, 2013). L'usage de ces bases de données permet d'approximer les émissions avec plusieurs niveaux de précision en fonction de l'information présente pour chaque source. En ce qui est des émissions d'une voiture, celles-ci dépendent de plusieurs paramètres dont l'âge du véhicule, sa technologie, le carburant utilisé, la température du moteur.

Bien que cette pratique soit assez fiable, il reste nécessaire de mesurer les facteurs d'émissions locaux des sources majeures surtout dans les pays non développés ou en voie de développement.

3.1. Les émissions du transport routier

Les polluants émis d'un véhicule mis en marche sont en majorité le résultat de la combustion du mélange carburant – air à l'intérieur du moteur. Les émissions du transport

routier proviennent de l'échappement, mais également de l'évaporation du carburant, l'abrasion des pneus et des freins et de la resuspension des particules.

3.1.a. Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote, dominés par l'oxyde nitrique (NO), se forment par oxydation lors de la combustion à hautes températures. L'azote moléculaire provenant de l'air ou du combustible se dissocie à haute température et forme le NO et le NO₂ en présence de teneurs élevées en O₂.

3.1.b. Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone provient de la combustion incomplète du carburant en raison d'un manque d'oxygène dans le mélange. En général, selon l'abondance d'oxygène, le monoxyde de carbone formé lors de la combustion du carburant est oxydé pour former du dioxyde de carbone. En cas d'insuffisance d'oxygène, l'oxydation du CO est rompue et la partie restante est émise à l'échappement.

3.1.c. Les composés organiques volatiles non méthaniques

La combustion incomplète de la matière carbonée du carburant et des huiles lubrifiantes émet en sortie un mélange d'hydrocarbures dont une fraction partiellement oxydée et une fraction non-oxydée. La composition chimique de ces hydrocarbures est caractéristique du type de véhicule, son âge, la température, la composition du carburant et la présence d'un pot catalytique à l'échappement.

3.1.d. Les particules

Lors de la combustion à très haute température du carburant et des huiles lubrifiantes, il y a formation des particules primaires de carbone élémentaire, des particules organiques, des particules soufrées et des traces tels que les métaux. Les particules issues de l'échappement ont des petites tailles (diamètre inférieur à 100 nm). Des études (e.g. Robinson et al., 2007 ; Kim et al. 2016) montrent que les composés organiques émis sous forme particulaire sont semi

volatils et existent en phases gazeuse et particulaire. La partie gazeuse de ces composés n'est pas dans les inventaires d'émission actuels, et plusieurs études (Kim et al. 2016, Zhu et al. 2016) suggèrent de les estimer à partir des émissions d'aérosols organiques primaires en utilisant un rapport 2.5. Outre les particules émises à l'échappement, on trouve aussi les particules émises de l'abrasion des pneus, de l'abrasion des freins et la resuspension de la matière particulaire à la surface de la route.

3.2. Quantification des facteurs d'émission

Les émissions de transport routier proviennent des différents processus qui entrent en jeu lors de l'opération d'un véhicule, dont : la combustion, l'abrasion des freins et des pneus, l'évaporation du carburant et la resuspension. On distingue ainsi plusieurs sources qui sont quantifiables différemment. Dans ce travail, on se limite principalement aux émissions à l'échappement issues de la combustion qui dominent les émissions de ce secteur pour la formation des $PM_{2.5}$. Le calcul de ces émissions peut se faire en incorporant une ou plusieurs caractéristiques du parc automobile, selon les données présentes. D'une façon globale, il est possible de calculer un facteur d'émission moyen par polluant. Par contre, il est aussi possible de prendre en compte plusieurs paramètres dont :

- *La catégorie de véhicule* : D'une façon globale, on distingue quatre types de véhicules en fonction du poids et des dimensions, qui sont : les voitures particulières (PC : passenger cars), les véhicules légers (LDV : light-duty vehicles), poids lourds (HDV : heavy-duty vehicles) et les cyclomoteurs (Mopeds). La conception des moteurs est différente pour chacune de ces classes et engendre ainsi une composition différente des polluants émis.

- *Le type de carburant* : les carburants les plus courants sont le diesel et l'essence. Chacun de ces carburants nécessite un fonctionnement différent du moteur et engendre ainsi une composition différente des polluants émis. Globalement, les émissions des moteurs diesel sans filtre à particules se caractérisent par de fortes émissions de particules et de faibles émissions de CO en comparaison aux moteurs à essence.

- *L'âge du véhicule* : Depuis le début des années 90, des normes évolutives de contrôle des émissions à l'échappement des véhicules ont été mises en place. Ces normes forçaient la réduction des émissions de plus en plus en fonction des technologies disponibles à chaque époque.

Par la suite, la décomposition du parc automobile en fonction de ces paramètres augmente la certitude et la spécificité des facteurs d'émissions. Les normes internationales de calcul de ces émissions proposent ainsi principalement trois voies (ou « Tier ») pour procéder :

- *Tier 1* : Le calcul prend en compte seulement la catégorisation des véhicules et le type de carburant utilisé par chaque catégorie.

- *Tier 2* : Outre les caractéristiques prises en compte dans la première voie, le calcul distingue aussi des sous-catégories en fonction de l'âge des véhicules et donc la technologie des véhicules.

- *Tier 3* : Outre les caractéristiques présentées dans les deux premières voies, cette dernière prend en compte la température d'opération de moteur, la vitesse du véhicule, etc.

Ainsi chacune de ces voies nécessite plus d'informations concernant le parc automobile que la voie précédente et permet d'avoir une meilleure certitude par la suite.

3.3. Techniques de mesure

Pour quantifier les émissions du transport routier, il est possible de faire les mesures soit dans un environnement contrôlé, soit dans des conditions réelles. Dans les deux cas, différentes méthodes existent.

3.3.a. Bancs à rouleaux

Les mesures sur bancs à rouleaux sont des mesures faites au laboratoire. Le véhicule est fixé sur un banc à rouleaux qui reproduit la résistance aérodynamique présente dans le cas

réel. Les émissions à l'échappement sont collectées, diluées puis analysées en continue. Durant les mesures sur bancs à rouleaux, le véhicule est opéré par un individu pendant une courte durée (Yanowitz et al., 2000) et soumis à plusieurs cycles de vitesses prédéfinis pour reproduire les cycles de conduites réelles (Nine et al., 1999). Autre que la vitesse, la température est contrôlée durant ces expériences, ce qui permet de tester aussi la variabilité des émissions dans différentes conditions. La possibilité de faire plusieurs cycles sous différentes conditions ou avec différents véhicules, ainsi que l'exactitude des résultats obtenus (Traver et al., 2002) font que cette méthode est devenue une référence pour les directives européennes (EEC, 1998). Des inconvénients de cette méthode, on cite les limites des conditions testées, l'absence d'un gradient de pente et les limites en nombre de véhicules testés.

3.3.b. Bancs moteurs

Les bancs moteurs consistent à reproduire la résistance directement au moteur. Dans ce cadre-là, le moteur est déconnecté du véhicule et relié directement à un dynamomètre (Artelt et al., 1999; Oh and Cavendish, 1985). Cette pratique est répandue chez les constructeurs automobiles et est utilisée surtout pour la quantification des émissions des poids lourds comme ils peuvent être connectés à plusieurs carrosseries. Par contre, comme dans le cas des bancs à rouleaux, les inconvénients de cette méthode sont les limites du nombre de véhicules et des conditions testées.

3.3.c. Systèmes embarqués

Un système embarqué est un ensemble d'instruments de mesure pouvant opérer en mobilité au bord d'un véhicule (Frey et al., 2003; Vojtisek-Lom and Cobb, 1997). Pour les mesures, l'ensemble des instruments est placé dans le coffre du véhicule proche de l'échappement et une sonde est ensuite utilisée pour collecter les émissions. Bien que la présence de ces instruments à bord d'un véhicule restreigne le mouvement de ce dernier, ces systèmes permettent de mesurer les émissions pour plusieurs régimes d'opération d'un même véhicule (Cicero-Fernández et al., 1997). En Europe, cette technique est approuvée pour mesurer les émissions des nouvelles générations de poids lourds (EURO V et EURO VI) (EEC, 2012, 2011). Cette technique est donc une méthode de mesure en conditions réelles. Les inconvénients de cette méthode sont le nombre restreint de polluants mesurables, la non-

répétabilité des mesures vu le changement des conditions et le biais des mesures dans le cas des petits véhicules vu le poids des instruments. (Franco et al., 2013)

3.3.d. En bord de route

Les mesures en bord de route consistent en une mesure instantanée des concentrations émises au passage d'un véhicule à proximité des instruments de mesure (Bishop et al., 1989). Cette technique permet de mesurer les émissions d'un grand nombre de véhicules avec la possibilité de détermination des émissions d'un véhicule spécifique, et donc identifier les véhicules aux fortes émissions (Chan et al., 2004; Jimenez et al., 2000; Ko and Cho, 2006). Par contre, l'incertitude sur ces mesures est beaucoup plus grande que celle des autres techniques présentées. Cette technique pose aussi des restrictions sur les conditions météorologiques et physiques de la zone d'échantillonnage. Les mesures faites ainsi ne peuvent pas être globalisées et seront donc représentatives des conditions de mesure à l'endroit où sont faites les mesures (Sadler et al., 1996; Sjödin and Lenner, 1995). Sachant que le CO₂ constitue plus que 90% de la masse de carbone émise à l'échappement (Ning et al., 2008; Yli-Tuomi et al., 2005), la quantification des émissions en fonction de la quantité de carburant brûlé est modélisée par l'équation suivante:

$$EF_k(g. kg^{-1}) = 1000 \left(\frac{[P]_{roadside} - [P]_{background}}{[CO_2]_{roadside} - [CO_2]_{background}} \right) w_c \quad (2)$$

Où EF_k est le facteur d'émission moyen du polluant k en fonction de la masse de carburant brûlée, $[P]$ et $[CO_2]$ les concentrations respectives du polluant k et du CO₂ entre un site en bord de route et un site de fond éloigné et w_c est la fraction de carbone dans le carburant (Kirchstetter et al., 1999).

3.3.e. En tunnel

Les mesures en tunnel reposent sur un modèle de boîte. Le tunnel est considéré un espace clos où les émissions ne subissent pas de changement photochimiques et l'air ambiant est mesuré à proximité et sa composition est considérée comme une mesure de fond. De plus, en absence d'un système de ventilation en marche, les émissions des véhicules sont dispersées

en fonction du flux du vent seul. Cette méthode permet d'obtenir des mesures dans des conditions proches de la réalité. Un inconvénient de cette méthode est le fait que la vitesse à laquelle les véhicules parcourent un tunnel est presque constante, et peut être différentes des vitesses réelles en zone urbaine (El-Fadel and Hashisho, 2001). Aussi, il est impossible de distinguer les émissions spécifiques aux différentes catégories de véhicules, sauf si éventuellement le tunnel possède plusieurs voies, chacune dédiée à une catégorie (Geller et al., 2005). Un autre inconvénient de cette méthode est la variation induite par la résistance aérodynamique à l'intérieur du tunnel due au mouvement induit du vent par le flux de véhicule (Corsmeier et al., 2005). Ainsi, les facteurs calculés sont donc des facteurs moyens du parc automobile. Le calcul des facteurs d'émissions en fonction de la distance parcourue est modélisé par l'équation de Pierson (Pierson and Brachaczek, 1982) :

$$EF_{veh} = \frac{(C_{out} - C_{in}) A U t}{N L} \quad (3)$$

Où EF_{veh} est le facteur d'émission moyen en fonction de la distance parcourue (mg km^{-1} par véhicule), C_{out} et C_{in} sont les concentrations du polluant étudié respectivement à l'entrée et à la sortie du tunnel (mg.m^{-3}), U la vitesse du vent (m.s^{-1}), A est la superficie verticale du tunnel (m^2), t la durée de l'échantillonnage (s), N le nombre de véhicule total ayant traversé le tunnel durant la période d'échantillonnage et L la distance entre les deux points d'échantillonnage (m).

Une autre approche pour réaliser les mesures en tunnel serait de faire des mesures simultanées à l'intérieur et à l'extérieur du tunnel, puis appliquer la méthode de quantification utilisée pour les mesures en bord de route. (Kean et al., 2003; Kirchstetter et al., 1999; Mancilla and Mendoza, 2012; Martins et al., 2006; Miguel et al., 1998)

3.4. Application

Durant cette thèse, une campagne de mesure en tunnel a été menée pendant cinq jours au tunnel Salim Slam au centre de Beyrouth du 17 au 21 juillet 2014. Des mesures simultanées ont été prises à l'intérieur et à l'extérieur du tunnel simultanément pour les $\text{PM}_{2.5}$ et les COV, alors que des cycles de mesures d'une heure ont été effectués pour la mesure des autres polluants entre les deux sites successivement. Les polluants mesurés sont :

- *CO et CO₂* : Le monoxyde et le dioxyde de carbone ont été mesuré à l'aide de l'analyseur CO12M d'Environnement S.A. Ce dernier utilise la méthode d'absorption infrarouge non dispersif, qui consiste en une quantification de la différence d'intensité entre un faisceau infrarouge traversant une certaine épaisseur de l'air ambiant et un faisceau traversant la même intensité d'un gaz inerte de référence.

- *NO_x* : Les oxydes d'azotes ont été mesurés à l'aide de l'AC32M d'Environnement S.A. Ce dernier repose sur la méthode de chimiluminescence pour quantifier le NO et les NO_x en mesurant l'intensité des émissions fluorescentes produites dans le milieu de mesure suite à la réaction du NO avec l'ozone produit par l'instrument. Pour les NO_x une chambre de conversion permet de réduire le NO₂ en NO avant l'addition d'ozone. Ainsi la concentration de NO₂ est calculée par la différence NO_x – NO.

- *COV* : Les composés organiques volatiles ont été mesurés à l'aide des tubes actifs d'adsorption

- *PM_{2.5}* : Les aérosols ont été prélevés sur des filtres en quartz pré-conditionnés à l'aide d'un préleveur haut-débit (30m³/h) muni d'une tête de prélèvement PM_{2.5}. Après échantillonnage, les échantillons ont été conditionnés pour la mesure gravimétrique avant l'extraction et l'analyse chromatographique en phase gazeuse avec spectrométrie de masse (GC/MS) pour la spéciation organique.

- *Nombre de particules* : Le nombre de particule a été quantifié à l'aide d'un SMPS pour une gamme de taille allant de 2.5 à 1000 nm.

Pour quantifier les facteurs d'émissions spécifiques à chacun des polluants émis par le transport routier, on utilise l'équation de quantification en bord de route (éq. 2) vu l'absence d'information sur le comptage des véhicules pour des raisons de sécurité.

Chapitre 2

Influence des conditions aux limites et des émissions anthropiques sur la modélisation au Liban

Résumé

Durant ces dernières années, Waked et al. (2012, 2013) ont mis en place le premier inventaire d'émission et simultanément les premières simulations de qualité de l'air utilisant le modèle de chimie-transport Polyphemus. Les simulations ont été faites sur deux domaines imbriqués, l'un à l'échelle nationale du Liban et l'autre à l'échelle urbaine pour Beyrouth et ses banlieues pour la période estivale du 20 Juin au 18 Juillet 2011. Les concentrations modélisées ont été comparées aux observations faites sur un site péri-urbain proche de Beyrouth durant la même période. Les premiers résultats de ces simulations ont signalé une forte surestimation de l'ozone. Par conséquent, cette surestimation a été attribuée à la présence de fortes incertitudes sur les conditions limites du domaine national qui sont extraites des sorties d'un modèle global (MOZART-4). Face à ce problème, Waked et al. ont procédé à la division des conditions limites de l'ozone par deux, pour compenser cette surestimation et réduire les concentrations de l'ozone modélisées.

Dans ce chapitre, nous résumons le développement et l'évaluation d'une solution adéquate au problème rencontré par Waked et al. Pour ce faire, nous avons ajouté un troisième domaine à nos simulations. Ce domaine couvre une partie du Moyen Orient. Il est plus large que le domaine du Liban et il permet de générer de nouvelles conditions limites pour le domaine du Liban à partir de Polyphemus. Dans ce contexte, nous avons introduit l'usage de l'inventaire d'émission global EDGAR-HTAP à la chaîne de modélisation. Cet inventaire, qui a été utilisé pour estimer les émissions du grand domaine, se base sur des inventaires régionaux quand ils existent, ou bien dans le cas contraire, il estime les émissions à partir de données disponibles et de la modélisation. Tout d'abord, nous avons comparé sur l'Europe Occidentale EDGAR-HTAP à l'inventaire régional d'EMEP. Ensuite, d'une façon similaire, nous avons comparé

EDGAR-HTAP à l'inventaire local de Waked et al. sur le Liban. Nous avons ensuite effectué des simulations de qualité de l'air sur le Moyen Orient, et nous les avons utilisées en conditions aux limites des simulations sur le Liban. L'inventaire d'EDGAR-HTAP est un inventaire d'émission global pour les émissions anthropiques. Comparé à d'autres inventaires globaux, cet inventaire répond aux besoins de nos travaux. En premier lieu, c'est un inventaire qui a été développé pour la période 2000 jusqu'à 2005 dans sa première version, qui est une période adjacente à l'année de nos travaux sur le Liban. En deuxième lieu, c'est un inventaire qui couvre les polluants couramment utilisé en entrée des modèles de qualité de l'air (CO , NO_x , SO_x , NH_3 , NMVOC, PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$) à une résolution spatiale de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ sur l'horizontale. En troisième lieu, EDGAR-HTAP consiste en une combinaison d'émissions mesurées là où ces données sont collectées au niveau régional, surtout dans les zones développées, et complété par les émissions modélisées d'EDGAR4.1 là où la collecte des données sur les émissions anthropiques est peu pratiquée, comme dans les zones non développées. De plus, pour raffiner en espace les inventaires régionaux ou modélisés, les émissions sont redistribuées spatialement à l'aide d'un set de données tiers spécifiquement choisi pour chaque secteur d'émission. De ce fait, la première partie de ce chapitre vise, au départ, à évaluer l'impact d'une telle pratique par une évaluation sur l'Europe où un inventaire d'émission régional existe, celui d'EMEP, avant de passer à l'évaluation sur le Liban. Pour cela, nous comparons les émissions sur nos domaines entre les différents inventaires et les performances des simulations faites sur chacun des domaines, l'Europe d'abord et ensuite le Liban, en ne modifiant que les émissions.

Sur l'Europe, les émissions de NO_2 et des $\text{PM}_{2.5}$ sont plus faibles dans EDGAR-HTAP que dans EMEP pour les grandes agglomérations comme Paris, Valence, Marseille, Seville; alors que les émissions d'EDGAR-HTAP sont un peu plus fortes que celles d'EMEP en dehors des grandes villes. Aussi, d'importantes différences sont observables au-dessus de la mer du fait de l'allocation spatiale des routes attribuées au transport maritime, comme dans le cas de la route qui apparaît au sud de la France reliant Marseille à la Corse. Dans le cas des émissions du NH_3 qui sont principalement liées à l'agriculture, la distribution spatiale montre aussi des différences de spatialisation entre les deux inventaires surtout au niveau des zones de fortes émissions, comme la Bretagne à l'ouest de la France ou la vallée de Po en Italie, et qui sont plus vastes dans EMEP que dans EDGAR-HTAP. L'impact de ces différences sur les simulations de qualité de l'air a été évalué en comparant aux observations du réseau Airbase, les concentrations en sortie des simulations mises en place pour l'Europe Occidentale du 15 Juin au 31 Juillet 2009, dans lesquelles seul l'inventaire d'émission anthropique change.

L'évaluation des résultats pour l'O₃ montre des valeurs de biais (MNGB) et d'erreur (MNGE) de -3.2% et 14.8% respectivement pour la simulation avec EDGAR-HTAP et 7.1% et 17.4% pour la simulation avec EMEP. Pour les PM_{2.5}, le biais (MFB) et l'erreur (MFE) sont de 4.6% et 44.3% pour la simulation avec EDGAR-HTAP et -1.4% et 46.2% pour la simulation avec EMEP. Ces valeurs respectent les marges des critères de performance retrouvés dans la littérature (Pour l'O₃ : $MNB \leq \pm 15$ et $MNE \leq 35$ % (Russell and Dennis, 2000); pour les PM_{2.5} : $MFB \leq \pm 30\%$ et $MFE \leq 50\%$ (Boylan and Russell, 2006)), et les résultats obtenus en utilisant les émissions EDGAR-HTAP sont un peu meilleur que ceux obtenus en utilisant les émissions EMEP.

Sur le Liban, la comparaison de l'inventaire d'EDGAR-HTAP à l'inventaire de Waked et al. souligne des différences plus importantes que celles observées sur l'Europe. Tout d'abord, les inventaires n'ont pas les mêmes totaux pour le Liban. En fait, EDGAR-HTAP sous-estime les émissions du CO et des particules d'un facteur 2 et surestime les émissions du NH₃ et des SO_x d'un facteur 3; alors que les émissions des NO_x et des NMVOC sont bien estimées. Par contre, la comparaison des émissions des NO_x par secteur montre que les deux inventaires ne respectent pas une même distribution. Les émissions du trafic sont dominantes dans l'inventaire de Waked et al. et représentent 52% du total annuel des NO_x, alors que les émissions industriels sont dominantes dans EDGAR-HTAP et le trafic ne représente que 28% du total annuel des NO_x. De plus, la distribution spatiale des différents secteurs, surtout le secteur industriel, diffère énormément entre ces deux inventaires. Les sources industrielles les plus importantes au Liban apparaissent dans l'inventaire de Waked et al. (comme Chekka, Jiyeh-Sibline, Tripoli et Tyre), tandis qu'une source industriel non reconnue apparaît dans les données d'EDGAR-HTAP avec des émissions qui dépassent largement celles des industries présentes dans Waked et al. Pour évaluer l'impact de ces différences dans les simulations de qualité de l'air, deux simulations sur le Liban ont été faites dans les mêmes conditions ; l'une utilise l'inventaire EDGAR-HTAP et l'autre utilise l'inventaire de Waked et al. pour les émissions anthropiques. Etant donné l'importance des émissions du trafic routier, et sachant que l'inventaire de Waked et al. utilisait depuis sa mise en place la même spéciation que celle utilisée par Sartelet et al. sur l'Europe, dans ce chapitre nous avons modifié la spéciation des NO_x spécifique au trafic routier. En effet, nous avons calculé le rapport NO₂/NO_x caractéristique du trafic routier au Liban, à l'aide des rapports caractérisant les véhicules par âge et par catégorie trouvés dans la littérature (Kousoulidou et al., 2008) et des données sur la composition du parc automobile, ainsi que les données sur la consommation en fuel et la distance annuelle parcourue pour chaque catégorie

de véhicules. Le nouveau rapport obtenu est de 4.5 % et sera utilisé dans la suite au lieu de l'ancien rapport de 9.2%. Les concentrations modélisées, de l'O₃ et des PM_{2.5}, ont ensuite été comparées aux observations faites sur un site périurbain, à l'est de Beyrouth. Les résultats des deux simulations respectent les critères de performance pour l'O₃ et les PM_{2.5}. Pour l'O₃, la concentration moyenne observée qui vaut 48.8 µg m⁻³, est mieux représentée par la simulation faite avec l'inventaire de Waked et al. (65.1 µg m⁻³) que par la simulation faite avec l'inventaire EDGAR-HTAP (84.3 µg m⁻³). Pour les PM_{2.5}, la valeur moyenne observée est de 20.7 µg m⁻³, et la simulation faite avec l'inventaire de Waked et al. se compare mieux aux observations (20.1 µg m⁻³) que la simulation faite avec l'inventaire EDGAR-HTAP (17.6 µg m⁻³). Pour évaluer l'impact des nouvelles conditions aux limites sur les simulations, nous avons comparé les simulations suivantes : (1) la simulation sur le Liban qui utilise l'inventaire de Waked et al., la nouvelle spéciation ainsi que les conditions aux limites extraites des sorties du domaine du Moyen Orient (2) Une simulation similaire à (1) dont les conditions aux limites sont extraites des sorties de MOZART-4/GEOS-5. Les résultats obtenus dans cette comparaison montre bien une amélioration suite à l'ajout du nouveau domaine surtout pour l'O₃. La simulation avec MOZART-4 surestime d'un facteur 3 la concentration moyenne de l'O₃ et ne satisfait pas les critères de performance, tandis que les PM_{2.5} sont bien modélisés. Cette comparaison montre que l'O₃ est un polluant beaucoup plus influencé par le transport global que les PM_{2.5}.

En somme, les résultats de ce chapitre sont encourageants. Le fait d'amortir le passage de la résolution de MOZART-4 à la résolution du domaine du Liban, grâce à un domaine régional sur le Moyen Orient ayant une résolution intermédiaire, a résolu le problème des conditions limites en améliorant les performances des simulations. La comparaison de l'inventaire global EDGAR-HTAP à l'inventaire local de Waked et al. démontre la nécessité d'intégrer les inventaires locaux dans les inventaires globaux. L'évaluation du modèle est limitée dans ce chapitre, car un seul site d'observation est disponible. Une comparaison sur plusieurs sites d'observation est effectuée dans le chapitre suivant, en simulant une année plus récente.

Ce chapitre est constitué de l'article : Abdallah, C., Sartelet, K., Afif, C., 2016. Influence of boundary conditions and anthropogenic emission inventories on simulated O₃ and PM_{2.5} concentrations over Lebanon. Atmospheric Pollution Research.

Influence of boundary conditions and anthropogenic emission inventories on simulated O₃ and PM_{2.5} concentrations over Lebanon

Abdallah C.*^{1,2}, Sartelet K.¹, Afif C.²

¹ Cerea, Joint laboratory école des Ponts ParisTech/ EDF R&D, Université Paris-Est, Marne-la-Vallée, France.

² Emissions, Measurements, and Modeling of the Atmosphere (EMMA) Laboratory, Unité Environnement, Génomique Fonctionnelle et Études Mathématiques, Centre d'Analyses et de Recherche, Faculty of Sciences, Saint Joseph University, Beirut, Lebanon.

*Corresponding author: Charbel.abdallah@enpc.fr, Charbel.abdallah@net.usj.edu.lb

1. Introduction

Lebanon, a developing country of the Middle East, is facing multiple challenges related to ambient air quality problems resulting from climatic conditions, high anthropogenic emissions, and persistent air pollution conditions (Afif et al., 2008, 2009; Waked et al., 2013). However, the only legislation made for ambient air quality standards dates back to 1996 (MoE, 1996), and has not been updated since then. Nowadays, this legislation is considered as outdated in comparison to the current ambient air quality standards of the European Union (EU) and the World Health Organization (WHO), as it does not define standards for PM_{2.5} concentrations, and tolerates higher concentrations than in the WHO guidelines (WHO, 2006) for yearly NO₂, PM₁₀, etc. Table 1 compares the air quality standards of the Lebanese legislation to those of the European legislation and those of the WHO guidelines. Until 2013, air quality in Lebanon was assessed through initiatives conducted by universities as part of their short-term research studies and focused mainly on Beirut (Afif et al., 2008, 2009; Waked et al., 2013, 2014). In 2013, the Ministry of Environment with the support of the United Nations Environment Programme (UNEP) and the United Nations Development Programme (UNDP) established the first phase of the national air quality monitoring network comprising five air quality monitoring stations. Data is not public yet. The achievement of the expansion of the air quality network is planned to increase the number of stations to sixteen in 2016.

In an effort to better understand and estimate pollutant concentrations over Beirut, a summer campaign with pollutant measurements (CO, NO_x, O₃, and PM_{2.5}) was performed in 2011. Simultaneously, Waked et al. (2012) put together the first emission inventory for both Lebanon (with a grid resolution of 5 km) and Beirut and its suburbs (with a grid resolution of 1 km). They used it in an air-quality modeling study using the Polyphemus chemical transport model (CTM) (Mallet et al., 2007) over two nested domains (Lebanon and Beirut) (Waked et al., 2013). Over Lebanon, their simulations showed a good spatial representation of the

country's hotspots such as Beirut, Chekka, and Zahle. Over Beirut, the results were satisfactory for most of the pollutant concentrations measured during the summer campaign of 2011. However, simulations showed an over-estimation of ozone concentrations over Beirut when compared to measurements. This issue was resolved by dividing the boundary conditions for ozone of their coarsest domain (Lebanon) by a factor two. These boundary conditions were obtained from a global-scale model MOZART-4 (Model for OZone And Related chemical Tracers version 4) (Emmons et al., 2010).

Table 1. The current Lebanese Air Quality Standards (in $\mu\text{g m}^{-3}$) as found in the legislation of 1996 (MoE, 1996) along with the current standards from the European Union legislation (EU, 2008) and the World Health Organization guidelines (WHO, 2006).

Pollutant	Duration of Exposure	Lebanon	EU	WHO
SO₂	10 minutes	-	-	500
	1 hour	350	350	--
	24 hours	120	125	20
	1 year	80	-	-
NO₂	1 hour	200	200	200
	24 hours	150	-	-
	1 year	100	40	40
O₃	1 hour	150	-	-
	8 hours	100	120	100
CO	1 hour	30000	-	30000
	8 hours	10000	10000	10000
Lead	1 year	1	0.5	0.5
Benzene	1 year	16	5	excess lifetime risk of leukemia
TSP	24 hours	120	-	-
PM₁₀	24 hours	80	50	50
	1 year	-	40	20
PM_{2.5}	24 hours	-	-	25
	1 year	-	25	10

In order to simulate accurately pollutant concentrations over Lebanon and Beirut, boundary conditions of the simulations over Lebanon need to be improved. To that end, in this paper, simulations over a larger domain than Lebanon are performed using Polyphemus and are used as boundary conditions of the Lebanon simulation. Since an emission inventory over such larger domain is not available, a global emission dataset is used: EDGAR-HTAP (Janssens-Maenhout et al., 2012). This dataset has a grid resolution of $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ and it uses modeling to estimate emissions over regions where emissions inventories are not available. In

this global dataset, modeling is also used over certain regions such as Europe to improve the spatial resolution of available gridded emission inventories. Over Lebanon in EDGAR-HTAP, modeling is used, although a gridded emission inventory exists (Waked et al., 2012).

The objective of this paper is to improve air quality simulations over Lebanon. To that end, we study the sensitivity of the concentrations simulated over Lebanon to the anthropogenic emission datasets and to the boundary conditions used. The paper is organized as follows: in section 2, the air-quality modeling system Polyphemus used in the simulations of this paper is briefly described. Section 3 presents the global emission dataset EDGAR-HTAP and the local emission dataset used over Lebanon. The impact of emission modeling in the global emission inventory EDGAR-HTAP is studied by comparison to local inventories over Europe and Lebanon, and the impact of the emission dataset used on pollutant concentrations simulated with Polyphemus is evaluated. The potential shortcomings of the EDGAR-HTAP emission dataset over Lebanon are estimated. Finally, section 4 presents a Middle East simulation performed with Polyphemus and the impact of using it as boundary conditions of the Lebanon simulations.

2. Modeling set-up

The Polyphemus air quality modeling platform is used in this study with the CTM Polair3d (Mallet et al., 2007). The set-up is similar to Waked et al. (2013) for the Lebanon domain. A coarser domain is added for the Middle East region and comprises the Lebanon domain. This Middle East domain is added in order to study the influence of the boundary conditions of the Lebanon domain on the concentrations. In the default set-up used in this paper, the simulation over Lebanon uses concentrations from the simulation over the Middle East as boundary conditions. The simulation domains are presented in Figure 1. The Middle East domain covers the east Mediterranean basin and the Arab peninsula. It extends from 21°E to 46°E and from 24°N to 41.5°N with a horizontal resolution of 0.25° x 0.25°. The Lebanon domain extends from 35.1175°E to 36.6575°E and from 33.103°N to 34.71°N with a horizontal resolution of 0.055° x 0.055°. Both domains have 9 vertical levels from the ground to 12 km height. Meteorological conditions are provided by ECMWF for the Middle East domain, and by WRF-ARW for the nested domain (Skamarock et al., 2008). WRF is driven by the input data from the National Centers for Environmental Prediction (NCEP) reanalysis meteorology datasets. The meteorological simulation uses the University of Washington Moist Turbulence scheme

(Bretherton and Park, 2009) for Planetary Boundary Layer (PBL). The United States Geological Survey map is used over the Middle East/Lebanon domains. Biogenic emissions are calculated using Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) (Guenther et al., 2006), which is designed for global and regional emission modeling. For anthropogenic emissions, EDGAR-HTAP version 1 is used over the Middle East domain, and either EDGAR-HTAP version 1 or Waked et al. (2012) inventories are used over Lebanon, as described in section 3. Initial and boundary conditions for the Middle East domain are extracted from the MOZART-4/GEOS-5 outputs that are gridded at a $1.9^\circ \times 2.5^\circ$ horizontal resolution with 56 vertical levels. As specified on the MOZART-4/GEOS-5 website (NCAR, 2013), the simulation MOZART-4/GEOS-5 is driven by meteorological fields from the NASA GMAO GEOS-5 model and uses anthropogenic emissions based on David Streets' inventory for ARCTAS (Streets et al., 2003) and fire emissions from Fire Inventory from NCAR (FINN-v1) (Wiedinmyer et al., 2011).

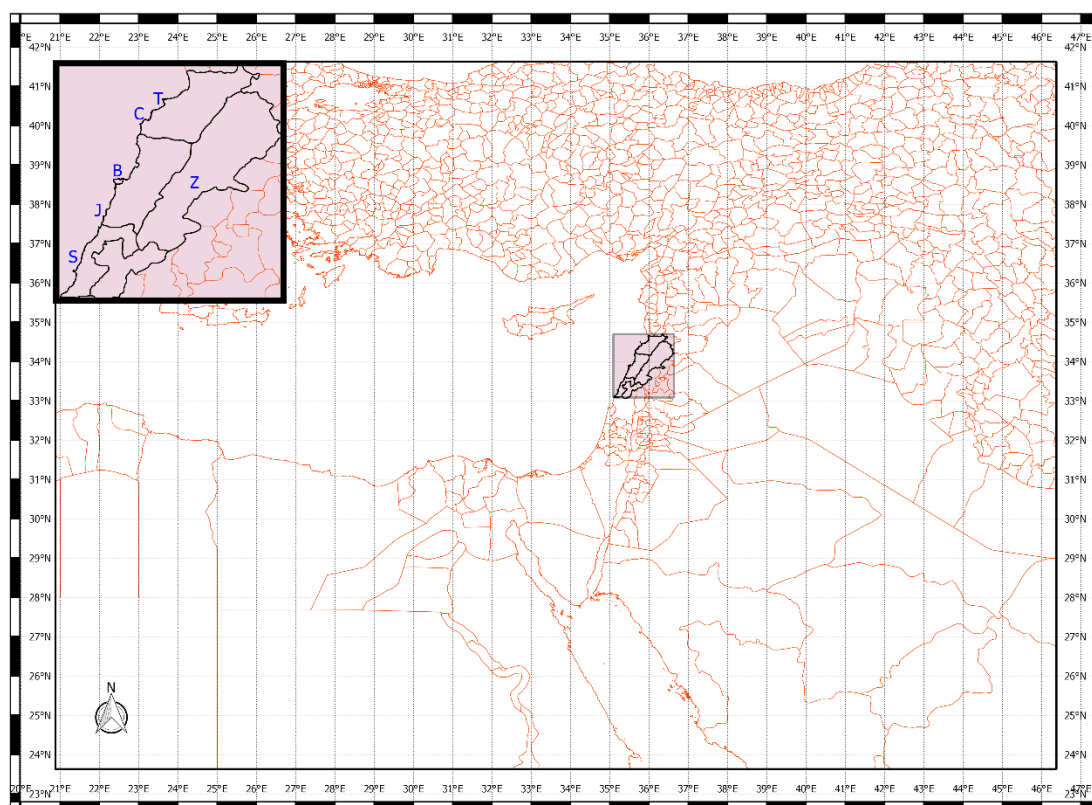


Fig.1. The modeling domains used in this study. (B = Beirut, C = Chekka, J = Jiyeh, S = Tyre, T = Tripoli, Z = Zahle)

The speciation of emissions is the same as in Waked et al. (2012) and Sartelet et al. (2007), except for the ratio of primary NO_2 over NO_x for traffic exhaust emissions. In Waked et al. (2012), similarly to Sartelet et al. (2007) over Europe, NO_x emissions were split into 90% of NO (in mass), 9.2% of NO_2 and 0.8% of HONO. Here, the NO_2/NO_x ratio for traffic exhaust is calculated for Lebanon based on the estimated values reported by Kousoulidou et al. (2008) for various emission control technologies by vehicle class and fuel type, and on the data from the vehicle count study performed in Beirut (Waked and Afif, 2012) and available data on the annual traveled distance per vehicle class (MOE/UNDP/GEF, 2015). The general method consists in estimating an average ratio for each category of vehicles weighted by the proportion of each control technologies first, and then in weighting these ratios by the total distance travelled for each category, as shown in Table 2. For Lebanon, an average NO_2/NO_x ratio of 4.5 is found, and NO_x emissions are split into 94.7% NO, 4.5% NO_2 and 0.8% HONO for traffic emissions.

Table 2. Lebanon fleet information and class specific NO_2/NO_x ratios considered in the calculations. PC stands for Passenger Cars, LDV-G for Low-Duty Vehicles using Gasoline, LDV-D for Low-Duty Vehicles using Diesel and HDV for Heavy-Duty Vehicles.

	PC	LDV-G	LDV-D	HDV
NO_2/NO_x	3.65	3.65	21	12.05
Number of Vehicles	1232229	92966	12596	33032
Average annual travelled distance per vehicle (Km)	12000	25000	25000	50000
Total annual travelled distance per vehicle class (Km)	14786748000	2324150000	314900000	1651600000

Table 3 summarizes the inputs for the simulations. The model is the same as in Waked et al. (2013) and it is presented briefly hereafter. For gas-phase chemistry, a Carbon-Bond mechanism is used (CB05), it lumps organic species based on their types of carbon bonds (Yarwood et al., 2005). For aerosol modeling, the Size Resolved Aerosol Model (SIREAM) (Debry et al., 2007) is used with the Hydrophilic/Hydrophobic Organic model (H^2O) (Couvidat et al., 2012) for secondary organic aerosols (SOA) formation and ISORROPIA for inorganic aerosols thermodynamics (Nenes et al., 1998). SIREAM models coagulation and

condensation/evaporation. In this paper, the simulations over the Lebanon domain are performed from 20 June 2011 to 20 July 2011, and a five-day spin-up time is added for all domains.

Table 3. Summary of the input data used for each of the two domains studied.

Domain	Middle East	Lebanon
Initial Conditions	MOZART-4/GEOS-5	Nested
Boundary Conditions	MOZART-4/GEOS-5	Nested
Meteorology	ECMWF	WRF-ARW v3.5
Land Use	USGS	USGS
Anthropogenic Emissions	EDGAR-HTAP (2005)	Waked et al. (2010)
Biogenic Emissions	MEGAN	MEGAN

3. Sensitivity to the emission inventory

This section presents the global emission dataset that is chosen to perform air-quality simulations over the Middle East, and it compares it to local emission inventories. First, the local emission inventory of Waked et al. (2012) over Lebanon is briefly presented. Then, the choice of the global emission dataset is explained. Over Lebanon and the Middle East, the global emission dataset uses modeling to estimate emissions. However, over Western Europe, where local emission inventories are available and yearly updated, the global emission dataset uses modeling only for the spatial allocation of national emissions. The global emission dataset is compared to local emission inventories over Europe and Lebanon. The first comparison is performed over Western Europe, to estimate the impact of using modeling for the spatial allocation of national emissions. The second comparison is performed over Lebanon, where a local emission inventory is available but not used in the global dataset. The impact of the choice of the emission dataset on simulated pollutant concentrations is also evaluated.

3.1. The local emission inventory

In 2012, Waked et al. put together the first spatially resolved and temporally allocated anthropogenic emission inventory for Lebanon and its capital city Beirut for the year 2010 (Waked et al., 2012). The spatial resolution is 5 km x 5 km in the horizontal over Lebanon and 1 km x 1 km over Beirut and its suburbs. The spatial allocation is done using proxy subsets that

consist of population density maps, point-sources locations, land cover, road networks and traffic density. The studied sectors include energy production, industrial activities, residential and commercial activities, solvent use, transportation, waste disposal and agriculture. The inventory includes the emissions of CO, NO_x, SO₂, VOC, NH₃, PM₁₀, and PM_{2.5}. The emission calculation methodology used differ between sectors, depending on the available data. Where local data is abundant, a bottom-up method was used as in the case of road transport (Waked and Afif, 2012), power plants and industrial plants. Similarly, where local data lacks, a top-down method was used.

3.2.The global emission inventory

Although many global emission datasets are publicly available (ACCMIP, ARCTAS, EDGAR4.2, EDGAR-HTAP, RCP), not all of them may be used to simulate air quality over the Middle East with Polyphemus. A global anthropogenic emission dataset is needed for the year 2011 or an adjacent time period, unlike ACCMIP which is compiled for the years 1850 till 2000 and used to estimate future scenarios. The data needs to be provided with a sectorial distribution, which is not the case of ARCTAS, in order to apply temporal profiles, which represent seasonal, monthly and daily source activity variations. Also, the data needs to include most commonly emitted pollutants (CO, NO_x, SO_x, NH₃, NMVOC, PM₁₀, and PM_{2.5}) related to air quality models. Furthermore, the spatial resolution of the data is important in deciding the inventory to be used. The global inventories EDGAR4.2 and EDGAR-HTAP are considered suitable for this study, as they satisfy the criteria listed above. Note that in the case of ARCTAS, which is used in the global model MOZART4, the inventory is based on the inventory EDGAR over the Middle East, but with a coarser spatial resolution than EDGAR-HTAP.

The Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) is based on modeled emissions only, calculated through the use of surrogate global subsets such as population distribution, aviation paths, etc. EDGAR-HTAP emission inventory is a global inventory that contains emissions reported from countries/organizations such as the European Monitoring and Evaluation Program (EMEP, 2009) over Europe, combined with emissions calculated using EDGAR4.1 where reported emissions are not available. It should be noted that over Europe EDGAR-HTAP uses national totals from the EMEP emission inventory (and not the EMEP gridded values) that are then re-allocated spatially using EDGAR4.1 proxy subsets (Janssens-

Maenhout et al., 2012). This results in small differences between both inventories. The first version of EDGAR-HTAP is available for the years 2000 to 2005. In this study, we use the emissions from 2005 for both Europe and the Middle East domains.

3.3.Emission dataset comparisons

Over Western Europe

Over Europe, EDGAR-HTAP uses national totals from the EMEP emission inventory, that are then re-allocated spatially using EDGAR4.1 proxy subsets to get a spatial resolution of $0.1^\circ \times 0.1^\circ$. This resolution is higher than the resolution of the EMEP gridded emission inventory ($0.5^\circ \times 0.5^\circ$). The impact of the spatial allocation algorithm over Europe can be estimated by comparing the EDGAR-HTAP dataset to the EMEP gridded emission inventory, interpolated to a $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ spatial resolution. Figure 2 shows the emissions of NH_3 , NO_2 and $\text{PM}_{2.5}$ from EDGAR-HTAP and EMEP, as used in Polyphemus. In the case of NO_2 , emissions from EDGAR-HTAP are lower over cities than emissions from EMEP, confirming that the spatial allocation is population dependent. In the case of NH_3 , the spatial variations of EDGAR-HTAP emissions are higher than those of EMEP. EDGAR-HTAP emissions are higher in some areas such as western France, where for common years a comparison of the data showed that although both inventories have the same totals over the same zone, the cellular distribution differs. This is due to the fact that the spatial allocation of NH_3 depends on agricultural activities and its corresponding subsets such as the distribution of grass, cattle, rural population, etc. Also, it is noted that some gaps exist in EMEP emissions, especially for some Eastern-European countries, such as Azerbaijan, Romania, and Ukraine. Over these countries, the data is gap-filled with EDGARv4.1 emissions, which explains the differences near Hungary and its surroundings. Similarly to NO_2 , $\text{PM}_{2.5}$ emissions from EDGAR-HTAP differ from those of EMEP spatially. Both inventories highlight highly populated cities, yet EDGAR-HTAP resolution of $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ allows a better highlighting of secondary cities such as Valence, Marseilles, Seville, etc. Also, the sectorial analysis of EDGAR-HTAP data shows some discrepancies between both inventories, especially over-seas where navigation routes differ between both inventories. In this case, NO_2 and $\text{PM}_{2.5}$ emissions highlight those differences and strong emissions are observed where navigation routes intersect such as the line connecting the island of Corsica to Marseille in southern France, or the high emitting cells in the North Sea near Scotland.

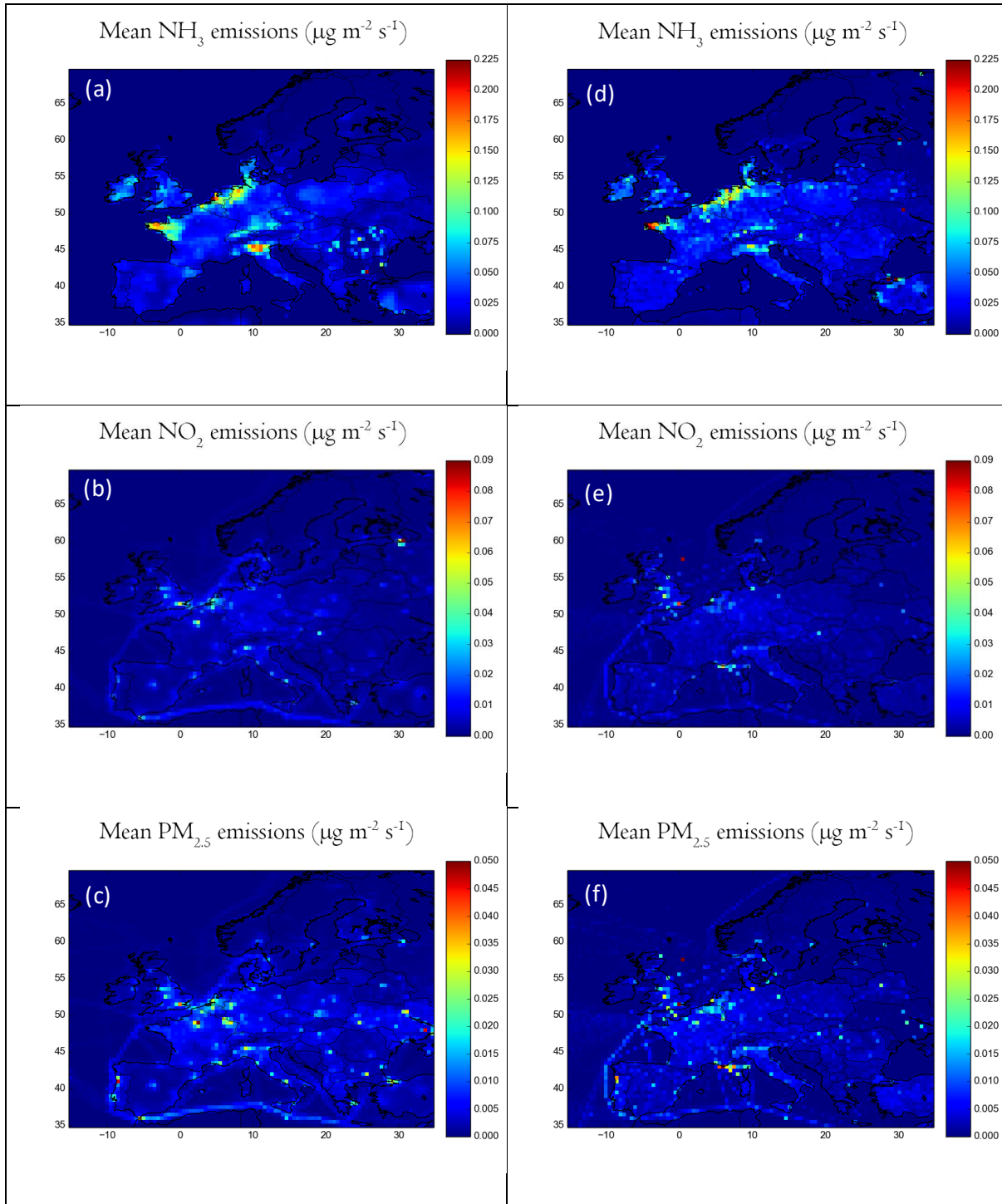


Fig. 2. Spatial distribution of mean emissions ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) for the simulation period over Europe at a $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ horizontal resolution for EMEP NO_2 (a), NH_3 (b) and $\text{PM}_{2.5}$ (c); EDGAR-HTAP NO_2 (d), NH_3 (e) and $\text{PM}_{2.5}$ (f).

Table 4. Lebanon annual emissions from EDGAR-HTAP and Waked et al. inventories.

Pollutant Inventory	CO (Gg)	NO_x (Gg)	SO_x (Gg)	NH₃ (Gg)	NMVOC (Gg)	PM₁₀ (Gg)	PM_{2.5} (Gg)
EDGAR-HTAP (2005)	192.5	68.8	184.5	14.1	65.6	5.0	4.4
Waked et al. (2012)	554.3	73.0	61.9	3.8	56.1	12.8	10.0

Over Lebanon

Over Lebanon, the emission inventory developed by Waked et al. (2012) has a horizontal resolution of 5 km x 5 km. Table 4 compares the totals for pollutant emissions from the EDGAR-HTAP inventory for the year 2005 and Waked et al. inventory for the year 2010. This comparison shows that EDGAR-HTAP overestimates the total emissions of NH₃ and SO_x emissions by a factor about 3, underestimates CO, PM₁₀ and PM_{2.5} by a factor between 2 and 3, while NO_x and NMVOC are well estimated. In addition to that, the calculated emissions have different spatial and temporal distributions. Figure 3 shows emission maps of NO_x, NH₃ and PM_{2.5} for Lebanon from both EDGAR-HTAP and Waked et al. inventory over Lebanon. In Waked et al. inventory, the maps show that the spatial distribution of NO_x emissions is more balanced over the domain, highlighting major road axes and highly emitting point sources. EDGAR-HTAP NO_x emissions from coastal roads along with the capital and its suburbs are spatially distributed similarly to Waked et al. inventory, although they are strongly underestimated. Furthermore, in EDGAR-HTAP, the highly emitting industrial sources are not well represented. Industrial areas such as Chekka (see point C in Figure 1), which is known for hosting major cement and fertilizer industries, in addition to a major highway and multiple quarries, or Jiyeh-Sibline area (see point J in Figure 1), which also hosts a cement factory along with a public power plant, are strongly under-estimated in EDGAR-HTAP compared to Waked et al. inventory. In fact, the emissions of NO_x and PM_{2.5} from Chekka and Jiyeh-Sibline account for most industrial emissions in Waked et al. inventory, but they are largely under-estimated in EDGAR-HTAP. A highly emitting industrial point emission in EDGAR-HTAP is located in the south eastern side of Beirut, which is not known as an industrial location in Waked et al. inventory. On top of uncertainties in the spatial allocation of industries and the under-estimation of road traffic, the relative part of industry and road traffic is represented differently

in EDGAR-HTAP and in Waked et al. inventory. In fact, Waked et al. inventory shows that 52% of the annual NO_x emissions over Lebanon originate from on-road transport, while this percentage is only 28% in EDGAR-HTAP. For $\text{PM}_{2.5}$, the spatial distribution of the Waked et al. inventory highlights the high emissions along the coast-line, the capital and inland emissions. Similar to NO_x , $\text{PM}_{2.5}$ emitted from industrial sources is not well represented in EDGAR-HTAP, and traffic emissions are under-estimated. As detailed in section 3.2, Waked and Afif (2012) applied the EMEP tier 3 method for traffic emissions in Beirut after conducting traffic counts, to characterize the volume and the composition of the traffic. In Beirut, they combined their manual traffic count with different automatic counting studies. Over Lebanon, they scaled Beirut emissions using statistics based on origin-destination trips which are the number of daily trips that occur between each origin zone and each destination zone. EDGAR-HTAP estimated traffic emissions using an approach based on the total fuel consumed for transportation combined with estimation of fleet composition and emission factors. The data is spatially allocated afterwards based on the road network and the population density. Many sources of uncertainties originate from the global datasets used in the estimations of key factors such as the quantity of fuel, the distribution between diesel and gasoline vehicles and more generally the fleet composition. For population dependent sectors, such as non-industrial activities and waste disposal sectors, another important difference between the inventories is the base year for which they were made due to the continuous increase in the population. Since EDGAR-HTAP was made for the year 2005, the underestimation observed in these sectors can be related to the population estimates, compared to Waked et al. inventory, which was made for the year 2010. The Centre for International Earth Science Information Network population estimates (CIESIN, 2005) used in EDGAR-HTAP for the year 2005 showed a total population of 3.77 million people for Lebanon, while Waked et al. estimated the total population to 4.28 million people for the year 2010; which indicates a relative increase of 13.5% in total population, thus explaining some of the differences. For NH_3 , EDGAR-HTAP has higher values than Waked et al. (2012), and a different spatial distribution. Figure 3-d shows that inland NH_3 emissions in EDGAR-HTAP are concentrated around Zahle (see point Z in Figure 1) and are much higher than other nearby regions of the Bekaa valley (3), which are also agricultural areas, as in the inventory of Waked et al. In other regions, such as South Lebanon, EDGAR-HTAP highlights important agricultural emissions from nearby countries that are included in the studied domain.

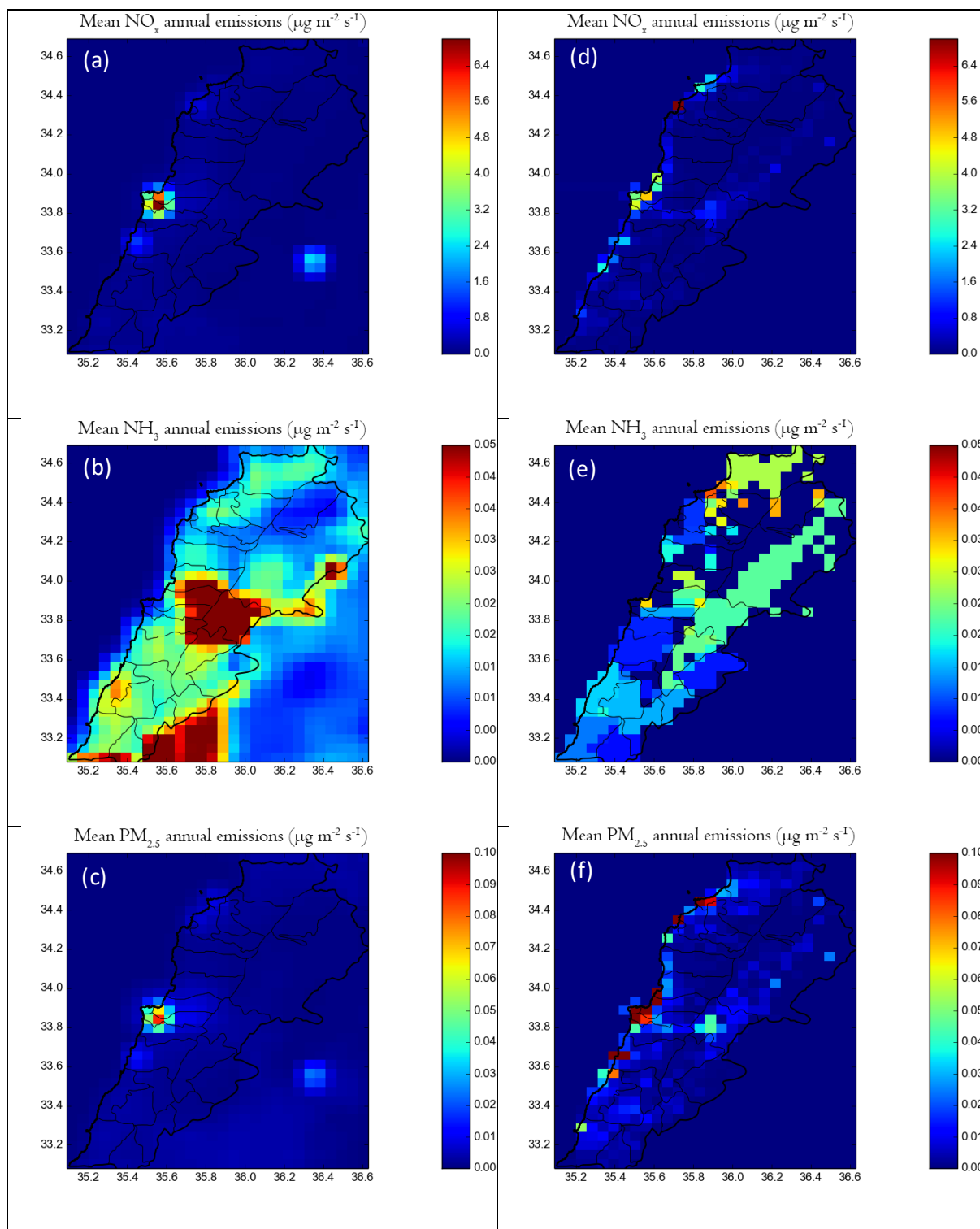


Fig. 3. Spatial distribution of annual mean emissions ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) over Lebanon at a $0.055^\circ \times 0.046^\circ$ horizontal resolution for EDGAR-HTAP NO_x (a), NH_3 (b) and $\text{PM}_{2.5}$ (c); Waked et al. NO_x (d), NH_3 (e) and $\text{PM}_{2.5}$ (f).

3.4. Impact of the emission dataset on concentrations

To assess the impact of the emission dataset on concentrations, and more particularly the impact of the emission modeling performed in the EDGAR-HTAP inventory, simulations are performed over both Europe and Lebanon. The simulations are compared to measurements and evaluated. The statistical indicators calculated are: the Mean Normalized Gross Bias (MNGB), the Mean Normalized Gross Error (MNGE), the Mean Fractional Error (MFE) and the Mean Fractional Bias (MFB). For O_3 , the MNGE and MNGB are calculated with a cut-off of $80 \mu g m^{-3}$. For hourly O_3 , Russell and Dennis (2000) suggested that the performance criterion is met when both $MNGB \leq \pm 15\%$ and $MNGE \leq 35\%$. For PM, Boylan and Russell (2006) suggested that the performance criterion is met when both $MFB \leq \pm 30\%$ and $MFE \leq 50\%$, and that the model performance goal is met when both $MFB \leq \pm 60\%$ and $MFE \leq 75\%$.

Over Western Europe

The modeling set-up is the same as detailed in section 2, except for the simulated domain and the emission inventories used. The domain covers the western part of Europe ($35^\circ N - 70^\circ N$; $15^\circ W - 35^\circ E$) with a resolution of $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. 9 vertical levels are considered from the ground to 12 km (40 m, 120 m, 300 m, 800 m, 1500 m, 2400 m, 3500 m, 6000 m, and 12000 m). The simulations are performed from 15 June 2009 to 31 July 2009. Two simulations are performed using the same input data except for anthropogenic emissions. The first simulation uses the EMEP gridded emission inventory, while the second uses the EDGAR-HTAP dataset.

To assess the performance of Polyphemus with the two emission inventories, the outputs from the simulations are compared to the observations of the Airbase network (Airbase, 2009). For hourly O_3 , the average simulated concentration with EDGAR-HTAP is slightly lower than the simulated concentration with EMEP, $87.7 \mu g m^{-3}$ and $95.1 \mu g m^{-3}$ respectively, thus closer to the mean observed value of $63.3 \mu g m^{-3}$. Both simulations verify the defined performance criterion. The simulation using EDGAR-HTAP has a MNGB and a MNGE of -3.2% and 14.8% respectively. The simulation using EMEP has a MNGB and a MNGE of 7.1% and 17.4% respectively.

For hourly $PM_{2.5}$, the simulation using EDGAR-HTAP leads to slightly higher concentrations than the simulation using EMEP, $12.0 \mu g m^{-3}$ and $11.7 \mu g m^{-3}$ respectively, thus

closer to the mean observed value of $12.8 \mu\text{g m}^{-3}$. Both simulations verify the defined performance criterion and goal, with a MFB and a MFE of 4.6% and 44.3% respectively for the simulation using EDGAR-HTAP, and a MFB of -1.4% and a MFE of 46.2% for the simulation using EMEP.

In summary, the simulation using EDGAR-HTAP leads to O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations that are slightly closer to observations than EMEP. However, both the EDGAR-HTAP and the EMEP simulations verify the performance criteria for both O_3 and $\text{PM}_{2.5}$. Improvement of the spatial allocation of emissions in EDGAR-HTAP leads to an improvement in the statistics of comparisons to observations.

Over Lebanon

Using the set-up detailed in section 2, two simulations are performed: one with the EDGAR-HTAP anthropogenic emission dataset, and the other one with the Waked et al. emission inventory for Lebanon. The simulations are performed for the period from 20 June 2011 to 20 July 2011, thus including the period where measurements are available (Waked et al., 2013).

The results from the simulations are compared to the available observations done during the summer of 2011, from July 2 to July 13, at a suburban site near Beirut: The Saint Joseph University - Faculty of Sciences campus (USJ site) in the region of Mansourieh (33.86 N, 35.56 E) distant by 6 km from the center of Beirut.

Table 5. Statistical performance evaluation over Lebanon of hourly O_3 and daily $\text{PM}_{2.5}$ for the simulations using EDGAR-HTAP and Waked et al. inventories.

Emission Inventory	O_3 hourly		$\text{PM}_{2.5}$ daily	
	EDGAR-HTAP	Waked et al.	EDGAR-HTAP	Waked et al.
Mean Observed ($\mu\text{g m}^{-3}$)	48.8	48.8	20.7	20.7
Mean Modeled ($\mu\text{g m}^{-3}$)	84.3	65.1	17.6	20.1
MNGB (%)	9	6		
MNGE (%)	21	27.1		
MFB (%)			-14	0
MFE (%)			28	21

Table 5 summarizes the statistics of the comparison for both simulations. For hourly O_3 , the defined performance criterion is verified for both the Waked et al. and the EDGAR-HTAP simulations. The Waked et al. simulation has a MNGB and a MNGE of 6% and 27.1% respectively. The EDGAR-HTAP simulation has a MNGB and a MNGE of 9% and 21% respectively. Both simulations over-estimate the measurements. The average modeled O_3 observed for the Waked et al. simulation is $65.1 \mu\text{g m}^{-3}$ and $84.3 \mu\text{g m}^{-3}$ in average for the EDGAR-HTAP simulation, against $48.8 \mu\text{g m}^{-3}$ for the measurements. For daily $PM_{2.5}$, both simulations also verify the defined performance criterion and goal. The Waked et al. simulation has a MFB of 0% and a MFE of 21%. The EDGAR-HTAP simulation has a MFB of -14% and a MFE of 28%. Both simulations tend to under-estimate the measurements. The simulated concentration using Waked et al. inventory is $20.1 \mu\text{g m}^{-3}$ at the observation site against $17.6 \mu\text{g m}^{-3}$ for the simulation using EDGAR-HTAP inventory, while the mean observed value is $20.7 \mu\text{g m}^{-3}$.

Although the simulations with either of the emission inventory compare well to the measurements at the USJ site near Beirut, there are large differences outside Beirut, especially along the coastal line, as shown in Figure 4. The spatial distribution of O_3 and $PM_{2.5}$ of figure 4 highlights the differences resulting from highly emitting industrial locations near Chekka, Jiyeh, Tripoli and Tyre, as well as the urban area of the capital - Beirut.

In summary, the results of this section show that the global emission inventory is well suited for domains, such as Europe, where regional emission inventories exist. In the case of modeling domains where no regional or national inventories exist, the estimation of national totals can be difficult, as well as the spatial allocation and sectors distribution. Accordingly, the evaluation of national totals without a good proxy dataset could be misleading. Looking at the statistics obtained with both emission inventories compared to the observations at a sub-urban location near Beirut, both inventories performed rather well despite the spatial allocation differences discussed earlier. However, large differences are observed on O_3 and $PM_{2.5}$ concentrations, especially along the coastal line and close to highly emitting industrial locations. Therefore, further work on emission inventories should focus on implanting national inventories that exist in global emission inventories, even though they are not reported to international organizations. For a better model performance assessment, further work should focus on acquiring measurements from more than one station in order to review the performance of the set-up over the whole country and different station types.

4. Sensitivity to boundary conditions

In this section, the simulations are performed over the two nested domains defined in Figure 1 and detailed in section 2. In the default simulation, the Middle East simulation is used as boundary conditions of the Lebanon domain. To assess the impact of boundary conditions over Lebanon, another set of simulations is performed using MOZART-4/GEOS-5 as boundary conditions for Lebanon domain, similarly to the simulations performed in Waked et al. (2013).

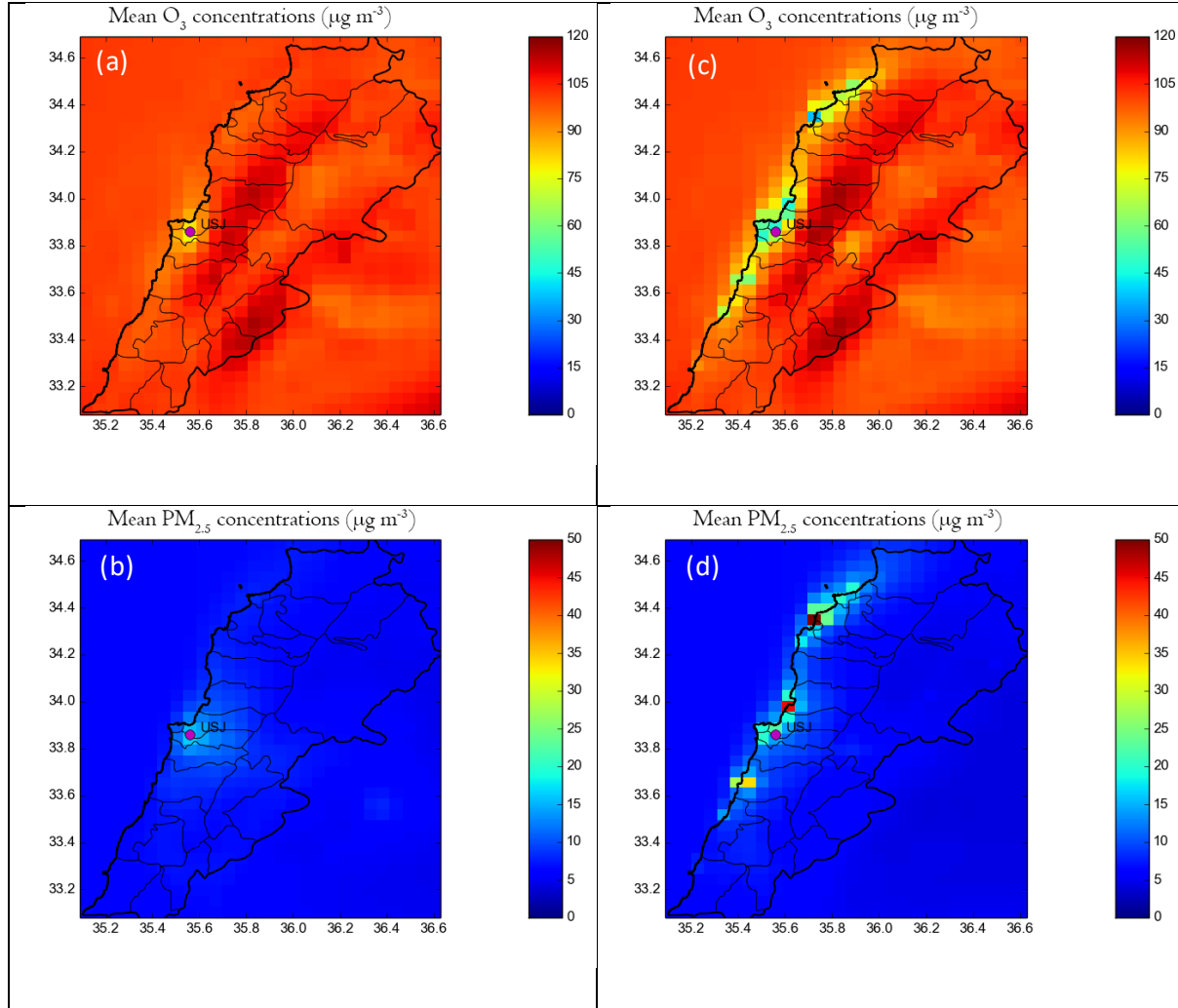


Fig. 4. Modeled average O_3 and $PM_{2.5}$ concentrations ($\mu g\ m^{-3}$) from using EDGAR-HTAP (a, b) and Waked et al. inventories (c, d) over Lebanon.

The results from the finest domain (Lebanon) are compared to the measurements performed at the USJ suburban site near Beirut during the summer of 2011, from July 2 to July 13. The simulation over Lebanon that uses boundary conditions from the Middle East simulation is referred to as Lebanon-Polyphemus, and the simulation over Lebanon that uses boundary conditions from MOZART-4/GEOS-5 is referred to as Lebanon-MOZART4. Table 6 summarizes the statistics of both simulations. For hourly O_3 , the results of Lebanon-

MOZART-4 are higher than those of Lebanon-Polyphemus with $154.8 \mu\text{g m}^{-3}$ and $65.1 \mu\text{g m}^{-3}$ respectively compared to an observed value of $48.8 \mu\text{g m}^{-3}$. The performance criterion is not satisfied for the Lebanon-MOZART-4 simulation with a MNGB of 117% and a MNGE of 122.3%. However, the performance criterion is satisfied using Lebanon-Polyphemus: the MNGB and MNGE are 6% and 27.1% respectively. Unlike O_3 , both simulations perform well for $\text{PM}_{2.5}$. The performance criterion is satisfied for the Lebanon-MOZART4 simulation, which estimates well the $\text{PM}_{2.5}$ concentrations, with a mean modeled concentration of $20.7 \mu\text{g m}^{-3}$ which is equal to the mean observed concentration of $20.7 \mu\text{g m}^{-3}$; the MFB and the MFE are 2% and 20%. The Lebanon-Polyphemus also performs well: the mean modeled concentration is $20.1 \mu\text{g m}^{-3}$; the MFB and the MFE are 0% and 21% respectively. The differences between O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations emphasizes that at the USJ site near Beirut, O_3 is strongly impacted by regional transport, whereas the formation of $\text{PM}_{2.5}$ is mostly local.

Table 6. Statistical performance evaluation over Lebanon for hourly O_3 and daily $\text{PM}_{2.5}$ for the simulations using MOZART-4/GEOS-5 and Polyphemus boundary conditions.

	O_3 hourly		$\text{PM}_{2.5}$ daily	
Boundary Conditions	MOZART-4	Polyphemus	MOZART-4	Polyphemus
Mean Observed ($\mu\text{g m}^{-3}$)	48.8	48.8	20.7	20.7
Mean Modeled ($\mu\text{g m}^{-3}$)	154.8	65.1	20.7	20.1
MNGB (%)	117	6		
MNGE (%)	122.3	27.1		
MFB (%)			2	0
MFE (%)			20	21

The results of this section highlight the importance of using a simulation over the Middle East as boundary conditions of the Lebanon simulation, rather than the concentrations simulated by a large-scale model for simulating O_3 concentrations. The reason could relate to the set-up of the global-scale model MOZART-4 that has a $1.9^\circ \times 2.5^\circ$ horizontal resolution, which is much coarser than our domain resolution over Lebanon ($0.055^\circ \times 0.055^\circ$). Another reason for discrepancies could be related to the emission inventory used. This is however less likely, because both ARCTAS, which is used in MOZART4 and EDGAR-HTAP, which is used in Polyphemus, are based on EDGAR emission inventory over the Middle East.

5. Conclusion

To improve air quality simulations over Lebanon, sensitivity simulations to the anthropogenic emissions datasets and to the boundary conditions used were performed. The sensitivity simulations allowed us to identify the “good practice” to correctly model ozone and particulate matter concentrations over Lebanon. Comparisons to measurements were performed at one observation site in Beirut suburb (USJ site).

Two nested simulations were defined to model concentrations at the USJ site: one over the Middle East and one over Lebanon. Because O_3 is strongly impacted by regional transport, using boundary concentrations of the Lebanon domain from a large-scale model led to a strong over-estimation of O_3 concentrations at USJ. However, O_3 was well modeled when the Middle East simulation was used as boundary conditions.

Anthropogenic emissions from a global-scale emission inventory were used over the Middle East. Over Lebanon, either a local emission inventory or the global-scale emission inventory was used. For O_3 and $PM_{2.5}$, the performance criteria for comparison to measurements at the USJ site for the simulations over Lebanon were verified when the global-scale emission inventory was used as well as when the local emission inventory was used. However, using the global-scale emission inventory EDGAR-HTAP led to high spatial differences in the modeled O_3 and $PM_{2.5}$ concentrations, compared to the local emission inventory. These differences between the global-scale emission inventory EDGAR-HTAP and local emission inventories were investigated. Over Europe, improvement of the spatial allocation of emissions in EDGAR-HTAP compared to a nation-based emission inventory (EMEP) leads to an improvement in the statistics of comparisons to observations. However, over regions where nation-based emission inventories are not available (or not used), as over Lebanon, the global-scale emission inventories are usually based on modeling only, leading to high uncertainties in national totals.

Over Lebanon, the differences between EDGAR-HTAP and the local emission inventory, in terms of national totals and spatial allocation, highlighted high uncertainties both in terms of spatial allocation and emission quantification. National total emissions of EDGAR-HTAP are higher than those of the local emission inventory for NH_3 and SO_x by a factor about 3, and lower for CO , PM_{10} and $PM_{2.5}$ by a factor between 2 and 3, while they are similar for NO_x and NMVOC. The differences found in the industrial and transport sectors for NO_x and $PM_{2.5}$ emissions highlighted high uncertainties on the activity data as well as the choice of the

emission factors used for power plants, cement factories, and on road emission sources. NH₃ differences highlighted furthermore the uncertainties in the spatial allocation of agricultural emissions in the global inventories.

Further work should focus on simulating more recent time periods, where common pollutants and meteorological fields are monitored continuously by the newly deployed national air quality monitoring network all over the country.

Acknowledgements:

Funding for this study was provided by Ecole des Ponts ParisTech, the Lebanese National Council for Scientific Research and the Saint Joseph University (Faculty of Sciences).

References:

- Aff, C., Chélala, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Jambert, C., Zaarour, R., Badaro Saliba, N., Perros, P., Rizk, T., 2008. SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Quality, Atmosphere & Health* 1, 167–178.
- Aff, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO₂ concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere & Health* 2, 57–67.
- Airbase, 2009. <http://acme.eionet.europa.eu/databases/airbase>, accessed in 2013.
- Boylan, J.W., Russell, A.G., 2006. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmospheric Environment* 40, 4946 – 4959.
- Bretherton, C.S., Park, S., 2009. A New Moist Turbulence Parameterization in the Community Atmosphere Model. *J. Climate* 22, 3422–3448.
- Center for International Earth Science Information Network - CIESIN - Columbia University, United Nations Food and Agriculture Programme - FAO, Centro Internacional de

- Agricultura Tropical - CIAT, 2005. Gridded Population of the World, Version 3 (GPWv3): Population Count Grid, Future Estimates.
- Couvidat, F., Debry, É., Sartelet, K., Seigneur, C., 2012. A hydrophilic/hydrophobic organic (H₂O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117.
- Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., Tombette, M., 2007. Technical Note: A new Size REsolved Aerosol Model (SIREAM). *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 1537–1547.
- EMEP, 2009. <http://www.emep.int>, accessed in 2013.
- 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.
- EU, 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- 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.
- Janssens-Maenhout, G., Dentener, F., van Aardenne, J., Monni, S., Pagliari, V., Orlandini, L., Klimont, Z., Kurokawa, J., Akimoto, H., Ohara, T., Wankmüller, R., Battye, B., Grano, D., Zuber, A., Keating, T., 2012. EDGAR-HTAP: a harmonized gridded air pollution emission dataset based on national inventories (No. EUR 25229 EN). European Commission Joint Research Centre.
- Kousoulidou, M., Ntziachristos, L., Mellios, G., Samaras, Z., 2008. Road-transport emission projections to 2020 in European urban environments. *Atmospheric Environment* 42, 7465 – 7475.

- Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, É., Korsakissok, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., Foudhil, H., 2007. Technical Note: The air quality modeling system Polyphemus. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5479–5487.
- MoE, 1996. Decision 52/1 of the Lebanese Ministry of Environment on Ambient Air, Water and Soil Pollution Standards.
- MOE/UNDP/GEF, 2015. Greenhouse gas inventory and mitigation actions of the transport sector. Beirut, Lebanon.
- NCAR, 2013. <http://www.acom.ucar.edu/gctm/mozart/subset.shtml>, accessed in 2013.
- Nenes, A., Pandis, S., Pilinis, C., 1998. ISORROPIA: A New Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols. *Aquatic Geochemistry* 4, 123–152.
- Russell, A., Dennis, R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmospheric Environment* 34, 2283 – 2324.
- Sartelet, K.N., Debry, E., Fahey, K., Roustan, Y., Tombette, M., Sportisse, B., 2007. Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system: Part I—Model-to-data comparison for 2001. *Atmospheric Environment* 41, 6116 – 6131.
- Skamarock, W., 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 (No. NCAR/TN-475+STR). Mesoscale and Microscale Meteorology Division.
- Streets, D.G., Bond, T.C., Carmichael, G.R., Fernandes, S.D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S.M., Tsai, N.Y., Wang, M.Q., Woo, J.-H., Yarber, K.F., 2003. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108.
- Waked, A., Afif, C., 2012. Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region. *Atmospheric Environment* 61, 446 – 452.

- Waked, A., Afif, C., Formenti, P., Chevaillier, S., El-Haddad, I., Doussin, J.-F., Borbon, A., Seigneur, C., 2014. Characterization of organic tracer compounds in PM_{2.5} at a semi-urban site in Beirut, Lebanon. *Atmospheric Research* 143, 85 – 94.
- Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* 50, 88 – 96.
- Waked, A., Seigneur, C., Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Afif, C., Borbon, A., Formenti, P., Sauvage, S., 2013. Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5873–5886.
- WHO, 2006. Air Quality Guidelines, Global Update 2005. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 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.
- Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M., Whitten, G.Z., 2005. Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05. Final Report to the US EPA (No. RT-04-00675).

Chapitre 3

Modélisation annuelle de la qualité de l'air au Liban avec le système WRF/Polyphemus

Résumé

En 2013, le premier réseau de mesures et de contrôle de la qualité de l'air a été mis en marche avec cinq stations réparties sur l'ensemble du territoire libanais. Ce réseau qui est en voie d'expansion a permis la collecte des premières observations sur une année complète des polluants les plus couramment étudiés dont le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone (O₃), le dioxyde de soufre (SO₂) et les particules en suspension (PM₁₀ et PM_{2.5}). Suite à l'obtention de ces nouvelles données, et aux travaux effectués avec le système de modélisation WRF/Polyphemus pour modéliser une partie de l'été 2011 (voir chapitre précédent), une première modélisation de longue durée (annuelle) a été possible pour évaluer les performances du système de modélisation WRF/Polyphemus et mieux comprendre la situation sur l'ensemble du pays. Durant l'année 2013, nous avons également effectué des prélèvements de PM_{2.5} simultanément sur deux sites durant une campagne de six mois. Ces prélèvements ont ensuite été analysés pour mesurer les concentrations de carbone élémentaire (EC) et de carbone organique (OC) et compléter ainsi les données du réseau national.

Dans cet exercice de modélisation, 3 domaines imbriqués ont été utilisés : Un premier domaine couvrant l'est du bassin Méditerranéen avec une résolution horizontale de 0.25° x 0.25°, un deuxième domaine pour le Liban avec une résolution de 0.055° x 0.055° à l'horizontale, et un troisième domaine pour Beyrouth avec une résolution horizontale de 0.009° x 0.009°. Pour la simulation de qualité de l'air avec Polyphemus, la configuration utilisée consiste en 9 niveaux verticaux, de 0 à 12 km d'altitude. Pour les champs météorologiques, les données ECMWF ont été utilisées pour le plus grand domaine, alors que le modèle météorologique « Advanced Weather Research and Forecast » (WRF-ARW) (Skamarock et al., 2008) a été utilisé pour simuler les champs météorologiques sur les deux autres domaines, avec 56 niveaux verticaux. Pour la modélisation de la qualité de l'air, les émissions biogéniques ont été générées par le modèle MEGAN (Guenther et al., 2006) tandis que les émissions

anthropiques ont été générées à l'aide de l'inventaire global EDGAR-HTAP (Janssens-Maenhout et al., 2012) de l'année 2005 pour le plus grand domaine et l'inventaire national de Waked et al. (2012) de l'année 2010 pour les deux autres domaines. Les conditions aux limites ainsi que les conditions initiales requises à l'entrée du plus grand domaine ont été extraites à partir des données du modèle global MOZART-4 (NCAR, 2013). L'occupation des sols a été extraite des données USGS (USGS, 2000). En ce qui concerne les choix de schéma chimique dans le modèle de qualité de l'air de Polyphemus, nous avons utilisé le schéma chimique gazeux CB05 (Yarwood et al., 2005), ISORROPIA pour modéliser la thermodynamique des composés inorganiques (Nenes et al., 1998), et SOAP pour la modélisation de la thermodynamique des composés organiques (Couvidat and Sartelet, 2015).

Pour évaluer la modélisation météorologique, nous avons comparé les résultats de WRF pour le Liban et Beyrouth aux observations acquises par le réseau national de la qualité de l'air combinées à celles acquises par le réseau national de la météorologie. En somme, la performance du modèle météorologique est satisfaisante en comparaison aux quatre sites d'observation. Pour la pression atmosphérique au sol, les résultats de la modélisation sont en forte corrélation aux observations avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.9 bien qu'une légère sous-estimation est présente au niveau du domaine du Liban (cette sous-estimation est réduite à 1 hPa au niveau du domaine de Beyrouth). Pour la température de surface, le modèle reproduit bien les profils journaliers moyens de température et la corrélation moyenne est de 0.93 pour les quatre stations du Liban. Pour l'humidité relative, la performance du modèle est satisfaisante et comparable à d'autres études. La comparaison aux observations montre que la majorité des rapports simulation/observation se trouvent aux alentours de l'unité, mais peuvent varier entre 0.5 et 2. Enfin, en ce qui concerne la modélisation des composantes du vent, le modèle reste fiable mais n'est pas capable de bien reproduire les composantes du vent. En effet, de hautes RMSE sont obtenues pour la direction du vent : le modèle est capable de reproduire la direction favorite de chaque site mais avec une fréquence plus faible que celle observée. Pour la vitesse une corrélation moyenne de 0.38 est obtenue. Une analyse plus précise des résultats a montré que la performance du modèle se dégrade énormément durant l'hiver ($r_{\text{hiver}} = 0.36$, $r_{\text{été}} = 0.74$). Cependant, la performance du modèle reste satisfaisante surtout en comparaison aux résultats d'autres études.

Au niveau de la modélisation de la qualité de l'air, les résultats sont satisfaisants et respectent les critères de performance retrouvés dans la littérature (pour l'O₃ : $MNB \leq \pm 15$ et

$MNE \leq 35 \%$ (Russell and Dennis, 2000); pour les $PM_{2.5}$: $MFB \leq \pm 30\%$ et $MFE \leq 50\%$ (Boylan and Russell, 2006)).

En ce qui concerne le CO, la concentration moyenne modélisée est supérieure à la valeur moyenne observée mais avec des profils temporels similaires et avec une bonne reproduction des deux pics journaliers du CO causés par le trafic routier. On note que le modèle ne présente pas une tendance générale dans la modélisation du CO, le modèle surestime les concentrations pour certains sites et les sous-estime pour d'autres. Ce comportement est principalement lié à la résolution horizontale du modèle surtout en milieu urbain au niveau de Beyrouth et aux émissions à l'entrée du modèle qui datent de l'année 2010, juste avant que le Liban subisse un changement démographique important en raison du déplacement des réfugiés syriens par la guerre.

Pour le NO_2 , le modèle sous-estime les concentrations pour l'ensemble des stations. Ce résultat est principalement lié aux émissions à l'entrée du modèle qui ne prennent pas en compte les changements démographiques récents à l'origine d'une augmentation des émissions du NO_2 estimée à environ 20% entre 2011 et 2014, d'après des études récentes (Lelieveld et al., 2015; MoE/EU/UNDP, 2014).

En ce qui est de l' O_3 , les résultats en sortie de Polyphemus reproduisent bien les observations avec des statistiques qui respectent les critères de performances de la littérature (Russell and Dennis, 2000). De plus, en étudiant l'évolution saisonnière des statistiques, on note une meilleure performance du modèle durant l'été. Cette observation démontre la capacité du modèle à reproduire mieux les épisodes à fortes concentrations d' O_3 résultant d'une importante activité photochimique. Ceci est en accord avec d'autres études effectuées avec différents modèles de qualité de l'air.

Pour le SO_2 , une surestimation est observée pour les deux stations. Or, les émissions principales du SO_2 au Liban étant des sources ponctuelles (l'activité industrielle et la production d'énergie (Waked et al., 2012)), la majeure partie des surestimations résulte donc probablement d'incertitudes au niveau des émissions, mais aussi de l'impact des erreurs dans la modélisation du vent sur la dispersion.

Enfin, en ce qui concerne les PM, une surestimation globale est observée bien que le modèle respecte les critères de qualité de Boylan and Russell (2006). Après analyse de la composition des PM, on trouve qu'une grande partie des PM provient du plus grand domaine,

ce qui suscite la nécessité d'un inventaire régional adaptable aux travaux sur la région pour remplacer les inventaires globaux aux grandes incertitudes. De plus, l'analyse des composantes organique des $PM_{2.5}$ ($OC_{2.5}$) montre une sous-estimation d'un facteur 2 au niveau de Beyrouth. Ceci s'explique par la sous-estimation de la matière organique dans les inventaires d'émissions globaux et nationaux.

En conclusion, les résultats obtenus à partir de ce premier travail de modélisation annuel pour le Liban semble promettant. En utilisant l'inventaire d'émission établi par Waked et al. (2011), le modèle respecte les critères de qualité retrouvés dans la littérature pour l' O_3 et les PM, et représente d'une manière satisfaisante les autres polluants. Des travaux ultérieurs sont nécessaire pour améliorer la qualité des résultats, dont : 1) La révision des incertitudes de l'inventaire national et la mise à jour des émissions en fonction des changements démographiques récents ; 2) la mise en place d'un inventaire régional est souhaitable pour réduire l'incertitude sur les émissions que présentent les inventaires globaux ; 3) les simulations météorologiques nécessitent une optimisation et peut-être l'introduction de modèles d'assimilation de données (comme WRF-CFDDA) afin de réduire l'erreur dans la modélisation surtout en ce qui concerne la direction du vent.

Ce chapitre est constitué de l'article : Abdallah C., Afif C., El Masri N., Öztürk F., Keleş M., Sartelet K., 2016. An annual assessment of air quality modeling over Lebanon using WRF/Polyphemus.

An annual assessment of air quality modeling over Lebanon using WRF/Polyphemus

Abdallah C.*^{1,2}, Afif C.², El Masri N.³, Öztürk F.⁴, Keleş M.⁴, Sartelet K.¹

¹ Cerea, Joint laboratory école des Ponts ParisTech / EDF R&D, Université Paris-Est, Marne-la-Vallée, France.

² Emissions, Measurements, and Modeling of the Atmosphere (EMMA) Laboratory, Unité Environnement, Génomique Fonctionnelle et Études Mathématiques, Centre d'Analyses et de Recherche, Faculty of Sciences, Saint Joseph University, Beirut, Lebanon.

³ United Nations Development Programme/Ministry of Environment, Lebanon.

⁴ Environmental Engineering Department, Abant İzzet Baysal University (AIBU), Golkoy Campus, 14030, Bolu, Turkey.

*Corresponding author: Charbel.abdallah@enpc.fr, Charbel.abdallah@net.usj.edu.lb

1. Introduction

Across the globe, the degraded outdoor air quality has been a major problem in developing and developed countries alike, causing 3.7 million premature deaths worldwide per year in 2012 (WHO, 2014). Since then, worldwide awareness of the dangers of the situation has been increasing significantly and stricter legislations were put in place, along with more elaborate emission reduction strategies (EU, 1998, 2002, 2007, WHO, 2005, 2006). The most common pollutants to exceed the regulations in many regions of the world and contribute to serious health risks are ozone (O₃) and particles, especially the fine particulate matter (PM_{2.5}). The former is a greenhouse gas characterized by a high oxidative potential and is thus capable of causing inflammations in the respiratory system. The latter can penetrate deep into the respiratory system due to its small size, thus reaching the blood through the alveoli. Increased mortality risks from PM_{2.5} intoxications are observed in newborns and the elderly (Kampa and Castanas, 2008; Anderson et al., 2012; WHO, 2013; Kim et al., 2015). To assess the population exposure to pollution in different regions, a continuous tracking of ambient concentrations for the most common pollutants is needed. Currently, such information can be provided by ground-based measurements such as Air Quality Monitoring Networks (AQMN), satellite-based measurements and air quality modeling. In most developing and non-developed countries, observational data is not always available, as AQMN can be very costly and thus nonexistent. Consequently, air quality modeling is an important tool to provide a better understanding of the situation. However, it remains a challenging task due to: (1) the absence of emission data in many developing and non-developed countries where emission control strategies are almost inexistent and air quality related legislations are not enforced, (2) the complexity of the atmospheric processes, (3) the wide variety of species that influence pollutants such as O₃ and PM_{2.5}.

During the past few years, Lebanon, an eastern Mediterranean country characterized by dense urban cities with no public transport infrastructure and poor air quality management, witnessed increasingly severe pollution events. These air pollution episodes are mainly related to the high local anthropogenic emissions in the absence of law enforcement policies, as well as the favorable climatic conditions of the region. In fact, the results from different studies investigating air quality over the region of the Mediterranean basin highlighted the region to be one of the air pollution hotspots (Kanakidou et al., 2011; Zanis et al., 2014). It is characterized by high ozone levels during summer due to the cloud-free conditions, high solar radiation intensity and the fact that this particular region is at the crossroads of polluted air masses from Europe, Africa and Asia (Kanakidou et al., 2011; Lelieveld et al., 2002; Zerefos et al., 2002). Another major pollutant of the region is Particulate Matter (PM), which results from the activities related to industrial and transport sectors in urban areas. As a result, countries of the eastern Mediterranean basin and the Arabian Peninsula, including Lebanon, are now spending more resources to investigate the air quality in urban areas and emission profiles for a better understanding of the air quality in the region and the major contributors to pollutant emissions and formation (Abdallah et al., 2016; Beegum et al., 2016; Bossioli et al., 2016; Kalenderski et al., 2013; Kanakidou et al., 2011; Kostopoulou et al., 2014; Salameh et al., 2016, 2015, Waked et al., 2015, 2014; Zanis et al., 2014). Prior to 2012, air quality related data was nonexistent on a national scale; therefore, most of these studies focused mainly on Beirut (the capital), its suburbs and some hotspots where industrial activities happen to be at close proximity to residential areas. Waked et al. (2012) put together the first anthropogenic emission inventory for Lebanon and its capital Beirut. This inventory was used afterwards in air quality modeling studies using the Advanced Research Weather Research and Forecasting (WRF-ARW) meteorological model and Polair3d/Polyphemus Chemical Transport Model (CTM) (Abdallah et al., 2016; Waked et al., 2015, 2013). In the absence of observations on a national scale, the results from these applications were compared to a single observation site in the outskirts of Beirut during a two-week summer measurement campaign (Waked et al., 2013). On a local scale, the results from these studies proved to be satisfactory and showed a good representativeness of the observations. However, no conclusions could be drawn on a national scale and the model set-up presented could not be evaluated for future forecasting applications. In late 2013, a national air quality monitoring program was developed and a first phase of a nation-wide Air Quality Monitoring Network (AQMN) was deployed by the Ministry of Environment at five different locations across the country. This AQMN is fully operational

since then, thus providing continuous data from five different locations simultaneously. The present paper is the first to use the AQMN data for assessing air quality modeling. It provides a quantitative performance assessment and a better understanding of the potential shortcomings of the WRF-Polyphemus modeling system used to simulate air quality over Lebanon for the most common gas pollutants (CO , NO_2 , O_3 , SO_2) as well as for the particulate species (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, $\text{EC}_{2.5}$, $\text{OC}_{2.5}$). Hence, this study could provide the means for future forecasting experiments.

This paper is organized as follows: in section 2, we present the observation data and describe the WRF-Polyphemus model set-up used along with the statistical parameters and performance goals. Section 3 describes the results from the yearly simulation. Comparisons are made to observational data for meteorological parameters and pollutant concentrations.

2. Methodology

2.1. Observational data

The MoE operated national air quality monitoring network deployed in late 2013 consists of five sites, each of them representing a different region of the country. Figure 1 shows the simulation domains used in this study and the location of the observation sites. The AQMN consists of two urban stations in Beirut, one at the Beirut Pine Forest ($33^\circ 52' 16.77''$ N, $35^\circ 30' 36.21''$ E), the largest green park at the heart of the capital; the other at the Lebanese University campus in Hadath ($33^\circ 49' 42.88''$ N, $35^\circ 31' 19.21''$ E). Other stations consist of an urban station in Zahle ($33^\circ 51' 4.00''$ N, $35^\circ 53' 46.01''$ E), Sidon ($33^\circ 34' 52.42''$ N, $35^\circ 23' 22.55''$ E), and a suburban station in Baalbek ($33^\circ 59' 53.32''$ N, $36^\circ 12' 16.96''$ E). While not all stations of the air quality network include the same set of analyzers, each pollutant or each meteorological parameter is always measured with the same type of analyzers at all the stations where it is measured. Table 1 summarizes the different pollutants measured within the different stations of the network. Table 2 summarizes the measurement equipment used for the different pollutants.

Table 1. Summary table of the measured parameters per station.

Station		Pollutants	Air quality data origin	Meteorological fields	Meteorological data origin
Baalbak		CO, NO ₂ , O ₃ , PM ₁₀ , PM _{2.5}	MoE AQMN	-	-
Beirut Club	Golf	-	-	P, RH, T, WD, WS	National Weather Monitoring Network (NWMN)
Beirut Forest	Pine	NO ₂ , O ₃ , PM ₁₀ , PM _{2.5} , EC _{2.5} , OC _{2.5}	MoE AQMN and USJ	-	-
Hadath		CO, SO ₂ , PM ₁₀ , PM _{2.5}	MoE AQMN	RH, T, WD, WS	MoE AQMN
Sidon		CO, NO ₂ , SO ₂ , PM ₁₀ , PM _{2.5}	MoE AQMN	-	-
Tripoli		-	-	P, RH, T, WD, WS	NWMN
USJ Mansourieh	-	EC _{2.5} , OC _{2.5}	USJ	-	-
Zahle		NO ₂ , SO ₂ , PM ₁₀ , PM _{2.5}	MoE AQMN	RH, T, WD, WS	MoE AQMN and NWMN

In addition to that, a long-term monitoring campaign was conducted simultaneously at both an urban location within the capital, the Beirut Pine Forest (33° 52' 16.77" N, 35° 30' 36.21" E), and a suburban location outside the capital, the Saint Joseph University campus in Mansourieh (33° 51' 57.39" N, 35° 33' 48.70" E) from April 29 till October 10, 2014. PM_{2.5} were collected on Pallflex quartz fiber filter on a 24h basis (starting at 7:00 am) using a high-volume sampler operating at a flow rate of 30 m³ h⁻¹. The total number of filters collected at each site was around 100. The filters were conditioned prior to sampling at 550°C for 4 hours to reduce potential organic contaminations. Samples were stored at -18°C in aluminum foil, sealed in polyethylene bags until analysis. For the aerosol gravimetric analysis, conditioning was done for 24 hours under controlled temperature (20°C -22°C) and humidity (45 % - 50%) prior to weighing both before and after sampling. The PM_{2.5} filters were analyzed afterwards for OC and EC using a thermal-optical transmission instrument (SUNSET Laboratory, OR, USA) (Birch and Cary, 1996) following the NIOSH 870 (National Institute of Safety and

Health) protocol. Details about the OC/EC analysis could be found in elsewhere (Öztürk and Keleş, 2016).

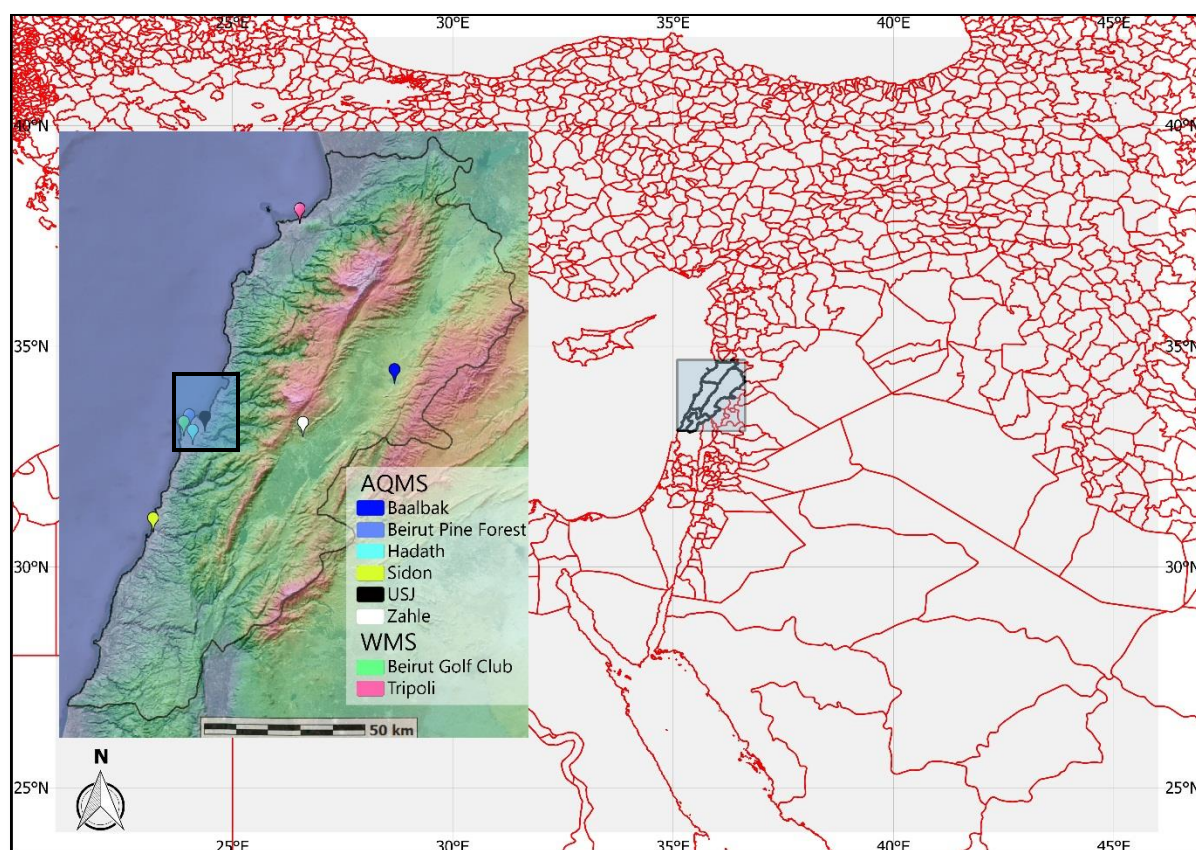


Fig. 1. The modeled domains of this study.

Table 2. Summary table of the analyzers used to measure the different air pollutants.

Pollutant	Analyzers
CO	Environnement SA. CO12M (MoE AQMN)
NO ₂	Environnement SA. AC32M (MoE AQMN)
O ₃	Environnement SA. O342M (MoE AQMN)
SO ₂	Environnement SA. AF22M (MoE AQMN)
PM ₁₀	Environnement SA. PM162M (MoE AQMN)
PM _{2.5}	Environnement SA. MP101M (MoE AQMN) High volume sampler Gravimetry (USJ)
EC _{2.5}	SUNSET LAB thermal-optical analyzer, NIOSH 870 (AIBU)-
OC _{2.5}	SUNSET LAB thermal-optical analyzer, NIOSH 870 (AIBU)-

2.2. Model set-up

For this study, a similar set-up to the one from Abdallah et al. (2016) is used. Three nested domains are defined, one regional domain over the Middle East and Northern Africa (MENA), one national domain over Lebanon and one city-scale domain over Beirut. The domain over the MENA region covers the area from 21°E to 46°E and from 24°N to 41.5°N with a horizontal resolution of 0.25° x 0.25°. The domain over Lebanon covers the area from 35.1175°E to 36.6575°E and from 33.103°N to 34.71°N with a horizontal resolution of 0.055° x 0.055°. The domain over Beirut covers the area from 35.44°E to 35.71°E and from 33.68°N to 34.04°N with a horizontal resolution of 0.009° x 0.009°. All three domains have 9 vertical levels from the ground to 12 km height for air-quality simulations. The MOZART-4/GEOS-5 outputs are used over the MENA domain for initial and boundary conditions. These data are the results from the global-scale model MOZART-4 driven by the NASA GMAO GEOS-5 model for meteorology, David Streets' inventory ARCTAS for anthropogenic emissions (Streets et al., 2003) and the Fire Inventory from NCAR (FINN-v1) for biogenic emissions. MOZART-4/GEOS-5 data are provided with a 1.9° x 2.5° horizontal resolution and 56 vertical levels (NCAR, 2013). Meteorological fields are extracted from ECMWF. Anthropogenic emissions are calculated from the global emission inventory EDGAR-HTAP v1, which is compiled for the year 2005 (Janssens-Maenhout et al., 2012). Biogenic emissions are calculated using Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN), which is designed for global and regional emission modeling (Guenther et al., 2006). Land use data is extracted from the United States Geological Survey map (USGS). Similarly, the Lebanon and Beirut domains use the same land use and biogenic emissions data source. Boundary and initial conditions are extracted from the output concentrations of the MENA simulation. Meteorological fields are modeled with WRF-ARW (Skamarock et al., 2008) driven by the input data from the National Centers for Environmental Prediction (NCEP) reanalysis meteorology datasets. The studied domains were modelled with 27 vertical levels and a horizontal resolution of 0.27°, 0.09° and 0.03° over the MENA, Lebanon and Beirut domains respectively. The meteorological simulation uses the University of Washington Moist Turbulence scheme (Bretherton and Park, 2009) for Planetary Boundary Layer (PBL) and is set to restart every seven days. It is noted that no Urban Canopy Model (UCM) during this study over Beirut because of the dependency of this model on geometric and thermal parameters that lack in the case of Beirut and other urban areas of the country. For

anthropogenic emissions, the nested domains use the inventory of Waked et al. for the year 2010 which has a native resolution of 5 km x 5 km over Lebanon and 1 km x 1 km over Beirut (Waked et al., 2012). Although mineral dust emissions are not directly taken into account inside the MENA simulation domain, they are indirectly present via MENA domain boundary conditions, and they may well be over-estimated as discussed in further sections. Since the emission inventory does not take into account intermediate and semi volatile organic compounds (SVOC), the latter were estimated by applying a SVOC/EI-POA (Emission Primary Organic Aerosols) ratio of 5 as suggested in previous studies (Couvidat et al., 2012; Waked et al., 2013). Air quality is modeled using Polyphemus (Mallet et al., 2007), with ISORROPIA to model inorganic aerosol thermodynamics (Nenes et al., 1998), the Carbon Bond mechanism (CB05) for gas-phase chemistry (CB05 lumps organic species based on their types of carbon bonds, Yarwood et al., 2005), and the Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP) (Couvidat and Sartelet, 2015) which is based on the previous H₂O model that was used in previous studies over Lebanon (Abdallah et al., 2016; Waked et al., 2013). SOAP uses the molecular surrogate approach and partitions organic compounds between the gas and particle phases depending on the compounds affinity with water (hydrophilic/hydrophobic).

A spin-up time is added at the beginning of each Polyphemus simulation, thirty days for the MENA domain, 20 days for the Lebanon domain, and 10 days for the Beirut domain.

2.3. Statistical Indicators

For this study, the results from both the meteorological and air quality models are compared to the observations from the AQMN. To evaluate how well these models perform over the Lebanon and Beirut simulation domains, five of the commonly used statistical indicators are selected. The list of statistical indicators includes the correlation coefficient (r), the root-mean-square error (RMSE), the mean bias, the mean fractional bias and error (MFB and MFE), and the mean normalized gross bias and error (MNB and MNE). Furthermore, the performance criteria are evaluated for hourly O₃ and particulate matter based on the findings Russell and Dennis (2000) and Boylan and Russell (2006) respectively. For O₃, Russell and Dennis (2000) state that the model performance criterion is met if $MNB \leq \pm 15\%$ and $MNE \leq 35\%$. According to the recommendations of the US-EPA a cut-off value of 80 $\mu\text{g. m}^{-3}$ is applied to the ozone statistics (U.S. EPA, 1991). For PM, Boylan and Russell (2006) suggested that the

performance criterion is met if both $MFB \leq \pm 30\%$ and $MFE \leq 50\%$, and that the model performance goal is met if both $MFB \leq \pm 60\%$ and $MFE \leq 75\%$. These indicators are defined in Table 3.

Table 3. Definition of the statistical indicators (c_i : modeled values, o_i : observed values, $\bar{c}$: modeled average, $\bar{o}$: observed average, n : number of data).

Indicators	Definition
Root-Mean-Square Error (RMSE)	$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - o_i)^2}$
Correlation coefficient (r)	$\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})(o_i - \bar{o})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})^2}}$
Mean Bias	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - o_i)$
Mean fractional bias (MFB) and mean fractional error (MFE)	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i - o_i}{(c_i + o_i)/2} \quad \text{and} \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ c_i - o_i }{(c_i + o_i)/2}$
Mean normalized bias (MNB) and mean normalized error (MNE)	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i - o_i}{o_i} \quad \text{and} \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ c_i - o_i }{o_i}$

3. Results and discussion

3.1. Meteorology

For the evaluation of the meteorological model, we compared the WRF-ARW output results for the year 2014 as used in Polyphemus with a 3-h resolution of the ground observations provided by two of the AQMN stations (Beirut-Hadath and Zahle) along with two private stations (Beirut and Tripoli). The observed variables are: (1) the atmospheric pressure (hPa), (2) the surface temperature ($^{\circ}\text{C}$), (3) the relative humidity (%), (4) 10 m wind speed (m s^{-1}), and (5) 10 m wind direction ($^{\circ}$). Currently, no boundary layer height nor vertical measurements are performed in the country, therefore this study evaluates the performance of the WRF-ARW

simulation at the ground level only. The statistical performance evaluation of the different meteorological variables for the WRF simulations over Lebanon and Beirut are summarized in Table 4. The simulation over Beirut leads to lower RMSE than the simulation over Lebanon.

Figure 2 shows scatter plots for the pressure, the temperature and the relative humidity from the Lebanon domain simulation. For the atmospheric pressure (P), it is noted that the model reproduces well the global trend yet underestimates the values. In this case, the correlation is as high as 0.98 and 0.86 at the Beirut Golf and the Tripoli stations respectively, while the respective RMSE are 12 hPa and 37 hPa. The results obtained from the Beirut domain simulation tend to be better than those from the Lebanon domain simulation at the Beirut-Golf station. The results show a correlation $r = 0.98$ with a 1 hPa RMSE. For surface temperature, the model achieves a global $r = 0.93$ and a RMSE of 2.44°C , resulting in a narrow scatter across the equality line. While most stations have a correlation coefficient over 0.9, the performance of the model is reduced for surface temperature at the Beirut golf club station. The model underpredicts the temperature (Temp) with the lowest correlation of 0.89. A similar performance is found over the Beirut domain as shown in the results, the model achieves a $r = 0.90$ in the case of surface temperature, with a 2.37°C RMSE for the two stations included within it, with a correlation of 0.85 only for the Beirut-Golf station. Hence, further investigation is needed to identify the possible origin of these results, whether they originate from the model or the observations (system calibration, sensors maintenance, ...). Furthermore, the model reproduces well the daily temperature profiles as shown in figure 3. A mean peak is observed around 10 AM UTC, 12 PM local time, and coincides with the observed peak. For relative humidity (RH), the global correlation is 0.58 and 0.65 respectively for both the Lebanon and the Beirut domain simulations. The RMSE in this case varies between 14% and 15%. For wind direction (WD) and wind speed (WS), the results are satisfactory at all the stations as the model achieves an overall correlation of $r = 0.48$ with a RMSE of 83.34° for wind direction, and $r = 0.49$ with 2.65 m s^{-1} for wind speed. A detailed view of the results suggest that the model is able to reproduce the dominant wind direction for all stations yet it reproduces to a lower extent the exact direction frequency resulting in the high RMSE from the secondary directions.

Moreover, the seasonal variations of meteorological fields simulated in WRF during winter and summer are compared by studying the statistical differences between two time periods: a two-month time period from the beginning of January until the end of February for

winter, and a time period from the beginning of July until the end of August for summer. The results from this comparison show a better performance of WRF in Summer as the model better reproduces wind components. The results for wind direction for winter show that $r = 0.36$ and $RMSE = 91.6^\circ$, while for summer $r = 0.53$ and $RMSE = 56^\circ$. As for wind speed, the respective correlation and RMSE are 0.36 and 2.94 m s^{-1} for winter, 0.74 and 2.2 m s^{-1} for summer.

Table 4. Annual evaluation of the WRF-ARW outputs over both Lebanon (LB) and Beirut (BEY) as used in Polyphemus (with a 3-hour resolution).

Parameter	P (hPa)		Temp. ($^\circ$)		RH (%)		WD ($^\circ$)		WS (m s^{-1})	
Domain	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY
Number of stations	2	1	4	2	4	2	4	2	4	2
Mean Observed	1012	1011	19.3	21.34	62.26	64.7	174.6	174	2.2	2.17
Mean Modeled	986.9	1011	18.5	21.23	65.78	69.75	193.6	185.4	4.03	3.71
RMSE	25.2	1	2.44	2.37	15.38	14.80	83.34	75.9	2.65	2.5
Correlation coefficient (r)	0.92	0.98	0.93	0.9	0.58	0.65	0.48	0.54	0.49	0.38

In general, the model performance is satisfactory as the model is able to achieve good statistics over the whole simulation period in comparison to other studies. In a study using WRF with the UW PBL scheme over Milan, Balzarini et al. (2014) reported for surface temperature: $r = 0.84$ and $RMSE = 3.36^\circ$, $r = 0.4$ and $RMSE = 1.85 \text{ m s}^{-1}$ for wind speed when comparing their data against 63 World Meteorological Organization (WMO) ground-based stations. Also, in a study over Greece, Banks et al. (2016) reported a 2.18°C , 12.3% , and 3.15 m s^{-1} RMSE respectively for T, RH, WS. Over Lebanon and Beirut, the previous study from

Waked et al. (2013) reported the following values: 1) P: $r = 0.97$ and $RMSE = 14$ hPa; 2) RH: $r = 0.31$ and $RMSE = 12.65\%$ 3) Temp: $r = 0.91$ and $RMSE = 0.88^\circ$; 4) WS: $r = 0.63$ and $RMSE = 1.54 \text{ m s}^{-1}$ 5) WD: $r = 0.39$ and $RMSE = 94.23^\circ$, for a 14 days simulation during summer of 2011. In summary, the results of this study for a year-long simulation suggest that the model performs rather well.

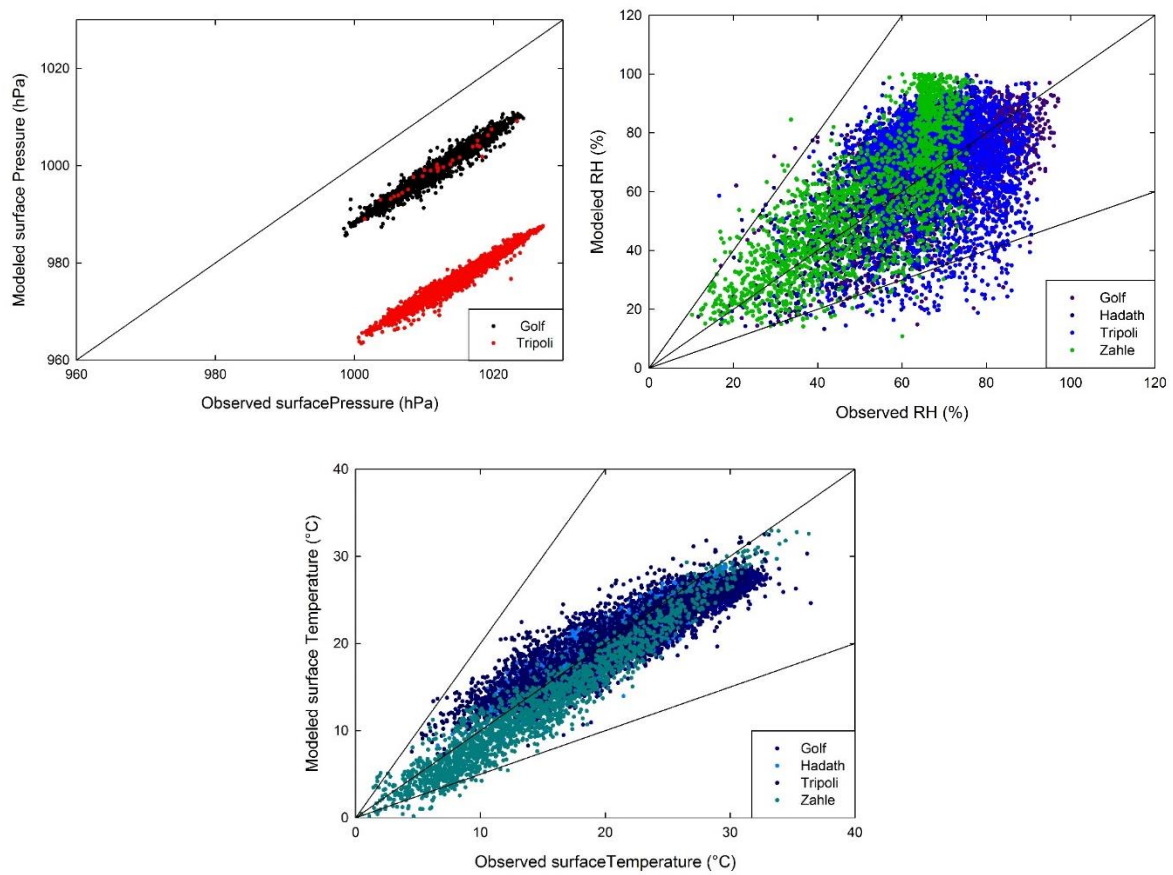


Fig. 2. Scatter plots of meteorological variables: a) surface pressure (hPa); b) surface temperature (°C); c) relative humidity (%).

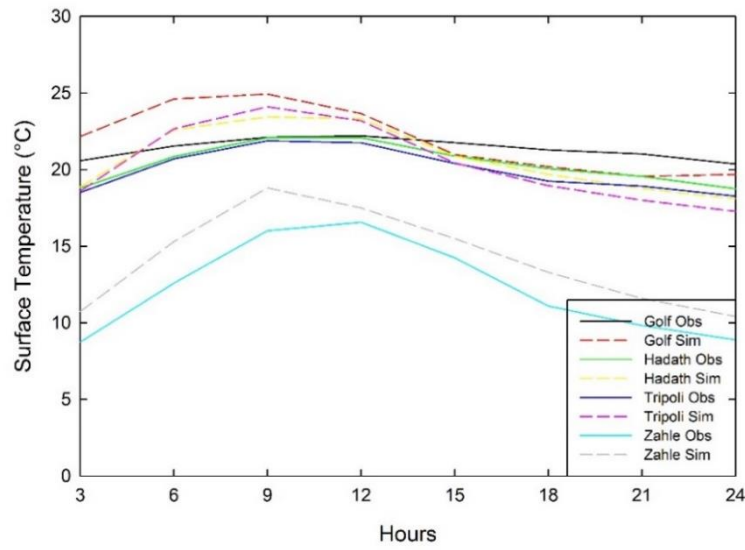


Fig. 3. A comparison of the mean daily surface temperature profiles (°C) between the model and the observations.

3.2. Air quality

For the evaluation of the results obtained with Polyphemus, we compared the output concentrations to the measured values presented in section 2.1 by calculating the statistical indicators presented previously in section 2.3. Table 5 summarizes the statistical evaluation of the model compared to measurements, while Figure 4 and 5 represent respectively the mean average concentration maps of the different pollutants and the mean daily profiles for CO and O₃. The pollutants that are compared to measurements are CO, O₃, NO₂, SO₂, PM₁₀, PM_{2.5}, EC_{2.5}, OC_{2.5}. All pollutants except for EC_{2.5} and OC_{2.5} are provided on an hourly basis, while EC_{2.5} and OC_{2.5} are provided on a daily basis. The concentrations from the Lebanon simulation are used for comparisons to measurements at all stations. For stations inside the Beirut domain, the concentrations from the Beirut simulation are also compared to measurements.

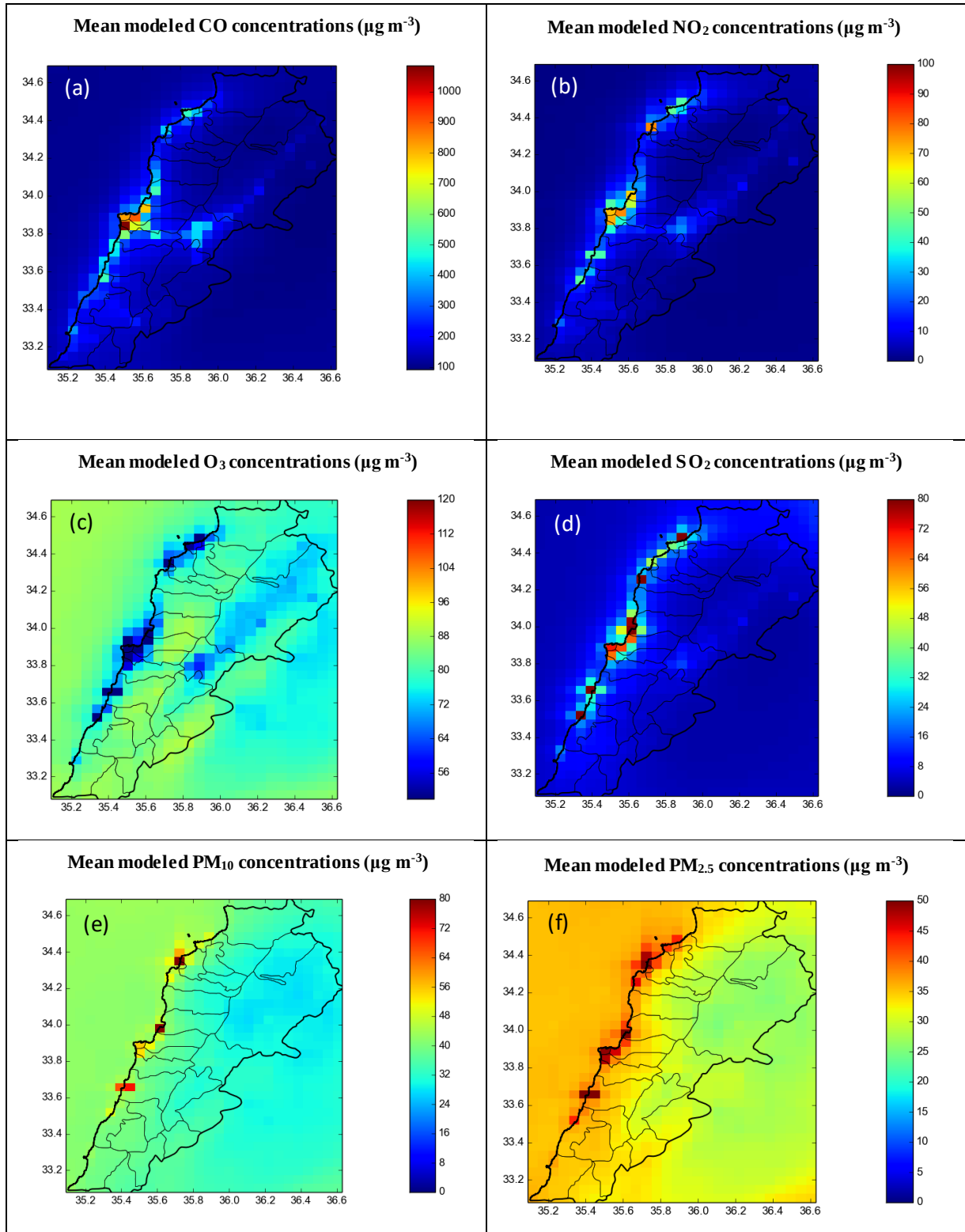


Fig. 4. The mean modeled annual concentrations maps ($\mu\text{g m}^{-3}$) over Lebanon and Beirut respectively for CO (a, g), NO₂ (b, h), O₃ (c, i), SO₂ (d, j), PM₁₀ (e, k) and PM_{2.5} (f, l).

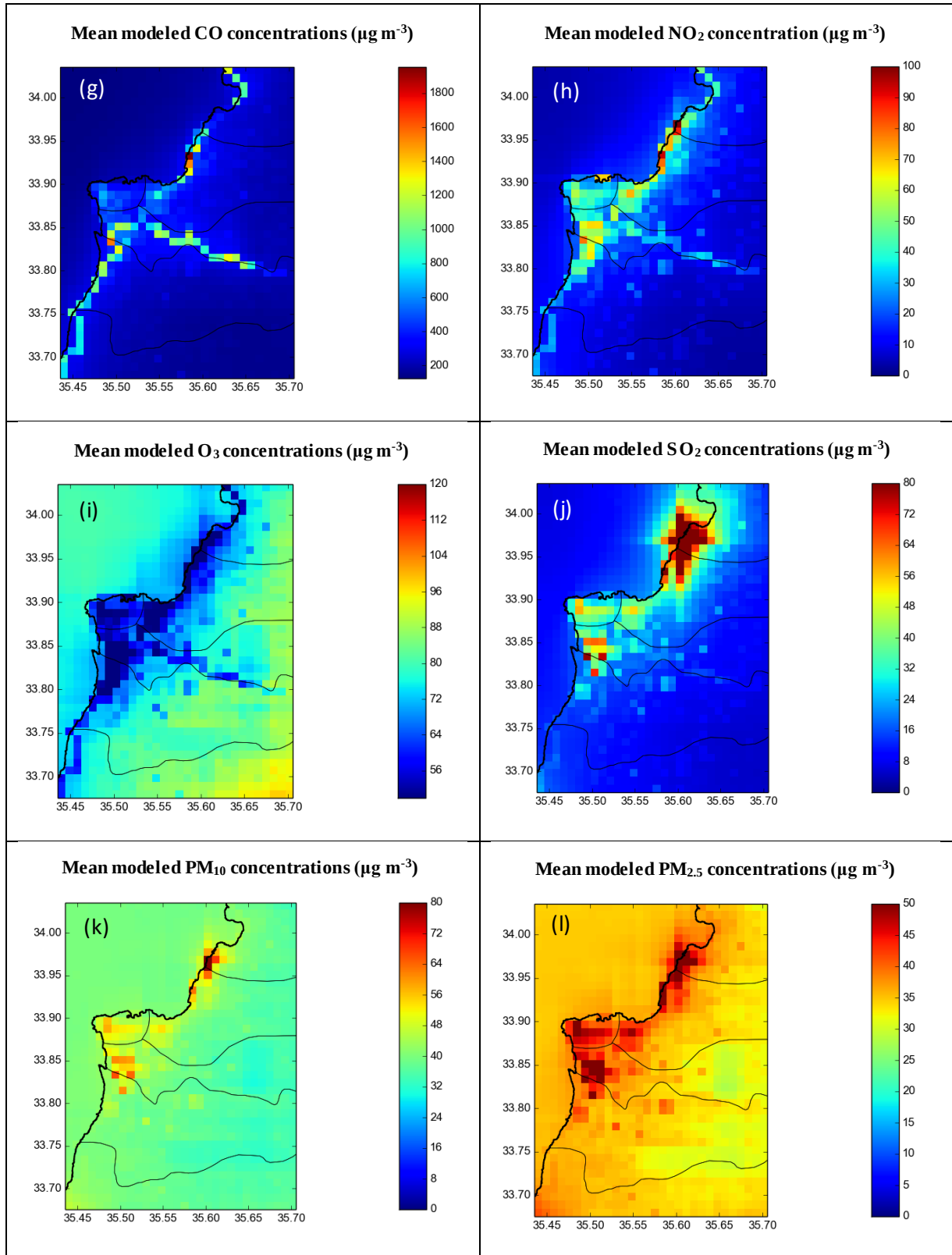


Fig. 4. (Continued)

3.2.1. Carbon Monoxide

For CO, three of the five AQMS provide measurements (Hadath, Sidon, Zahle). On average over all stations, the model overestimates CO. The mean modeled concentration is $549.7 \mu\text{g m}^{-3}$, while the mean observed concentration is $487.7 \mu\text{g m}^{-3}$. At the Hadath station, the Lebanon simulation over-estimates CO concentration (Figure 4-a), while the Beirut simulation under-estimates it. The annual concentrations from the Beirut simulation and the observations are $365.1 \mu\text{g m}^{-3}$ and $470.7 \mu\text{g m}^{-3}$ respectively. These differences highlight the sensitivity of the model to the horizontal resolution of local emissions especially over urban areas. CO is also over-estimated in the Lebanon simulation at Sidon (a high resolution emission inventory is not available for this region) (Figure 4-a). On the contrary, the Lebanon simulation under-estimates CO concentrations at Zahle. A possible explanation of this underestimation may be linked to an increase of emissions between the year simulated (2014) and the year corresponding to the inventory (2010). In fact, the inventory of Waked et al. was developed for the base year 2010. In the inventory, near Zahle, most of CO emissions come from power plants and industries. Yet, since the beginning of the Syrian conflict, Lebanon has welcomed a large number of refugees as much as 37% of the original Lebanese population before the conflicts (MoE/EU/UNDP, 2014) most of whom settled in the Bekaa Valley near Zahle. This large increase in population may have led to an increase in road transport emissions as well as residential heating, electricity production, and solid waste emissions. The importance of traffic on CO concentrations may be seen in Figure 5, where the daily CO profiles exhibit morning and evening peaks resulting from transport emissions in both the model and the observations. The peaks are particularly strong at the Hadath station in Beirut.

3.2.2. Nitrogen Dioxide

For NO₂, the measurements are underestimated at all stations in both the Lebanon and the Beirut simulations. For the Lebanon simulation, the results show a modeled average of $34.7 \mu\text{g m}^{-3}$ and $41.3 \mu\text{g m}^{-3}$ for the observations. For the Beirut simulation, the modeled average is $30.6 \mu\text{g m}^{-3}$ and the observed value is $48.3 \mu\text{g m}^{-3}$.

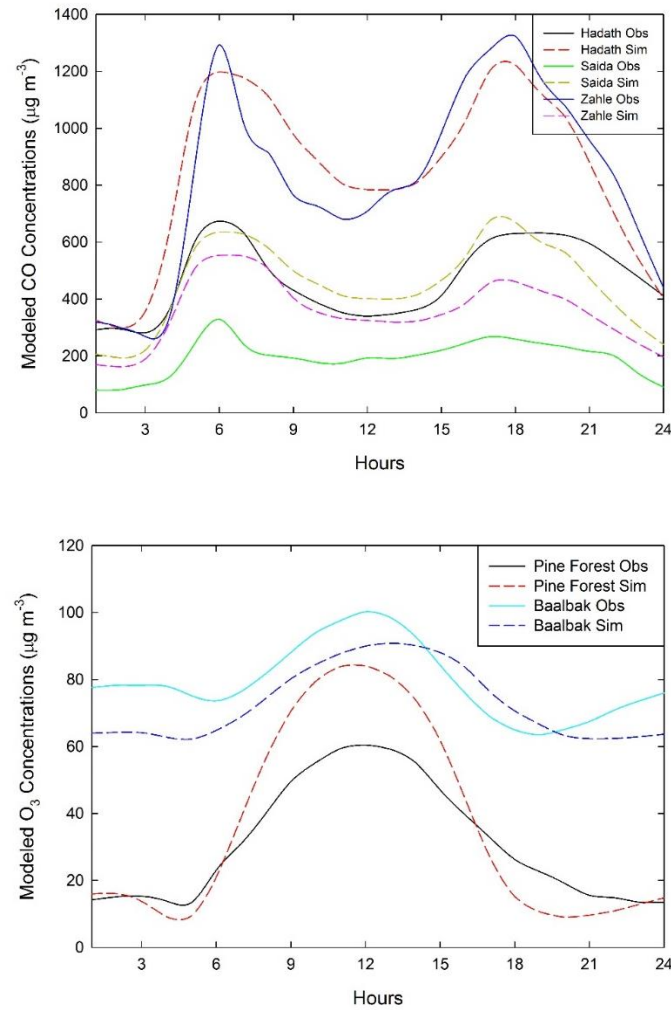


Fig. 5. The daily CO and O₃ profiles (a, b).

The daily scatter plot of Figure 4 shows that the model under-estimation of the average NO₂ concentration is due to the under-estimation of the high observed NO₂ concentrations. In addition to that, transport is the major contributor to NO₂ similarly to CO, and therefore the model underestimations could partly be attributed to the demographic changes. The recent study of Lelieveld et al. (2015) reveals a 20 to 30% increase of NO₂ total column over Lebanon in 2014 compared to 2013. Results from Lelieveld et al. (2015) are in line with the MoE/EU/UNDP (2014) study which estimated a 20% increase in emissions in Lebanon between 2011 and 2014 due to the increase of the population due to the Syrian conflict.

Table 5. Annual evaluation of Polyphemus over both Lebanon (LB) and Beirut (BEY). The calculated statistics are: the mean observed concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$), the mean modeled concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$), the RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$), the correlation factor (r), the MNE (%), MNB (%), MFB (%) and MFE (%).

	Hourly						Daily									
Pollutants	CO		NO ₂		O ₃		SO ₂		PM ₁₀		PM _{2.5}		EC _{2.5}		OC _{2.5}	
Domains	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY	LB	BEY
number of stations:	3	1	5	2	2	1	3	1	5	2	5	2	2	2	2	2
Mean observed:	487.7	470.7	41.3	48.3	55.2	31.2	10.5	14.7	36.7	37.9	28.6	28.8	1.0	1.0	4.4	4.4
Mean modeled:	549.7	365.1	34.7	30.6	52.4	56.9	28.3	24.6	41.2	42.8	37.0	38.8	1.7	0.7	3.2	2.0
RMSE:	551.7	319.9	29.8	31.9	24.5	38.6	31.3	27.2	41.3	40.9	37.8	37.7	1.2	0.6	2.2	3.0
Correlation:	0.5	0.5	0.4	0.4	0.6	0.6	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	0.3	0.2
MNB:	175.0 %	-6.0%	47.0%	35.0%	-11.0%	3.0%	130.9 %	66.7%	70.0%	60.0%	115.0 %	104.0 %	122.0 %	-11.0%	-23.0%	-52.0%
MNE:	210.5 %	43.4%	112.6 %	106.0 %	21.1%	17.5 %	132.9 %	69.0%	116.1 %	101.4 %	153.7 %	135.0 %	130.9 %	49.2%	37.1%	56.0%
MFB:	30.0%	-22.0%	-30.0%	-41.0%	-16.0%	0.0%	85.0%	65.0%	0.0%	2.0%	13.0%	18.0%	52.0%	-29.0%	-34.0%	-80.0%
MFE	81.0%	46.0%	71.0%	61.0%	25.0%	18.0 %	114.0 %	100.0 %	67.0%	59.0%	70.0%	61.0%	63.0%	54.0%	45.0%	84.0%
MB:	62.1	-105.6	-6.6	-17.8	-2.7	25.7	17.8	9.8	4.5	4.9	8.4	10.1	0.8	-0.3	-1.1	-2.4

3.2.3. Ozone

Only two stations of the AQMN are equipped with O₃ analyzers. The first is the urban station of Beirut, the second is the sub-urban station of Baalbak, which is outside the domain of the Beirut simulation. Compared to the observations, the model performs well in respect to the criteria of Russell and Dennis (2000) for both the Lebanon and the Beirut simulations. For the Lebanon simulation, hourly correlations show a correlation of 0.71 at the Beirut station. A lower correlation is observed in the case of the Beirut simulation, although better MNE and MNB are observed. The respective values of MNE and MNB at the Beirut station are 17.5% and 3% for the Beirut simulation compared to 20.8% and -4% for the Lebanon simulation. Furthermore, the seasonal comparison of ozone concentrations shows the best statistics during the summer period. This observation is common to many studies (e.g. Baldasano et al., 2011; Pay et al., 2010; Sartelet et al., 2007) and is mainly related to the photochemistry, and the ability of the model to reproduce better ozone during high concentration summer episodes. Figure 5 shows a comparison of the daily ozone plots for the Lebanon domain simulation. The daily profiles show a good reproduction of ozone diurnal cycle for Beirut as well as for Baalbak, however the latter shows an overestimation of the peak (Figure 5).

3.2.4. Sulfur Dioxide

For SO₂, the modeled hourly concentrations overestimate the observations at all stations for both the Lebanon and the Beirut simulations. For the Lebanon simulation, the average modeled concentration is 28.3 µg m⁻³ and the average observed concentration is 10.5 µg m⁻³. Also, the statistics indicate high discrepancies, the annual model-to-data RMSE is 31.3 µg m⁻³. These poor correlations with a maximum of 0.34 could be explained by an overestimation of the emissions and/or the uncertainties in the reproduction of local winds governing the transport and dispersion of the high concentrations emitted from the major sources. This is observed near Sidon where the mean measured SO₂ concentration is 4.6 µg m⁻³ while the modeled concentration is 28.8 µg m⁻³ and seems to originate from the dispersion of nearby point sources with high emissions (in this case the emissions from the nearby power plant, the Zahrani) as seen in figure 4-d.

3.2.5. Particulate Matter

For PM, the comparisons to observations shows that the model overestimates both PM_{2.5} and PM₁₀, however, the model achieves the selected performance goal from Boylan and Russell (2006) for both daily PM₁₀ and PM_{2.5} over both Lebanon and Beirut. The respective MFB and MFE over Lebanon for PM_{2.5} are 13% and 70%, and 18% and 61% over Beirut. It is noted that a large fraction of the modeled PM concentrations originates mainly from the dust boundary conditions provided to the Lebanon domain from the MENA domain, which could explain the overestimation. In the case of EC_{2.5} and OC_{2.5}, the annual average measurements are 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 4.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectively. The average modeled concentrations for EC_{2.5} and OC_{2.5} from the Lebanon domain are 1.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 3.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, as for Beirut the concentrations are 0.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 2.0 $\mu\text{g m}^{-3}$. In this scope, results show that the major contributors to OC over Lebanon are biogenic sources, which account for more than 50% of the annual OC from the model output, while anthropogenic emissions dominate the annual OC_{2.5} concentrations over the urban domain Beirut (65%). Furthermore, we compared our OC composition to the source apportionment profiles of OC in summer and winter in Beirut to the data published by Waked et al. (2013) for the USJ site. This comparison shows a similar behavior between our model and the observations, which consists of: 1) an increase of anthropogenic emissions during winter which is explained by the increased anthropogenic biomass burning for household heating, 2) an increase of biogenic emissions during summer as a result of the intense photochemistry. However, when compared to the observations, the modeled OC_{2.5} is underestimated by a factor of 2. This under-estimation may be linked to uncertainties in emission inventories, in modeling processes of secondary organic aerosol formation, and to the under-estimation of the OC fraction from the domain boundaries.

3.2.6. Comparison to legislations

While the measurements highlight the need for better emission control policies as the annual averages exceed the World Health Organization (WHO) guidelines at specific locations for the major pollutants (NO₂, O₃, and PM_{2.5}), the model highlights the locations that need to be investigated. The Government of Lebanon recognizes the need for action; the MoE has initiated in 2005 the preparation of the legal framework for air quality protection. The draft Law for Air Quality Protection stipulates the need for a framework for Air Quality

Management at the national level and the creation of local air quality management plans. In 2015, and in efforts to address pollutants exceedances throughout the country and in line with the draft law, the Ministry of Environment has initiated the preparation of a National Strategy for Air Quality Management (2015-2030) which aims at mainstreaming cross-sectoral air quality management considerations into different existing and planned strategies through a number of short and longer term legal, institutional, and technical activities. These activities include the update of the National Ambient Air Quality Standards used in the present analysis and which does not allow for any exceedance as opposed to the European legislation (EU, 2008). A closer look at these limits shows that in the case of NO_2 , annual averages are above the WHO recommended value of $40 \mu\text{g m}^{-3}$ limit; these values range between $45 \mu\text{g m}^{-3}$ and $56.7 \mu\text{g m}^{-3}$. It is worthwhile noting that at the exception of the Baalbak station, NO_2 exceedances were noted in all stations of the MoE operated AQMN. In the case of the modeled concentrations, a few more regions highlight NO_2 exceedances such as Beirut and its suburbs, the industrialized region of Chekka in the north, etc. This testifies to the relevance of adopting and implementing a national sustainable transport strategy, particularly at the urban level. On the other hand, and to address local impacts, in Chekka for example where large industrial facilities are in close proximity to residential areas, a local air quality management plan ought to be put in place. For ozone, the WHO limit is $100 \mu\text{g m}^{-3}$ for eight consecutive hours. This limit is exceeded in Baalbak in the measurements. According to the model, this limit is also exceeded in the regions that are distant from the sources, especially over the mountainous region of Mount Lebanon (between Beirut and Zahle) as well as in the regions near the domain boundary limits to the south. For $\text{PM}_{2.5}$, the annual limit is $10 \mu\text{g m}^{-3}$ and is very strict in comparison to other legislations such as the European legislation which tolerates a limit of $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (EU, 2008). $\text{PM}_{2.5}$ averages from the MoE operated AQMN exceed also the limit proposed by the EU legislation. Furthermore, the model results suggest that the whole country exceeds this limit. However, the high contribution of the boundary condition to these concentrations highlights the need for a regional approach taking into account long-range transport of air pollutants, improved assessment including better regional cooperation on compiling a high resolution regional emission inventory for the MENA region, and through the sharing observation data for a better model evaluation.

4. Conclusion

This work presents the first yearly assessment of an air quality model over Lebanon and Beirut using the WRF-ARW/Polyphemus system and a set of air quality data in different regions in the country. WRF-ARW (« Advanced Weather Research and Forecast ») was used to model meteorological fields; and Polyphemus was applied to model air quality. Three nested domains were used: a coarse domain over the Middle East and North Africa region, a nested domain over Lebanon and a finer domain over Beirut. Meteorological fields (P, Temp, RH, WS, WD), gaseous species (CO, NO₂, O₃, SO₂) and particulate pollutants (PM_{2.5}, PM₁₀, EC_{2.5}, OC_{2.5}) from the nested domains were compared to the measured data from the recently installed AQMN for the year 2014.

The WRF model performs well over both simulation domains (Lebanon and Beirut). The results were satisfactory compared to other studies performed over elsewhere. The model was able to reproduce the variation of the surface temperature, atmospheric pressure and relative humidity, the highest differences were observed for the wind components. This highlights the need of more weather stations for further investigation in the future and the possible deployment of assimilation techniques for WRF to reduce the common overestimation of wind speeds in WRF as proposed by Pan et al. (2015).

Also, the CTM of Polyphemus performs rather well, and the modeled concentrations are in agreement with the observations. Some discrepancies originating from the emission inventory are present, which are partly due to the recent demographic changes across the country in the light of the Syrian conflict and the displacement of refugees. These contribute to an underestimation of CO and NO₂. Further work should also focus on investigating SO₂ emission estimations which result in the overestimation of SO₂. In the case of particulate matter, the performance of the model is satisfactory yet the organic component is underestimated. Therefore, further investigation is needed in the light of the chemical speciation of the measured OC for a better understanding of the modelled values. In addition to that, future work needs to investigate vertical profiles as well as boundary layer height which currently are not possible in the absence of observations. Also, a regional effort is needed in order to create a regional emission inventory and a common observation database for a better evaluation of the regional air quality which provides the boundary conditions to local domains.

Acknowledgements

Funding for this study was provided by Ecole des Ponts ParisTech, the Lebanese National Council for Scientific Research and the Saint Joseph University (Faculty of Sciences). The authors would like to thank the Lebanese Ministry of Environment for providing the observation data.

References

- Abdallah, C., Sartelet, K., Affif, C., 2016. Influence of boundary conditions and anthropogenic emission inventories on simulated O₃ and PM_{2.5} concentrations over Lebanon. *Atmospheric Pollution Research*.
- Anderson, J.O., Thundiyil, J.G., Stolbach, A., 2012. Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *Journal of Medical Toxicology* 8, 166–175. doi:10.1007/s13181-011-0203-1
- Baldasano, J.M., Pay, M.T., Jorba, O., Gassó, S., Jiménez-Guerrero, P., 2011. An annual assessment of air quality with the {CALIOPE} modeling system over Spain. *Science of The Total Environment* 409, 2163–2178. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.041
- Balzarini, A., Angelini, F., Ferrero, L., Moscatelli, M., Perrone, M.G., Pirovano, G., Riva, G.M., Sangiorgi, G., Toppetti, A.M., Gobbi, G.P., Bolzacchini, E., 2014. Sensitivity analysis of PBL schemes by comparing WRF model and experimental data. *Geoscientific Model Development Discussions* 7, 6133–6171. doi:10.5194/gmdd-7-6133-2014
- Banks, R.F., Tiana-Alsina, J., Baldasano, J.M., Rocadenbosch, F., Papayannis, A., Solomos, S., Tzanis, C.G., 2016. Sensitivity of boundary-layer variables to {PBL} schemes in the {WRF} model based on surface meteorological observations, lidar, and radiosondes during the HygrA-CD campaign. *Atmospheric Research* 176–177, 185–201. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.02.024

- Beegum, S.N., Gherboudj, I., Chaouch, N., Couvidat, F., Menut, L., Ghedira, H., 2016. Simulating aerosols over Arabian Peninsula with CHIMERE: Sensitivity to soil, surface parameters and anthropogenic emission inventories. *Atmospheric Environment* 128, 185–197. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.010>
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology* 25, 221–241. doi:10.1080/02786829608965393
- Bossioli, E., Tombrou, M., Kalogiros, J., Allan, J., Bacak, A., Bezantakos, S., Biskos, G., Coe, H., Jones, B.T., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Percival, C.J., 2016. Atmospheric composition in the Eastern Mediterranean: Influence of biomass burning during summertime using the WRF-Chem model. *Atmospheric Environment* 132, 317–331. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.011>
- Boylan, J.W., Russell, A.G., 2006. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmospheric Environment* 40, 4946–4959. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.087>
- Bretherton, C.S., Park, S., 2009. A New Moist Turbulence Parameterization in the Community Atmosphere Model. *J. Climate* 22, 3422–3448. doi:10.1175/2008JCLI2556.1
- Couvidat, F., Debry, É., Sartelet, K., Seigneur, C., 2012. A hydrophilic/hydrophobic organic (H₂O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, n/a–n/a. doi:10.1029/2011JD017214
- Couvidat, F., Sartelet, K., 2015. The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach. *Geoscientific Model Development* 8, 1111–1138. doi:10.5194/gmd-8-1111-2015
- EU, 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- EU, 2007. Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light

passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information (Text with EEA relevance).

EU, 2002. Directive 2002/51/EC of the European Parliament and of the Council of 19 July 2002 on the reduction of the level of pollutant emissions from two- and three-wheel motor vehicles and amending Directive 97/24/EC (Text with EEA relevance) - Statement by the Commission - Commission declaration as complement.

EU, 1998. Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC.

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. doi:10.5194/acp-6-3181-2006

Janssens-Maenhout, G., Dentener, F., van Aardenne, J., Monni, S., Pagliari, V., Orlandini, L., Klimont, Z., Kurokawa, J., Akimoto, H., Ohara, T., Wankmüller, R., Battye, B., Grano, D., Zuber, A., Keating, T., 2012. EDGAR-HTAP: a harmonized gridded air pollution emission dataset based on national inventories (No. EUR 25229 EN). European Commission Joint Research Centre.

Kalenderski, S., Stenchikov, G., Zhao, C., 2013. Modeling a typical winter-time dust event over the Arabian Peninsula and the Red Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 1999–2014. doi:10.5194/acp-13-1999-2013

Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 118, 362–367. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012

Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., Savigny, C. von, Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Moubasher, H., 2011. Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment* 45, 1223–1235. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.048

- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International* 74, 136–143. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
- Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Hatzaki, M., Karali, A., Hadjinicolaou, P., Lelieveld, J., Lange, M.A., 2014. Spatio-temporal patterns of recent and future climate extremes in the eastern Mediterranean and Middle East region. *Natural Hazards and Earth System Sciences* 14, 1565–1577. doi:10.5194/nhess-14-1565-2014
- Lelieveld, J., Beirle, S., Hörmann, C., Stenchikov, G., Wagner, T., 2015. Abrupt recent trend changes in atmospheric nitrogen dioxide over the Middle East. *Science Advances* 1. doi:10.1126/sciadv.1500498
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Kormann, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G.J., Scheeren, H.A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., Ziereis, H., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 794–799. doi:10.1126/science.1075457
- Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, É., Korsakissok, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., Foudhil, H., 2007. Technical Note: The air quality modeling system Polyphemus. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5479–5487. doi:10.5194/acp-7-5479-2007
- MoE/EU/UNDP, 2014. Lebanese environmental assessment of the Syrian conflict & priority interventions. Lebanese Ministry of Environment.
- NCAR, 2013. <http://www.acom.ucar.edu/gctm/mozart/subset.shtml>.
- Nenes, A., Pandis, S., Pilinis, C., 1998. ISORROPIA: A New Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols. *Aquatic Geochemistry* 4, 123–152. doi:10.1023/A:1009604003981

- Öztürk, F., Keleş, M., 2016. Wintertime chemical compositions of coarse and fine fractions of particulate matter in Bolu, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 14157–14172. doi:10.1007/s11356-016-6584-6
- Pan, L., Liu, Y., Liu, Y., Li, L., Jiang, Y., Cheng, W., Roux, G., 2015. Impact of four-dimensional data assimilation (FDDA) on urban climate analysis. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems* 7, 1997–2011. doi:10.1002/2015MS000487
- Pay, M.T., Piot, M., Jorba, O., Gassó, S., Gonçalves, M., Basart, S., Dabdub, D., Jiménez-Guerrero, P., Baldasano, J.M., 2010. A full year evaluation of the CALIOPE-EU air quality modeling system over Europe for 2004. *Atmospheric Environment* 44, 3322–3342. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.040
- Russell, A., Dennis, R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmospheric Environment* 34, 2283–2324. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00468-9
- Salameh, T., Sauvage, S., Affif, C., Borbon, A., Léonardis, T., Brioude, J., Waked, A., Locoge, N., 2015. Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics. *Environ. Chem.* 12, 316–328.
- Salameh, T., Sauvage, S., Affif, C., Borbon, A., Locoge, N., 2016. Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3595–3607. doi:10.5194/acp-16-3595-2016
- Sartelet, K.N., Debry, E., Fahey, K., Roustan, Y., Tombette, M., Sportisse, B., 2007. Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system: Part I—Model-to-data comparison for 2001. *Atmospheric Environment* 41, 6116–6131. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.024
- Skamarock, W., 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 (No. NCAR/TN-475+STR). Mesoscale and Microscale Meteorology Division.

- Streets, D.G., Bond, T.C., Carmichael, G.R., Fernandes, S.D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S.M., Tsai, N.Y., Wang, M.Q., Woo, J.-H., Yarber, K.F., 2003. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108, n/a–n/a. doi:10.1029/2002JD003093
- U.S. EPA, 1991. Guideline for Regulatory Application of the Urban Airshed Model. (Technical Report No. EPA-450/4-91-013). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC.
- USGS, 2000. United States Geological Survey Global Land Cover Map.
- Waked, A., Afif, C., Formenti, P., Chevaillier, S., El-Haddad, I., Doussin, J.-F., Borbon, A., Seigneur, C., 2014. Characterization of organic tracer compounds in PM_{2.5} at a semi-urban site in Beirut, Lebanon. *Atmospheric Research* 143, 85–94. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.02.006
- Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2015. Assessment of source contributions to air pollution in Beirut, Lebanon: a comparison of source-based and tracer-based modeling approaches. *Air Quality, Atmosphere & Health* 8, 495–505. doi:10.1007/s11869-014-0298-z
- Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* 50, 88–96. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.058
- Waked, A., Seigneur, C., Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Afif, C., Borbon, A., Formenti, P., Sauvage, S., 2013. Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5873–5886. doi:10.5194/acp-13-5873-2013
- WHO, 2014. Ambient (outdoor) air quality and health - Factsheet N°313.
- WHO, 2013. Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. Press release N°221.
- WHO, 2006. Air Quality Guidelines, Global Update 2005. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen.

- WHO, 2005. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. (No. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02).
- Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M., Whitten, G.Z., 2005. Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05. Final Report to the US EPA (No. RT-04-00675).
- Zanis, P., Hadjinicolaou, P., Pozzer, A., Tyrllis, E., Dafka, S., Mihalopoulos, N., Lelieveld, J., 2014. Summertime free-tropospheric ozone pool over the eastern Mediterranean/Middle East. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 115–132. doi:10.5194/acp-14-115-2014
- Zerefos, C.S., Kourtidis, K.A., Melas, D., Balis, D., Zanis, P., Katsaros, L., Mantis, H.T., Repapis, C., Isaksen, I., Sundet, J., Herman, J., Bhartia, P.K., Calpini, B., 2002. Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation (PAUR) Modulation Factors: An overview of the project. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, PAU 1-1–PAU 1-15. doi:10.1029/2000JD000134

Chapitre 4

Mesure des Facteurs d'Emission du transport routier dans le tunnel de Salim Slam (Beyrouth, Liban)

Résumé

Avec le mode de vie rapide qui envahit le monde, les déplacements deviennent de plus en plus nécessaires à toute activité qu'elle soit professionnelle ou personnelle. Ceci se traduit par une augmentation du nombre de véhicules et une densité de trafic plus importante au niveau des zones urbaines. Au sein du secteur du transport routier, la combustion de fuel reste la principale source d'énergie. Ainsi, le transport routier est une source majeure de pollution à l'échelle globale. Pour lutter contre ce phénomène, les pays riches ont procédé au développement de réseaux de transports publics qui profitent parfois de sources d'énergie renouvelable et à la mise en place de plusieurs législations dans le cadre de stratégies de réduction des émissions des nouveaux véhicules (qu'ils soient importés ou fabriqués localement) avant leur introduction dans un pays (par exemple les norme Euro 1 à 6). Ceci a induit une réduction des émissions du transport routier à l'échelle globale mais surtout dans les pays développés.

Dans les pays non développés et certains pays en voie de développement, le contrôle des émissions du transport routier reste inconcevable en raison du manque de connaissance sur les émissions présentes et l'impossibilité de développer le transport public. Au Liban, l'infrastructure du transport public a été détruite entièrement durant la guerre civile des années 80. Depuis, le transport public n'a pas été reconditionné et les voitures personnelles sont devenues le moyen de transport principal. En l'absence de connaissances sur les émissions locales, les études de qualité de l'air utilisent des estimations faites à partir des données caractéristiques des pays développés. Récemment, de nouvelles études réalisées au Liban (Salameh et al., 2016, 2014; Waked et al., 2013) ont signalé d'importantes incertitudes liées à cette pratique et la nécessité de mesurer les facteurs d'émission locaux du trafic routier. Afin

de répondre à ces besoins et de combler le manque d'information à cet égard, cette étude mesure les facteurs d'émission à Beyrouth grâce à une campagne de mesure réalisée dans le tunnel Salim Slam, durant l'été de l'année 2014. Les polluants mesurés durant cette campagne sont : le CO, les NO_x, les PM_{2.5} et certains COV.

En résumé, les facteurs d'émission calculés dans cette étude sont supérieurs aux facteurs d'émission de certains pays développés (comme la Belgique (Ait-Helal et al., 2015), la France (Ammoura et al., 2014), ou les États-Unis (Dallmann et al., 2013, 2012)). Plusieurs paramètres peuvent expliquer ces différences, notamment : l'âge moyen des véhicules, la moyenne de la distance cumulée parcourue par véhicule, les caractéristiques des carburants consommés, la maintenance des véhicules (dont une pratique commune au Liban consiste à enlever le pot catalytique vu le coût élevé de remplacement, Waked and Afif (2012)), l'absence d'un contrôle strict des émissions. Ainsi en comparant l'évolution des FE au Liban (entre l'étude d'El-Fadel et Hashisho (2000) et cette étude), on voit que la réduction du CO et des NO_x entre 1999 et 2014 est moins importante au Liban par rapport à d'autres pays développés (États-Unis, Suisse,...). En comparaison aux FE calculés à partir de la méthode globale d'EMEP, les valeurs mesurées suggèrent d'importantes incertitudes avec un FE des NO_x supérieur d'un facteur 2 au FE obtenu d'EMEP et utilisé pour l'inventaire nationale (Waked et al., 2012). En ce qui concerne les COV, les FE retrouvés dans cette étude sont 2 à 20 fois plus élevés par rapport aux résultats des différentes études faites dans le monde, selon les polluants. Aussi, les mesures faites en tunnel donne un rapport toluène/benzène 3 fois plus élevé que celui mesuré en champs proche par Salameh et al. (2014), ceci suggère la présence de sources additionnelles autre que la combustion de carburant. Ces sources pourraient être l'évaporation du carburant diurne et/ou les pertes de carburant.

En somme, les résultats de ce travail apportent des informations originales sur cette région dont les FE de certains composés organiques à volatilité intermédiaire (alcane linéaires) mesurés en phase gazeuse, qui sont renseignés pour la première fois dans la région. Les FE mesurés serviront de points de contrôle et de valeurs de référence quant aux valeurs des FE calculés à partir de différentes méthodes de calcul des émissions. A noter toutefois le besoin d'expériences supplémentaires pour rendre les résultats plus robustes concernant les COV avec par exemple des instruments de mesures en ligne afin de combler le manque de données pour les composés légers (< C₆). D'autres études doivent aussi être menées pour avoir des facteurs

d'émissions spécifiques aux différentes catégories, capables d'être utilisés directement dans l'inventaire national pour les prochaines études de modélisation de la qualité de l'air.

Ce chapitre est constitué de l'article : Abdallah, C., Afif, C., Sauvage, S., Salameh, T., Kfoury, A., Leonardis, T., Borbon, A., Karam, C., Formenti, P., Doussin, J.F., Locoge, N., Sartelet K., 2016. Measurement of Gaseous and Particulate Emission Factors from Road Traffic in the Salim Slam Tunnel (Beirut, Lebanon).

Measurement of Gaseous and Particulate Emission Factors from Road Traffic in the Salim Slam Tunnel (Beirut, Lebanon)

**Abdallah, C., Afif, C., Sauvage, S., Salameh, T., Kfoury, A., Leonardis, T., Borbon, A.,
Karam, C., Formenti, P., Doussin, J.F., Locoge, N., Sartelet K..**

¹ Cerea, Joint laboratory école des Ponts ParisTech / EDF R&D, Université Paris-Est, Marne-la-Vallée, France.

² Emissions, Measurements, and Modeling of the Atmosphere (EMMA) Laboratory, Unité Environnement, Génomique Fonctionnelle et Études Mathématiques, Centre d'Analyses et de Recherche, Faculty of Sciences, Saint Joseph University, Beirut, Lebanon.

³ LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France.

⁴ Mines Douai, Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), 59508 Douai Cedex, France.

*Corresponding author: Charbel.abdallah@enpc.fr, Charbel.abdallah@net.usj.edu.lb

1. Introduction

Road transportation is a core element to the daily activities of humans across the globe. The increasing need of short to medium range travels for personal and professional activities has prompted a growth of the number of vehicles across the globe especially in urban areas when public transport is underdeveloped. Since most vehicles currently rely on fuel combustion technologies, road transport exhaust emissions are a major source of pollution at both the global and urban/city scales. They are characterized by a wide variety of toxic emissions (CO₂, CO, NO, NO₂, volatile organic compounds, particulate matter, ...), affecting air quality and climate. In an effort to limit these impacts of road transport, studies in developed countries have focused on identifying the emission factors from the different vehicle categories/models and on implementing reduction strategies. Currently, the European Union (EU) and the United States (US) have been implementing stricter emissions standards, enforced both on their locally manufactured vehicles and those imported from abroad; thus, controlling the worldwide evolution of exhaust emissions. Also, in these developed countries, highly accurate data are compiled to quantify emissions and build emission inventories, such as the EMEP guidebook, AP-42, etc.

To quantify the road-transport sector emissions, two kinds of data are needed: 1) Emission Factors (EF) which represent the amount of pollutants released relatively to the sector activity; and 2) Activity Data (AD) which define the magnitude of human activity resulting in emissions over a period of time. The former requires local field studies as a result of the different parameters taken into consideration, and the latter can be estimated using statistical analysis and observations. In the Middle-East, road transport emissions are a major contributor

to anthropogenic emissions (Waked and Afif, 2012) and in the absence of local measurements, a common practice to estimate road-transport emissions is to use EF provided for developed countries. Similarly, Waked et al. (2012) applied this technique to develop a national emission inventory over Lebanon and its capital Beirut based the EMEP tier 3 method. In Lebanon, a recent report published in 2015 provided an estimation of road transport emissions for the year 2010. The results suggested that road transport amounted to 339 Gg of CO and 48.2 Gg NO_x. Also, in the national emission inventory for the year 2010, Waked et al. (2012) estimated road transport to contribute to 93% of CO emissions, 67% of NMVOC, and 56% of NO_x. Furthermore, the data collected within the capital Beirut showed that NO₂ and PM_{2.5} concentrations exceed the WHO limits, and are mainly emitted from road transport (Afif et al., 2009; Afif, unpublished data). Additionally, in a recent study of Non-Methane Volatile Organic Compounds (NMVOC) profiles in Lebanon, Salameh et al. (2014) found that local profiles for on-road transport differed from those adopted from EMEP, which led them to conclude that the measurement of specific EF is needed locally for a better representation of the local emissions. Similarly, the modeling study of Waked et al. (2013) pointed out the need to review the current EF and replace them by local measurements. Finally, it is noted that such data is very rare over the Middle-East; the last tunnel study for Lebanon dates back to 2000 (El-Fadel and Hashisho, 2000). Therefore, a new identification of the local EF from road transport is imperative.

To measure road-transport EF, different approaches exist of which: (1) dynamometer studies that carry out measurements on individual vehicles for different test cycles using a chassis dynamometer, (2) chase studies and on-board measurements using online mobile equipment, (3) remote sensing and tunnel studies where an averaged EF of the passing fleet is calculated from the measurements made by roadside stations or inside tunnels.

In this study, we used the tunnel method to estimate the local fleet EF. The importance of such kind of studies is that they provide an overview of the on-road transport emissions under real-world conditions and cover not only exhaust emissions but also tire and brake wear, etc. In this case, category specific EF might only be determined if multiple bores exist for the different vehicle categories (Geller et al., 2005). Also, compared to remote sensing studies, the confined space within tunnels provide an environment with a very limited photolysis activity in the absence of sunlight, consequently allowing the capture of accurate primary emissions of PM and VOC. However, since tunnels are travelled at almost constant speed, tunnel studies are

not considered as perfect real-world observations (El-Fadel and Hashisho, 2001; Franco et al., 2013). The main pollutants from road transport (CO, NO₂, PM_{2.5}, a selection of VOC) were measured in the Salim Slam tunnel in Beirut (Lebanon), and the local EF were calculated and then compared with those of other countries and/or used in emission inventories.

2. Experimental

2.1. Tunnel description

The Salim Slam Tunnel is 526 m long and is located in a residential and commercial area at the heart of the capital of Lebanon, Beirut. This tunnel connects the administrative center of the capital to the Beirut international airport, and it is considered as a major route for road trips between the northern and southern regions of the country. It has an average annual daily traffic (AADT) around 90 000 vehicles based on the counting campaign results for the year 2010. It is one of the three main entrances of the capital, thus it is considered as an appropriate site to characterize the national and regional on-road traffic emissions. The tunnel consists of one bi-directional bore with four lanes and a concrete barrier at the middle separating both directions. It is equipped with a ventilation system which was shut-down during the whole sampling period. The average speed within the tunnel was 35 km h⁻¹. Measurements inside the tunnel were carried out at the tunnel midpoint at an emergency parking area, while background measurements, where carried out outside the tunnel. The sampling was performed between 8 am and 6 pm from July 17 to 21, 2014.

2.2. Fleet characteristics

In the absence of a developed public transport and no infrastructure for railway or other urban or national public networks, Lebanon fleet consists mainly of passenger cars. Only a few bus lines currently exist and they are mainly managed by the private sector (individuals or companies). Based on field measurements, Mansour (2011) reported that 25% of stops are below 2 seconds and the total stop time per trip corresponds to more than 15% of travel time with high congestion rate. In addition to that, the author indicates the internal combustion engines work inefficiently due to the continuous stop-and-go driving patterns resulting in high fuel consumption and pollutant emissions (Mansour et al., 2011). Based on the data of the recent report published by the MoE/UNDP/GEF (2015), the fleet distribution at a national level

for the year 2012 consists of 85% passenger cars (PC), 7.4% Light-Duty Vehicles (LDV), 2.3% Heavy-Duty Vehicles, and 5.3% Motorcycles. A recent traffic monitoring study conducted in different points in Beirut during 2014 found the following distribution: 98.5% PC and LDV-Gasoline, and 1.5% of LDV-Diesel and HDV; in this study, motorcycles were not monitored (Afif, unpublished data). It should be noted that in Greater Beirut area HDV are subject to a circulation restriction schedule which was used to segregate LDV EF from the total fleet (LDV+HDV). The main fuel type used for road transport in Lebanon is gasoline, only HDV and a small sub-category of LDV (minibuses that carry 17+ persons) run on diesel since 15 July 2002, when a law had been in effect to ban diesel fuel for light- and medium-duty engines (Afif et al., 2008). The average fleet age as calculated by Waked and Afif (2012) during a survey realized in 2010 for Beirut fleet is 10 years. The fleet is also characterized by a high percentage of vehicles that are not equipped with catalyst (of which a fraction that originally had a catalyst, but which was probably removed without any replacement as part of a common practice to avoid high maintenance costs in the absence of a law banning such practices). The fuel consumption is estimated to be 12.71 L / 100 km as based on the fuel consumption reported in MoE/UNDP/GEF (2015).

2.3. Instruments

During this tunnel campaign, the major pollutants measured were CO, CO₂, NO_x, PM_{2.5}, and speciated NMVOC. In addition to these pollutants, the Particle Number (PN) and speciated PM_{2.5} were monitored but are not presented in the current paper.

Table 2 summarizes the properties of the sampling procedure. To measure CO and CO₂, we used an infrared GFC (Gas Filter Correlation) online analyzer: the CO12M analyzer from Environnement S.A.. NO₂ was measured with a chemiluminescence based online analyzer: the AC32M. In the absence of a second set of these analyzers, measurements were carried out alternatively at both observation sites (inside and outside the tunnel) with a 30-minute stop at each site (during which measurements are performed) and a 15-minute travel in-between. These analyzers are operated with a 1 min resolution. CO/CO₂ and NO_x analyzers were calibrated on-site on a day prior to the measurements with a certified gas cylinder, and zero-point check was performed at the end of the day using pure nitrogen cylinder. To measure VOC, we used multi-adsorbent cartridges as described in Detournay et al. (2011). The

cartridges were pre-conditioned at high temperatures during 24 hours. The samples were collected using a flow controlled sampler, operating at a flow rate of 200 mL.min⁻¹ for 2 hours for each sample. Analysis was then carried out using a thermodesorption coupled with GC/FID calibrated with a certified standard gas mixture (NPL, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK). To measure PM_{2.5}, we used the gravimetric method. For this study, we used the 142 mm quartz-fiber filters with a high volume sampler and PM_{2.5} impactor head. The sampler was operated at 30 m³.h⁻¹ for 2 hours per sample. The filters used in this study were baked for 24 hours at 450°C, then conditioned for 12 hours under controlled temperature and humidity before being weighted blank. Then, the filters were stored in the refrigerator at -18°C till the sampling day. After the sampling ended, the filters were conditioned again and then weighted.

Table 2. Summary of the sampling method properties.

Pollutants	Analyzer	Sampling Resolution	Number of Samples
CO and CO ₂	CO12M (Environnement S.A.) IR Absorption	1 min	17 ^a
NO _x	AC32M (Environnement S.A.) Chemiluminescence	1 min	17 ^a
NMVOCs	Active Sampling onto Thermal desorption tube	2 hrs.	12
PM _{2.5}	High Volume Sampler with Quartz Filters	2 hrs.	11

^a The number of samples of CO, CO₂ and NO_x consists of the total number of measurement cycles performed inside the tunnel during the campaign.

2.4. Emission factor calculation

Emission factors for individual pollutants were calculated from measured pollutant concentrations using the carbon balance method (Singer and Harley, 1996), which was developed for remote sensing measurements, yet it is also applicable to tunnel studies (Kirchstetter et al., 1999; Miguel et al., 1998). Since the conversion efficiency of elemental carbon in fuel to CO₂ is considered to be higher than 90% for both diesel and gasoline vehicles (Heywood, 1988), it is assumed that the concentrations of CO and CO₂ observed within the

tunnel represent the amount of fuel burned. Thus, the EF of a pollutant P can be measured proportionally to the amount of fuel burned using Equation (1):

$$E_P = \frac{\text{Estimated mass emission of } P}{\text{Estimated fuel consumption}} = 10^6 \cdot w_c \cdot \left(\frac{[\Delta P]/[\Delta CO_2]}{1 + [\Delta CO]/[\Delta CO_2]} \right) \quad (1)$$

where E_P is the emission factor of P given in μg of P per kg of fuel burned, $\Delta[P]$ is the increase in the concentration of the pollutant P above background levels, $\Delta[CO]$ and $\Delta[CO_2]$ are the increase in the concentrations of CO and CO_2 (in μg of C per m^3) above background levels, w_c is the weight fraction of carbon in the fuel considered and M_P and M_C are the molecular/atomic masses of P and elemental carbon in g mol^{-1} . Based on the values reported in other studies (Baalbaki et al., 2013; Grieshop et al., 2006; Kirchstetter et al., 1999; Kittelson et al., 2004; Miguel et al., 1998; Sánchez-Ccoyllo et al., 2009; Singer and Harley, 1996), the carbon weight fraction varies between 0.83 and 0.87, with an average of 0.85 for gasoline fuel which was used in this study since Beirut fleet is 98.5% constituted by gasoline vehicles.

At the time of this study, security measures were very restrictive; as a result, further traffic data could not be collected. Consequently, the EF apportionment could not be achieved, only some gross specific EFs were measured for LDV during the periods when HDV circulation was restricted.

3. Results and discussion

The EFs ($\pm$ the standard deviation) of all the pollutants measured in the Salim Slam tunnel are presented in Tables 3-6, and compared to other tunnel studies. For CO, the measured EF of the total fleet is $10.55 \pm 3.01 \text{ g km}^{-1}$ while LDVs EF is estimated to be $9.47 \pm 1.3 \text{ g km}^{-1}$. These values are in the same range and highlight the insignificant contribution of HDV to CO in the presence of large numbers of gasoline vehicles in the tunnel. In comparison to studies conducted recently in the US and China, this EF is up to 7 times higher (Dallmann et al., 2013; Zhang et al., 2015). Such differences could mainly related to the vehicle fleet age and technology, as well as the different fleet composition between countries. In comparison to a previous study performed by El-Fadel and Hashisho (2000) at the same location during the year 1999, the results suggest an important decrease (up to a factor 3) in the EFs which were 27.6 g km^{-1} at the time. This decrease could be attributed to the decrease of the HDV in the fleet distribution from 3% to 1.5%, and the evolution of emission reduction technologies installed in recent cars in respect to the stricter emission standards enforced on most renown

car manufacturers by developed countries. In the case of NO_x , the values also show a decrease compared to the values of El-Fadel and Hashisho (2000). The mean EF from this study is $2.21 \pm 0.57 \text{ g km}^{-1}$ for the total fleet and 1.51 ± 0.22 for LDVs. However, compared to values from developed countries, this EF is higher by a factor up to 4 compared to Brimblecombe et al. (2015), Deng et al. (2015), Park et al. (2011). The highest difference is by a factor 10 compared to Dallmann et al. (2013), even though in that study LDV running on gasoline contributed to 99% of the fleet. This difference could be partially attributed to the difference in the average vehicle age, and most importantly to the local maintenance practices. In fact, common practices consist in the removal of a defective catalyst because of its high maintenance cost, regardless of its purpose to reduce NO_2 exhaust emissions (Waked and Afif, 2012). Also, it is common to have the EGR (Exhaust Gas Recirculation) valves blocked or removed to increase the oxygen in the cylinder for a lower CO level at the exhaust because of the yearly inspection, regardless of the increase in NO_2 since it's not controlled.

Table 3. Traffic EFs for CO (g km^{-1}) from different tunnel studies ($\pm$ the standard deviation).

Study	Country	Fleet Type	Year	EF (g km^{-1})
This study	Lebanon	LDV	2014	9.47 ± 1.3
		LDV + HDV	2014	10.56 ± 3.01
(El-Fadel and Hashisho, 2000)	Lebanon	LDV + HDV	1999	27.66
(Kristensson et al., 2004)	Sweden	LDV + HDV	1999	5.27 ± 0.1
(Sánchez-Ccoyllo et al., 2009)	Brazil	LDV	2004	15
(Park et al., 2011)	US	LDV	2010	4.7
(Dallmann et al., 2013)	US	LDV	2010	1.43 ± 0.07
(Deng et al., 2015)	China	LDV + HDV	2012	6.05 ± 5.94
(Brimblecombe et al., 2015)	Honk-Kong	LDV	2014	3.1 ± 0.39
(Zhang et al., 2015)	China	LDV + HDV	2014	3.1

For $\text{PM}_{2.5}$, the emission factor for the total fleet is $55 \pm 27 \text{ mg km}^{-1}$; this factor includes non-exhaust emissions such as tire wear, brake wear, road surface wear, and resuspension. Compared to the LDV only measurement ($38 \pm 10 \text{ mg km}^{-1}$), the impact of diesel emissions is

significant; a 40% increase of PM_{2.5} emissions is observed. The EFs are in good agreement with the results from the remote sensing study conducted by Baalbaki et al. in 2011 on different road segments in Beirut which reported an EF ranging between 41.6 and 94.2 mg km⁻¹ during the afternoon and the evening respectively (Baalbaki et al., 2013). The results are higher than those of other recent studies dominated by gasoline fueled vehicles such as Mancilla and Mendoza (2012), and Ning et al. (2008), which is related not only to the fleet characteristics but also to the driving conditions. Park et al. (2011) reported an increase of PM_{2.5} exhaust emissions by 20% between low speed cruising (< 50 km h⁻¹) and high speed cruising (> 50 km h⁻¹) for LDV, with the most emissions during engine idling. In addition to the exhaust emissions increase, increased brake wear is a characteristic of the Lebanese driving condition. Also, in comparison to developed countries (US, Sweeden), road cleaning is not performed in Lebanon and consequently accounts to a certain amount of the excessive PM observed due to the resuspension process.

Table 4. Traffic EFs (g km⁻¹) for NO_x from different tunnel studies (± the standard deviation).

Study	Country	Fleet Type	Year	EF (g km ⁻¹)
This study	Lebanon	LDV	2014	1.51 ± 0.22
		LDV + HDV	2014	2.21 ± 0.57
(El-Fadel and Hashisho, 2000)	Lebanon	LDV + HDV	1999	2.64
(Kristensson et al., 2004)	Sweden	LDV + HDV	1999	1.36 ± 0.03
(Sánchez-Ccoyllo et al., 2009)	Brazil	LDV	2004	1.6 ± 0.3
(Park et al., 2011)	US	LDV	2010	0.94
(Dallmann et al., 2013)	US	LDV	2010	0.19 ± 0.008
(Deng et al., 2015)	China	LDV + HDV	2012	0.818 ± 0.755
(Brimblecombe et al., 2015)	Honk-Kong	LDV	2014	0.47 ± 0.27
(Zhang et al., 2015)	China	LDV + HDV	2014	1.23

Table 5. Traffic EFs (mg km^{-1}) for $\text{PM}_{2.5}$ from different tunnel studies ($\pm$ the standard deviation).

Study	Country	Fleet Type	Year	EF (mg km^{-1})
This study	Lebanon	LDV	2014	38.0 ± 10
		LDV + HDV	2014	55 ± 27
(Baalbaki et al., 2013)	Lebanon	LDV + HDV	2011	41.6
(Kristensson et al., 2004)	Sweden	LDV + HDV	1999	67 ± 5
(Laschober et al., 2004)	Austria	LDV + HDV	2002	46.8
(Ning et al., 2008)	US	LDV	2004	11.3 ± 2.59
(Ning et al., 2008)	US	LDV + HDV	2004	21.9 ± 3.9
(Sánchez-Ccoyllo et al., 2009)	Brazil	LDV (gasohol)	2004	92 ± 20
(Mancilla and Mendoza, 2012)	Mexico	LDV	2009	20.15
(Hung-Lung et al., 2007)	Taiwan	LDV + HDV	2005	38 ± 11
(Zhang et al., 2015)	China	LDV + HDV	2014	82.7

In Table 6 the EFs for the measured organics are listed together with the EFs from other studies. Of the measured NMVOCs, alkanes account for 13.48%, 2.31% aldehydes, 83.74% aromatics, and 0.47% alkenes. In the case of isoprene, this compound was long considered as an indicator of biogenic emissions, until a significant anthropogenic origin, namely road-transport, was identified (Borbon et al., 2001). As shown in table 6, very few studies reported EF for isoprene from road transport; the estimated EF from this study is $0.85 \pm 0.75 \text{ mg km}^{-1}$ for the total fleet. IVOCs are involved in the formation of secondary organic aerosols (SOA) (Robinson et al., 2007; Seinfeld and Pandis, 2006). In the case of linear alkane IVOC species, EF were not reported in previous tunnel studies to our knowledge and the current EF are the first. However, these reported values for individual alkane IVOC are subject to significant uncertainty since these species may partition between the gas and particle phases. The fraction of alkanes in the gas phase and in the particle phase may be different at the background site and in the tunnel, because the temperature inside and outside the tunnel varied by almost 5 degrees. Because the partitioning between the gas and particle phases depends not only on temperature, but also on the mass of organics in the particles, the alkane IVOC EF should be corrected once the organic fraction of $\text{PM}_{2.5}$ is analyzed. Of the measured VOCs, linear alkane IVOCs contribute to 1.59 %. It is likely that this contribution is underestimated, because the particle-phase is not measured here and because the fraction of alkane IVOCs in the gas phase is probably higher outside the tunnel than inside, as temperature is higher and concentrations

are more diluted outside. Considering the differences in the fleet characteristics, important differences are observed for most NMVOCs: they highly exceed EFs from other studies. The EFs of toluene, m,p-xylene and ethylbenzene from this study are up to 20 times higher than the values reported by Ait-Helal et al. (2015) for Belgium, Ammoura et al. (2014) for France, where the fleet has a higher portion diesel-running vehicles which produces 10 times less NMVOC than gasoline in passenger cars (EMEP, 2013). Also, the toluene/benzene ratio from this study (12 – 15) highly exceeds the ones determined from the near field measurements in Lebanon of Salameh et al. (2014) (exhaust: 2.75, evaporation: 4.8), as well as the data from Legreid et al. (2007) (up to 6.2). Based on these observations, it is assumed that additional evaporative emissions contribute to the EFs of organic compounds such as the diurnal evaporation and running loss emissions (Sawyer et al., 2000). Such emission sources are characterized by a significant toluene emission profile, based on the profiles established by Salameh et al.. However, in the absence of the C1-C5 hydrocarbons measurements identifying the precursors of evaporation (isopentane and butane, Zhang et al. (2013)), evaporation cannot be fully verified. Similarly to other VOC, the EFs for benzene in this study are higher than those of European studies. Lebanon EF is $13.37 \pm 11.97 \text{ mg km}^{-1}$ for the total fleet and while an EF between 2.3 and 6.8 mg km^{-1} is observed in European studies past the year 2000. In addition to the possible presence of additional emissions, benzene discrepancies could also be related to the national legislation: while the Lebanese legislation tolerates a 5% benzene content for gasoline until now, European legislation has a threshold of 1% since 2000 (EEC, 2000).

Furthermore, we reported in Table 7 the EFs estimated by EMEP tier 3 methodology using the same vehicle fleet characteristics as the fleet of this study (94.6% PC, 3.8% LDV-G, 0.5% LDV-D, 1.1% HDV). In addition, the EMEP tier 3 methodology was modified to take into account the local practice of catalyst removal based on the findings of Waked and Afif (2012). Consequently, 35% of the post-ECE fleet was degraded by two generations to account for the emission changes from such practices. When comparing the measured EFs to those modeled with EMEP, the CO EF shows a good agreement which could be caused by the fact that exhaust emissions of CO are controlled during the annual vehicle inspections in Lebanon based on European regulations. However, high discrepancies are observed for the other pollutants: 1) The NO_x EF is underestimated using EMEP EFs by a factor 4, 2) The $\text{PM}_{2.5}$ EF is also underestimated by a factor 2 even though non-exhaust emissions were also considered during the estimation of EMEP EFs. These discrepancies could be explained mainly by the

fleet characteristics (average vehicle mileage, average vehicle age, fuel consumption), the local maintenance practices presented previously (Catalyst and EGR removal), and the specific driving patterns in Beirut which are characterized by a high amount of traffic jams leading to low speed travels and recurrent deceleration-acceleration regimes (Mansour, 2011). Moreover, it is noted that the local reduction trends during the past 15 years, do not follow those suggested by other studies for other countries for CO and NO_x. Ban-Weiss et al. (2008) reported a reduction of 67% and 36% for NO_x and PM_{2.5} between 1997 and 2006 in the Caldecott tunnel in the US, McDonald et al. (2013) reported a reduction of up to 80% for CO. In Switzerland, Hueglin et al. (2006) reported a reduction of 36% for CO and NO_x between 1992 and 2004. However, over Lebanon, CO was reduced by 62% and 17% for NO_x between 1999 and 2014. The impact of these EF on the national emissions were not evaluated thoroughly, yet the findings of this study imply higher road-transport emissions at the national scale compared to the previous estimations based on EMEP (Waked and Afif, 2012).

Table 6. Traffic EFs (mg km⁻¹) for individual VOC from different tunnel studies ($\pm$ the standard deviation).

	2014	2014	1999	2000	2001	2002	2003	2003	2004	2004	2005	2009	2012	2011-2013
	This study	This study	(Kristensson et al., 2004)	(Hwa et al., 2002)	(Petrea, 2007)	(Stemmler et al., 2005)	(Ho et al., 2009)	(Petrea, 2007)	(Legreid et al., 2007)	(Martins et al., 2006)	(Hung-Lung et al., 2007)	(Araizaga et al., 2013)	(Ammoura et al., 2014b)	(Ait-Helal et al., 2015)
	Lebanon	Lebanon	Sweeden	Taiwan	Austria	Switzerland	China	UK	Switzerland	Brazil	Taiwan	Mexico	France	Belgium
	LDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV
isoprene	0.71 $\pm$ 0.5	0.85 $\pm$ 0.75							10.4 $\pm$ 3.6	0.55 $\pm$ 0.04	7.6 $\pm$ 7			0.58 $\pm$ 0.2
hexane	1.74 $\pm$ 1.19	5.15 $\pm$ 3.47					0.4 $\pm$ 0.3			6.8 $\pm$ 7.3				
hexane	14.3 $\pm$ 20.7	29.91 $\pm$ 27.53		4.18 $\pm$ 1.6	1.8 $\pm$ 0.4	0.6 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.5	2.4 $\pm$ 1		60.1 $\pm$ 62.7	5.7	9.3 $\pm$ 5		1.13 $\pm$ 0.38
benzene	14.17 $\pm$ 16.61	13.37 $\pm$ 11.97	17.3 $\pm$ 0.3	12.21 $\pm$ 3.3	6.8 $\pm$ 0.8	3.3 $\pm$ 0.3	4.5 $\pm$ 0.9	5.9 $\pm$ 2.6	2.3 $\pm$ 0.1	78.3 $\pm$ 72	5.9	17.3 $\pm$ 2.3	2.51 $\pm$ 0.38	2.93 $\pm$ 0.97
cyclohexane	0.43 $\pm$ 0.72	0.66 $\pm$ 0.42					0.3 $\pm$ 0.1			81.3 $\pm$ 112.7				
2-methylhexane	10.19 $\pm$ 6.73	19.85 $\pm$ 14.24					0.7 $\pm$ 0.3					4.2 $\pm$ 2.1		
isooctane	6.79 $\pm$ 3.02	13.02 $\pm$ 7.87												
heptane	7.94 $\pm$ 2.88	18.78 $\pm$ 12.07		1.46 $\pm$ 0.2	1.5 $\pm$ 1.4		0.9 $\pm$ 0.4	10 $\pm$ 4		41.1 $\pm$ 39.9	1.6			0.61 $\pm$ 0.2
toluene	102.08 $\pm$ 77.56	89.84 $\pm$ 51.13	67.3 $\pm$ 1	29.02 $\pm$ 5	12.6 $\pm$ 3.4	8.7 $\pm$ 0.5	12 $\pm$ 3.9	15.8 $\pm$ 7	5.7 $\pm$ 0.4	134.5 $\pm$ 135.4	29	44.6 $\pm$ 4.7	8.13 $\pm$ 1.94	8.11 $\pm$ 2.71
hexanal	0.01 $\pm$ 0	1.5 $\pm$ 0.25												
octane	2.79 $\pm$ 0.87	6.35 $\pm$ 3.71		1.31 $\pm$ 0.3			0.5 $\pm$ 0.2			29.3 $\pm$ 28.1	0.78			0.29 $\pm$ 0.1
ethylbenzene	22.26 $\pm$ 9.44	42.45 $\pm$ 23.4		5.88 $\pm$ 1.6	2.4 $\pm$ 1	1.4 $\pm$ 0.2	1.3 $\pm$ 0.4	3.5 $\pm$ 1.6		31.1 $\pm$ 33	5.3	6.1 $\pm$ 2	1.28 $\pm$ 0.28	1.04 $\pm$ 0.35
m,p-xylene	91 $\pm$ 87.21	99.05 $\pm$ 54.01	48.6 $\pm$ 0.8	8.95 $\pm$ 2.4	9.7 $\pm$ 3.4	4.2 $\pm$ 0.3	2.6 $\pm$ 0.9 1.1 $\pm$ 0.4	11.4 $\pm$ 2.5	3.3 $\pm$ 0.2	62 $\pm$ 62.8	8.4	16.7 $\pm$ 3	2.34 $\pm$ 0.48	1.74 $\pm$ 0.58
styrene	4.39 $\pm$ 1.39	8.95 $\pm$ 4.89								5.7 $\pm$ 6				
o-xylene	30.79 $\pm$ 11.94	59.01 $\pm$ 32.41	19.6 $\pm$ 0.4	7.88 $\pm$ 2.1	6 $\pm$ 2	1.9 $\pm$ 0.1	1.6 $\pm$ 0.6	4.4 $\pm$ 2	1.3 $\pm$ 0.1	44.4 $\pm$ 39.8	6.4	7.7 $\pm$ 1.5	1.69 $\pm$ 0.34	0.63 $\pm$ 0.21
nonane	1.06 $\pm$ 0.38	2.39 $\pm$ 1.27					0.7 $\pm$ 0.4			22.6 $\pm$ 22.5				
isopropylbenzene	1.13 $\pm$ 0.4	2.08 $\pm$ 1.16					0.1 $\pm$ 0.1							
3-ethyltoluene	20.45 $\pm$ 7.8	38.12 $\pm$ 21.02					1.4 $\pm$ 0.9					3.2 $\pm$ 0.5		
4-ethyltoluene	7.6 $\pm$ 3.04	14.25 $\pm$ 7.96					0.7 $\pm$ 0.8							
1,3,5-tmb	9.35 $\pm$ 3.46	17.6 $\pm$ 9.68		2.31 $\pm$ 0.4			0.8 $\pm$ 0.4			20.8 $\pm$ 17.7	3.7			0.63 $\pm$ 0.22
2-ethyltoluene	6.73 $\pm$ 2.44	13.7 $\pm$ 7.95					1.0 $\pm$ 0.7							

Table 6. (Continued)

	2014	2014	1999	2000	2001	2002	2003	2003	2004	2004	2005	2009	2012	2011-2013
	This study	This study	(Kristensson et al., 2004)	(Hwa et al., 2002)	(Petrea, 2007)	(Stemmler et al., 2005)	(Ho et al., 2009)	(Petrea, 2007)	(Legreid et al., 2007)	(Martins et al., 2006)	(Hung-Lung et al., 2007)	(Araizaga et al., 2013)	(Ammoura et al., 2014b)	(Ait-Helal et al., 2015)
	Lebanon	Lebanon	Sweeden	Taiwan	Austria	Switzerland	China	UK	Switzerland	Brazil	Taiwan	Mexico	France	Belgium
	LDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV+HDV	LDV
isobutylbenzene	0.23 ± 0.11	0.23 ± 0.18												
decane	0.78 ± 0.47	2.1 ± 1.09								14 ± 15.1				
butylbenzene	1.74 ± 0.63	2.31 ± 2.22												
nonanal	0.84 ± 0.59	0.78 ± 0.55												
undecane ^a	0.72 ± 0.34	1.92 ± 1.08								9.6 ± 10.4				
decanal	4.28 ± 2.44	3.89 ± 5.38												
dodecane ^a	0.65 ± 0.05	2.67 ± 1.41								6.2 ± 5.6				
undecanal	3.49 ± 0.72	1.65 ± 1.1												
tridecane ^a	0.63 ± 0.1	1.69 ± 0.81												
tetradecane ^a	1.06 ± 0.38	2.12 ± 1.07												
pentadecane ^a	1.68 ± 0.34	1.74 ± 1.44												
hexadecane ^a	1.2 ± 0.8	2.03 ± 1.35												

^a IVOC Species.

Table 6. Traffic EFs comparison between this study and EMEP Tier 3 estimations.

	This study	EMEP	EMEP
	LDV + HDV	LDV+HDV	LDV+HDV
	(g.Km⁻¹)	(Tier 3)	(Tier 3 Modified)
		(g.Km⁻¹)	(g.Km⁻¹)
CO	10.55 ± 3.01	9.61	12.41
NO _x (eq. NO ₂)	2.21 ± 0.57	0.48	0.58
PM _{2.5}	0.055 ± 0.027	0.019	0.020

4. Conclusion

Road transport emissions of CO, NO_x, PM_{2.5} and a selection of volatile organic compounds were determined in this tunnel study conducted at the Salim Slam tunnel, Lebanon. The carbon mass balance was used to quantify the EF of the different pollutants. This study highlights that emissions of CO and NO_x were reduced during the past fifteen years when compared to the results of El-Fadel and Hashisho (2000). High discrepancies are observed when comparing the results to other tunnel experiments (over Europe, the US and China) where different fleet characteristics exist. The emissions of VOC showed high emissions in comparison to other studies that might be attributed to additional emission sources such as the diurnal evaporation and the running loss evaporation. Also, due to their potential role in the formation of secondary organic aerosols, this study reported emission factors of linear alkane IVOC species (C11 to C16) from the gaseous phase for the first time in the region even though they exhibit high uncertainties. The results of the comparison to EMEP based EFs show that local practices and fleet characteristics lead to different EFs (NO_x and PM_{2.5}) than what is estimated in the national emission inventory.

There is still a need for more studies to provide further information on the EF of VOC and the individual vehicle categories; however, this study is the first to report recent EF for gaseous and particulate pollutants as well as individual VOC in the region. Furthermore, the results can be used to identify possible corrections to the EMEP EF specific to the country that could be implemented in the national emission inventory. Future work should also focus on the EF of PM number, as well as the speciation of the particulate matter to provide a better understanding of emissions.

References

- Afif, C., Chélala, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Jambert, C., Zaarour, R., Badaro Saliba, N., Perros, P., Rizk, T., 2008. SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Quality, Atmosphere & Health* 1, 167–178. doi:10.1007/s11869-008-0022-y
- Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO₂ concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere & Health* 2, 57–67. doi:10.1007/s11869-009-0034-2
- Ait-Helal, W., Beeldens, A., Boonen, E., Borbon, A., Boréave, A., Cazaunau, M., Chen, H., Daële, V., Dupart, Y., Gaimoz, C., Gallus, M., George, C., Grand, N., Grosselin, B., Herrmann, H., Ifang, S., Kurtenbach, R., Maille, M., Marjanovic, I., Mellouki, A., Miet, K., Mothes, F., Poulain, L., Rabe, R., Zapf, P., Kleffmann, J., Doussin, J.-F., 2015. On-road measurements of {NMVOCs} and NO_x: Determination of light-duty vehicles emission factors from tunnel studies in Brussels city center. *Atmospheric Environment* 122, 799–807. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.066
- Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., Chevallier, F., 2014a. Atmospheric measurements of ratios between CO₂ and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 12871–12882. doi:10.5194/acp-14-12871-2014
- Araizaga, A.E., Mancilla, Y., Mendoza, A., 2013. Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study. *International Journal of Environmental Research* 7, 277–292.
- Baalbaki, R., Al-Assaad, K., Mehanna, C.-J., Saliba, N.A., Katurji, M., Roumié, M., 2013. Road versus roadside particle size distribution in a hot Mediterranean summer—Estimation of fleet emission factors. *Journal of the Air & Waste Management Association* 63, 327–335. doi:10.1080/10962247.2012.761660
- 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. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.049>
- Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2001. An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmospheric Environment* 35, 3749–3760. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00170-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4)
- Brimblecombe, P., Townsend, T., Lau, C.F., Rakowska, A., Chan, T.L., Močnik, G., Ning, Z., 2015. Through-tunnel estimates of vehicle fleet emission factors. *Atmospheric Environment* 123, Part A, 180–189. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.086>
- Dallmann, T.R., DeMartini, S.J., Kirchstetter, T.W., Herndon, S.C., Onasch, T.B., Wood, E.C., Harley, R.A., 2012. On-Road Measurement of Gas and Particle Phase Pollutant Emission Factors for Individual Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology* 46, 8511–8518. doi:[10.1021/es301936c](http://dx.doi.org/10.1021/es301936c)
- Dallmann, T.R., Kirchstetter, T.W., DeMartini, S.J., Harley, R.A., 2013. Quantifying On-Road Emissions from Gasoline-Powered Motor Vehicles: Accounting for the Presence of Medium- and Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology* 47, 13873–13881. doi:[10.1021/es402875u](http://dx.doi.org/10.1021/es402875u)
- Deng, Y., Chen, C., Li, Q., Hu, Q., Yuan, H., Li, J., Li, Y., 2015. Measurements of real-world vehicle {CO} and {NO_x} fleet average emissions in urban tunnels of two cities in China. *Atmospheric Environment* 122, 417–426. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.036>
- Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., Galloo, J.-C., 2011. Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *J. Environ. Monit.* 13, 983–990. doi:[10.1039/C0EM00354A](http://dx.doi.org/10.1039/C0EM00354A)
- EEC, 2000. Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air.
- El-Fadel, M., Hashisho, Z., 2001. Vehicular Emissions in Roadway Tunnels: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31, 125–174. doi:[10.1080/20016491089190](http://dx.doi.org/10.1080/20016491089190)

- El-Fadel, M., Hashisho, Z., 2000. Vehicular emissions and air quality assessment in roadway tunnels: the Salim Slam tunnel. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 5, 355–372. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1361-9209\(00\)00004-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1361-9209(00)00004-3)
- EMEP, 2013. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook. European Environment Agency.
- Franco, V., Kousoulidou, M., Muntean, M., Ntziachristos, L., Hausberger, S., Dilara, P., 2013. Road vehicle emission factors development: A review. *Atmospheric Environment* 70, 84–97. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.006>
- Geller, M., Sardar, S.B., Phuleria, H., Fine, P., Sioutas, C., 2005. Measurements of Particle Number and Mass Concentrations and Size Distributions in a Tunnel Environment. *Environmental Science & Technology* 39, 8653–8663. doi:10.1021/es050360s
- Grieshop, A.P., Lipsky, E.M., Pekney, N.J., Takahama, S., Robinson, A.L., 2006. Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. *Atmospheric Environment* 40, Supplement 2, 287–298. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.064>
- Heywood, J., 1988. *Internal Combustion Engine Fundamentals*, 1st Edition. ed. McGraw-Hill Book Co.
- Ho, K.F., Lee, S.C., Ho, W.K., Blake, D.R., Cheng, Y., Li, Y.S., Ho, S.S.H., Fung, K., Louie, P.K.K., Park, D., 2009. Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 7491–7504. doi:10.5194/acp-9-7491-2009
- Hueglin, C., Buchmann, B., Weber, R.O., 2006. Long-term observation of real-world road traffic emission factors on a motorway in Switzerland. *Atmospheric Environment* 40, 3696–3709. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.020>
- Hung-Lung, C., Ching-Shyung, H., Shih-Yu, C., Ming-Ching, W., Sen-Yi, M., Yao-Sheng, H., 2007. Emission factors and characteristics of criteria pollutants and volatile organic compounds (VOCs) in a freeway tunnel study. *Science of The Total Environment* 381, 200–211. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.039>
- Hwa, M.-Y., Hsieh, C.-C., Wu, T.-C., Chang, L.-F.W., 2002. Real-world vehicle emissions and {VOCs} profile in the Taipei tunnel located at Taiwan Taipei area. *Atmospheric Environment* 36, 1993–2002. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00148-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00148-6)

- Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Kreisberg, N.M., Stolzenburg, M.R., Hering, S.V., 1999. On-road measurement of fine particle and nitrogen oxide emissions from light- and heavy-duty motor vehicles. *Atmospheric Environment* 33, 2955–2968. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00089-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00089-8)
- Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J.P., 2004. Nanoparticle emissions on Minnesota highways. *Atmospheric Environment* 38, 9–19. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.037>
- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment* 38, 657–673. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.030>
- Laschober, C., Limbeck, A., Rendl, J., Puxbaum, H., 2004. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen-tunnel (Vienna, Austria). *Atmospheric Environment* 38, 2187–2195. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.017>
- Legreid, G., Reimann, S., Steinbacher, M., Staehelin, J., Young, D., Stemmler, K., 2007. ‘Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions. *Environmental Science & Technology* 41, 7060–7066. doi:10.1021/es062309+
- Mancilla, Y., Mendoza, A., 2012. A tunnel study to characterize PM_{2.5} emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico. *Atmospheric Environment* 59, 449–460. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.025>
- Mansour, C., Zgheib, E., Saba, S., 2011. Evaluating impact of electrified vehicles on fuel consumption and CO₂ emissions reduction in Lebanese driving conditions using onboard GPS survey. *Energy Procedia* 6, 261–276. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.05.030>
- Martins, L.D., Andrade, M.F., Freitas, E.D., Pretto, A., Gatti, L.V., Albuquerque, É.L., Tomaz, E., Guardani, M.L., Martins, M.H.R.B., Olimpio, M.A., 2006. Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling Through Road Tunnels in São Paulo, Brazil. *Environmental Science & Technology* 40, 6722–6729. doi:10.1021/es052441u

- McDonald, B.C., Gentner, D.R., Goldstein, A.H., Harley, R.A., 2013. Long-Term Trends in Motor Vehicle Emissions in U.S. Urban Areas. *Environmental Science & Technology* 47, 10022–10031. doi:10.1021/es401034z
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Susanne V. Hering, 1998. On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environmental Science & Technology* 32, 450–455. doi:10.1021/es970566w
- MoE/UNDP/GEF, 2015. National greenhouse gas inventory report and mitigation analysis for the transport sector in Lebanon. Lebanese Ministry of Environment.
- Ning, Z., Polidori, A., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2008. Emission factors of {PM} species based on freeway measurements and comparison with tunnel and dynamometer studies. *Atmospheric Environment* 42, 3099–3114. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.039
- Park, S.S., Kozawa, K., Fruin, S., Mara, S., Hsu, Y.-K., Jakober, C., Winer, A., Hemer, J., 2011. Emission Factors for High-Emitting Vehicles Based on On-Road Measurements of Individual Vehicle Exhaust with a Mobile Measurement Platform. *Journal of the Air & Waste Management Association* 61, 1046–1056. doi:10.1080/10473289.2011.595981
- Petrea, M., 2007. Emissions of Non-methane Volatile Organic Compounds (NMVOC) from Vehicular Traffic in Europe (Dissertation).
- 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. doi:10.1126/science.1133061
- Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., Locoge, N., 2014. Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 10867–10877. doi:10.1007/s11356-014-2978-5
- Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Locoge, N., 2016. Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3595–3607. doi:10.5194/acp-16-3595-2016

- Sánchez-Ccoyllo, O.R., Ynoue, R.Y., Martins, L.D., Astolfo, R., Miranda, R.M., Freitas, E.D., Borges, A.S., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., Andrade, M.F., 2009. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 149, 241–249. doi:10.1007/s10661-008-0198-5
- Sawyer, R.F., Harley, R.A., Cadle, S.H., Norbeck, J.M., Slott, R., Bravo, H.A., 2000. Mobile sources critical review: 1998 {NARSTO} assessment. *Atmospheric Environment* 34, 2161–2181. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00463-X
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Second Edition. ed. John Wiley & Sons.
- Singer, B.C., Harley, R.A., 1996. A Fuel-Based Motor Vehicle Emission Inventory. *Journal of the Air & Waste Management Association* 46, 581–593. doi:10.1080/10473289.1996.10467492
- Stemmler, K., Bugmann, S., Buchmann, B., Reimann, S., Staehelin, J., 2005. Large decrease of {VOC} emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study. *Atmospheric Environment* 39, 1009–1018. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.010
- Waked, A., Afif, C., 2012. Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region. *Atmospheric Environment* 61, 446–452. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.064
- Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* 50, 88–96. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.058
- Waked, A., Seigneur, C., Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Afif, C., Borbon, A., Formenti, P., Sauvage, S., 2013. Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5873–5886. doi:10.5194/acp-13-5873-2013
- Zhang, Y., Wang, X., Li, G., Yang, W., Huang, Z., Zhang, Z., Huang, X., Deng, W., Liu, T., Huang, Z., Zhang, Z., 2015b. Emission factors of fine particles, carbonaceous aerosols and traces gases from road vehicles: Recent tests in an urban tunnel in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* 122, 876–884. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.024

Zhang, Y., Wang, X., Zhang, Z., Lü, S., Shao, M., Lee, F.S.C., Yu, J., 2013. Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China. *Atmospheric Environment* 79, 110–118. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.029>

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

1. Conclusion

Dans le contexte des travaux sur la pollution atmosphérique, la modélisation par le biais des modèles de chimie de transport complète l'information extraite des mesures pour permettre une meilleure compréhension des mécanismes de formation, destruction et dispersion des polluants. Les modèles de chimie transport permettent également de faire de la prévision de la qualité de l'air, des études d'impact et de modélisation inverse. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement des travaux de modélisation menés au Liban.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons présenté la pollution atmosphérique, des processus d'émission, de dispersion et leur modélisation.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré aux travaux de modélisation de la qualité de l'air pour une partie de l'été 2011. En fait, les travaux précédents conclus par Waked et al. ont montré une surestimation importante de l'ozone à la sortie du modèle ayant pour origine les conditions aux limites extraites du modèle global MOZART-4. Ainsi, dans la première étude de cette thèse, nous avons réévalué les conditions aux limites en remplaçant les données de MOZART-4 par les résultats d'une modélisation régionale du Moyen-Orient. Pour faire une simulation de la qualité de l'air sur le Moyen-Orient, nous avons utilisé les données de l'inventaire d'émission global EDGAR-HTAP. Dans ce cadre, nous avons comparé dans un premier temps les émissions d'EDGAR-HTAP à l'inventaire régional d'EMEP sur l'Europe. Bien qu'EDGAR-HTAP est basé sur les émissions d'EMEP sur l'Europe, les émissions d'EMEP ont été re-spatialisées dans EDGAR-HTAP pour avoir une résolution spatiale plus fine. Ainsi, d'importantes différences ont été observées au niveau de l'allocation spatiale des zones aux fortes émissions. En comparaison aux observations du réseau Airbase, la reprise d'une même simulation de Polyphemus avec les deux inventaires a montré que les résultats des deux simulations respectent les critères de qualité avec des statistiques très rapprochées, bien que les statistiques obtenues en

utilisant EDGAR-HTAP sont meilleures. Une deuxième comparaison a ensuite été réalisée au niveau du Liban. Cette dernière a démontré que l'inventaire local développé par Waked et al. (2011) et celui d'EDGAR-HTAP sont totalement différents et n'ont pas ni la même spatialisation ni les mêmes totaux, avec 3 fois plus de NH_3 et de SO_x et 2 fois plus de CO. Ainsi, les émissions proposées par EDGAR-HTAP ne peuvent pas être utilisées pour une modélisation à l'échelle du Liban. Nous nous sommes donc limités à l'utilisation de ces données à l'échelle régionale seulement, ce qui nous a permis de générer des conditions aux limites pour le Liban qui amortissent le passage de la résolution du modèle global MOZART-4 à la résolution du Liban avec des résultats satisfaisants.

Le troisième chapitre de cette thèse s'est concentrée sur la modélisation de la météorologie et de la qualité de l'air pour l'année 2014 afin d'évaluer les pratiques mises en place précédemment à la lumière des nouvelles observations réalisées par le réseau national de la qualité de l'air, auxquelles s'ajoute une campagne de mesure de $\text{PM}_{2.5}$ qui a été réalisée simultanément sur deux sites pendant six mois afin de fournir des observations sur le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC) pour l'évaluation du modèle. Les résultats de cette étude se sont avérés être cohérents en comparaison aux observations avec des statistiques qui respectent les critères de qualité retrouvés dans la littérature. En ce qui concerne les champs météorologiques qui sont utilisés en entrée du modèle de qualité de l'air, ils ont été simulés en utilisant le modèle WRF sur le Liban et Beyrouth. La comparaison des sorties de WRF aux observations montre que le modèle reproduit bien la pression atmosphérique, la température de surface et l'humidité relative avec des corrélations supérieures à 0.5. Pour la direction et la vitesse du vent, les corrélations sont plus faibles avec une importante variabilité saisonnière. Le modèle atteint une corrélation de 0.7 en été alors qu'en hiver la corrélation est de 0.3. En ce qui concerne le modèle de qualité de l'air, le modèle reproduit bien les profils journaliers du CO et d'ozone. En revanche, le modèle sous-estime les concentrations de NO_2 sur l'ensemble des stations et surestime les concentrations de SO_2 . La comparaison saisonnière des statistiques d'ozone, montre de meilleures performances durant l'été qu'en hiver conformément à ce que l'on trouve dans la littérature. Quant aux $\text{PM}_{2.5}$, le modèle estime bien les concentrations mais sous-estime d'un facteur 2 la composante organique ($\text{OC}_{2.5}$) sur Beyrouth.

Enfin, pour conclure les travaux de cette thèse, une dernière étude est présentée au chapitre quatre. Cette dernière consiste à établir des facteurs d'émission du transport routier au Liban pour différents polluants dont le CO, NO_x, PM_{2.5} et les COV individuels. Une campagne de mesures a été réalisée au tunnel Salim Slam à Beyrouth. Durant cette campagne, les observations des polluants étudiés et du CO₂ ont été effectuées à l'intérieur et à l'extérieur du tunnel afin de pouvoir quantifier les émissions en fonction de la quantité de carburant brûlée pendant le déplacement. Ces mesures ont montré que les facteurs d'émissions locaux sont sensiblement différents de ceux qu'on estime avec les méthodologies proposées par les inventaires des régions développées comme l'Europe suite aux différentes caractéristiques du secteur (la composition du fuel, l'âge moyen des véhicules ; la composition du trafic, les pratiques de maintenance, ...). A l'exception des COV, les résultats de cette étude sont dans le même intervalle que ceux présentés dans la littérature. Par contre, les mesures de COV montrent des FE très élevés, pouvant atteindre 20 fois les FE retrouvés dans la littérature. De plus, en comparaison aux mesures faites en champs proche par Salameh et al. (2014), on trouve des ratio Toluène/Benzène 3 fois plus élevés, ce qui suggère la présence de sources additionnelles autre que la combustion de carburant.

2. Perspectives

L'ensemble des travaux accomplis dans le cadre de cette thèse ont abouti à de nouvelles conclusions et donc à de nouvelles perspectives pour les prochains travaux.

2.1. La mise en place d'un inventaire régional

Les résultats des simulations faites sur un domaine assez petit tel que le Liban, ont montré une sensibilité importante aux conditions aux limites surtout dans le cas de l'O₃. L'amortissement du passage du modèle global MOZART-4 au domaine local par l'intermédiaire d'un domaine régional (Moyen-Orient) a corrigé les surestimations observées dans les études précédentes. Dans le cadre de cette étude, la modélisation régionale a été réalisée en utilisant l'inventaire global EDGAR-HTAP. Cependant, nous avons identifié plusieurs incohérences spatiales et incertitudes sur les émissions d'EDGAR-HTAP à l'échelle sur le Liban. A présent, l'utilisation des modèles de chimie transport se répand de plus en plus dans la région, mais les inventaires établis restent

toujours privés. Ainsi, la compilation d'un inventaire régional permettrait de réduire les incertitudes de façon bénéficiaire à l'ensemble des pays de la région.

2.2. La mise à jour de l'inventaire national

Suite aux changements démographiques récents au Liban depuis le début du conflit syrien, et aux FE sous-estimés dans le cas du trafic routier, l'inventaire disponible devrait être amélioré pour les travaux de modélisation. Pour cela, il est nécessaire de mettre à jour une nouvelle version de l'inventaire qui pourrait être développé à haute résolution pour l'ensemble des points chauds du pays et permettre une étude d'impact détaillée du conflit syrien sur le Liban.

2.3. Le calcul des facteurs d'émission des particules (en masse et en nombre) issues du transport routier

Durant la campagne de mesure en tunnel, des mesures des espèces organiques des $PM_{2.5}$ ont été effectuées, ainsi que des mesures des concentrations en nombre des particules. En raison du retard des analyses pour des raisons techniques, les résultats n'ont pas été étudiés dans le cadre de cette thèse. Des études sont donc nécessaires pour compléter les travaux sur les émissions du transport routier et mieux comprendre les émissions des composés semi-volatiles et du nombre de particules.

2.4. L'application du modèle sources-récepteur PMF aux mesures des PM de la campagne longue durée

Durant cette thèse, une campagne de prélèvement des $PM_{2.5}$ sur des filtres en fibre de quartz a été effectué pendant 6 mois sur deux sites simultanés (comptant presque 100 échantillons par site). Une partie des résultats de cette campagne a été utilisé pour l'évaluation des $PM_{2.5}$, $OC_{2.5}$ et $EC_{2.5}$ lors de la simulation de l'année 2014. Or à présent, l'analyse chimique des $PM_{2.5}$ de ces échantillons n'a pas été achevée. Une fois l'analyse chimique complétée, l'application de la PMF (Positive Matrix Factorization) pour l'estimation de la contribution des sources doit être faite. Cette application permet de faire une inter-comparaison entre un site urbain et un site péri-urbain et établir une certaine corrélation entre eux si possible.

2.5. Assimilation de données à l'aide de WRF-FDDA

Les résultats de la modélisation de l'année 2014 ont montré de bonne corrélation l'ensemble des variables étudiées outre les composantes du vent, ce qui est courant dans la littérature (Jiménez and Dudhia, 2012; Waked et al., 2013). D'après Pan et al. (2015), l'implantation de WRF-FDDA (WRF Four-Dimensional Data Assimilation) permet d'améliorer les estimations des composantes du vent grâce aux techniques d'assimilations des observations, « observation nudging ».

2.6. Réalisation de mesure en altitude

A présent, l'ensemble des travaux réalisés au Liban se limitaient aux observations faites à la surface terrestre. En terme de modélisation, ces pratiques ont permis d'évaluer les modèles météorologiques et CTM au niveau du sol seulement. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir à présent des mesures en altitudes de la hauteur de la couche limite et ses profils verticaux de la qualité de l'air et de la météorologie pour une meilleure compréhension des échanges verticaux et du transport longue distance, des variations de hauteur de la couche limite, et des caractéristiques physiques et chimiques des aérosols à différentes altitudes.

Bibliographie

- [1] Abdallah, C., Sartelet, K., Afif, C., 2016. Influence of boundary conditions and anthropogenic emission inventories on simulated O₃ and PM_{2.5} concentrations over Lebanon. *Atmospheric Pollution Research*.
- [2] Afif, C., Chélala, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Jambert, C., Zaarour, R., Badaro Saliba, N., Perros, P.E., Rizk, T., 2008. SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Quality, Atmosphere & Health* 1, 167–178. doi:10.1007/s11869-008-0022-y
- [3] Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO₂ concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere & Health* 2, 57–67. doi:10.1007/s11869-009-0034-2
- [4] Airbase, 2009. <http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase>.
- [5] Ait-Helal, W., Beeldens, A., Boonen, E., Borbon, A., Boréave, A., Cazaunau, M., Chen, H., Daële, V., Dupart, Y., Gaimoz, C., Gallus, M., George, C., Grand, N., Grosselin, B., Herrmann, H., Ifang, S., Kurtenbach, R., Maille, M., Marjanovic, I., Mellouki, A., Miet, K., Mothes, F., Poulain, L., Rabe, R., Zapf, P., Kleffmann, J., Doussin, J.-F., 2015. On-road measurements of NMVOCs and NO_x: Determination of light-duty vehicles emission factors from tunnel studies in Brussels city center. *Atmospheric Environment* 122, 799–807. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.066>
- [6] Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., Chevallier, F., 2014. Atmospheric measurements of ratios between CO₂ and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 12871–12882. doi:10.5194/acp-14-12871-2014
- [7] Anderson, J.O., Thundiyil, J.G., Stolbach, A., 2012. Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *Journal of Medical Toxicology* 8, 166–175. doi:10.1007/s13181-011-0203-1

- [8] Araizaga, A.E., Mancilla, Y., Mendoza, A., 2013. Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study. *International Journal of Environmental Research* 7, 277–292.
- [9] Artelt, S., Kock, H., König, H.P., Levsen, K., Rosner, G., 1999. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment* 33, 3559–3567. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00109-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00109-0)
- [10] Baalbaki, R., Al-Assaad, K., Mehanna, C.-J., Saliba, N.A., Katurji, M., Roumié, M., 2013. Road versus roadside particle size distribution in a hot Mediterranean summer—Estimation of fleet emission factors. *Journal of the Air & Waste Management Association* 63, 327–335. doi:[10.1080/10962247.2012.761660](https://doi.org/10.1080/10962247.2012.761660)
- [11] Baldasano, J.M., Pay, M.T., Jorba, O., Gassó, S., Jiménez-Guerrero, P., 2011. An annual assessment of air quality with the CALIOPE modeling system over Spain. *Science of The Total Environment* 409, 2163–2178. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.041>
- [12] Balzarini, A., Angelini, F., Ferrero, L., Moscatelli, M., Perrone, M.G., Pirovano, G., Riva, G.M., Sangiorgi, G., Toppetti, A.M., Gobbi, G.P., Bolzacchini, E., 2014. Sensitivity analysis of PBL schemes by comparing WRF model and experimental data. *Geoscientific Model Development Discussions* 7, 6133–6171. doi:[10.5194/gmdd-7-6133-2014](https://doi.org/10.5194/gmdd-7-6133-2014)
- [13] Banks, R.F., Tiana-Alsina, J., Baldasano, J.M., Rocadenbosch, F., Papayannis, A., Solomos, S., Tzanis, C.G., 2016. Sensitivity of boundary-layer variables to PBL schemes in the WRF model based on surface meteorological observations, lidar, and radiosondes during the HygrA-CD campaign. *Atmospheric Research* 176–177, 185–201. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.02.024>
- [14] 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. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.049>
- [15] Beegum, S.N., Gherboudj, I., Chaouch, N., Couvidat, F., Menut, L., Ghedira, H., 2016. Simulating aerosols over Arabian Peninsula with CHIMERE: Sensitivity to soil,

surface parameters and anthropogenic emission inventories. *Atmospheric Environment* 128, 185–197. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.010>

[16] Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology* 25, 221–241. doi:10.1080/02786829608965393

[17] Bishop, G.A., Starkey, J.R., Ihlenfeldt, A., Williams, W.J., Stedman, D.H., 1989. IR longpath photometry: a remote sensing tool for automobile emissions. *Analytical Chemistry* 61, 671–677.

[18] Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2001. An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmospheric Environment* 35, 3749–3760. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00170-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4)

[19] Bossioli, E., Tombrou, M., Kalogiros, J., Allan, J., Bacak, A., Bezantakos, S., Biskos, G., Coe, H., Jones, B.T., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Percival, C.J., 2016. Atmospheric composition in the Eastern Mediterranean: Influence of biomass burning during summertime using the WRF-Chem model. *Atmospheric Environment* 132, 317–331. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.011>

[20] Boylan, J.W., Russell, A.G., 2006. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmospheric Environment* 40, 4946–4959. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.087>

[21] Bretherton, C.S., Park, S., 2009. A New Moist Turbulence Parameterization in the Community Atmosphere Model. *J. Climate* 22, 3422–3448. doi:10.1175/2008JCLI2556.1

[22] Brimblecombe, P., Townsend, T., Lau, C.F., Rakowska, A., Chan, T.L., Močnik, G., Ning, Z., 2015. Through-tunnel estimates of vehicle fleet emission factors. *Atmospheric Environment* 123, Part A, 180–189. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.086>

[23] Center for International Earth Science Information Network - CIESIN - Columbia University, United Nations Food and Agriculture Programme - FAO, Centro Internacional de Agricultura Tropical - CIAT, 2005. Gridded Population of the World, Version 3 (GPWv3): Population Count Grid, Future Estimates.

- [24] Chan, T.L., Ning, Z., Leung, C.W., Cheung, C.S., Hung, W.T., Dong, G., 2004. On-road remote sensing of petrol vehicle emissions measurement and emission factors estimation in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 38, 2055–2066. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.031
- [25] Cicero-Fernández, P., Long, J.R., Winer, A.M., 1997. Effects of Grades and Other Loads on On-Road Emissions of Hydrocarbons and Carbon Monoxide. *Journal of the Air & Waste Management Association* 47, 898–904. doi:10.1080/10473289.1997.10464455
- [26] Couvidat, F., Debry, É., Sartelet, K., Seigneur, C., 2012. A hydrophilic/hydrophobic organic (H₂O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, n/a–n/a. doi:10.1029/2011JD017214
- [27] Couvidat, F., Sartelet, K., 2015. The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach. *Geoscientific Model Development* 8, 1111–1138. doi:10.5194/gmd-8-1111-2015
- [28] Dallmann, T.R., DeMartini, S.J., Kirchstetter, T.W., Herndon, S.C., Onasch, T.B., Wood, E.C., Harley, R.A., 2012. On-Road Measurement of Gas and Particle Phase Pollutant Emission Factors for Individual Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology* 46, 8511–8518. doi:10.1021/es301936c
- [29] Dallmann, T.R., Kirchstetter, T.W., DeMartini, S.J., Harley, R.A., 2013. Quantifying On-Road Emissions from Gasoline-Powered Motor Vehicles: Accounting for the Presence of Medium- and Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology* 47, 13873–13881. doi:10.1021/es402875u
- [30] Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., Tombette, M., 2007. Technical Note: A new SIze REsolved Aerosol Model (SIREAM). *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 1537–1547. doi:10.5194/acp-7-1537-2007
- [31] Deng, Y., Chen, C., Li, Q., Hu, Q., Yuan, H., Li, J., Li, Y., 2015. Measurements of real-world vehicle CO and NO_x fleet average emissions in urban tunnels of two cities in China. *Atmospheric Environment* 122, 417–426. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.036

- [32] Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., Galloo, J.-C., 2011. Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *J. Environ. Monit.* 13, 983–990. doi:10.1039/C0EM00354A
- [33] EEC, 2012. Commission Regulation (EU) No 64/2012 of 23 January 2012 amending Regulation (EU) No 582/2011 implementing and amending Regulation (EC) No 595/2009 of the European Parliament and of the Council with respect to emissions from heavy duty vehicles (Euro VI) Text with EEA relevance.
- [34] EEC, 2011. Directive 582/2011/EEC - Emissions from heavy duty vehicles (Euro VI): certification rules.
- [35] EEC, 2000. Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air.
- [36] EEC, 1998. Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC.
- [37] El-Fadel, M., Hashisho, Z., 2001. Vehicular Emissions in Roadway Tunnels: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31, 125–174. doi:10.1080/20016491089190
- [38] El-Fadel, M., Hashisho, Z., 2000. Vehicular emissions and air quality assessment in roadway tunnels: the Salim Slam tunnel. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 5, 355–372. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1361-9209(00)00004-3
- [39] EMEP, 2013. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook. European Environment Agency.
- [40] 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. doi:10.5194/gmd-3-43-2010

- [41] EU, 2012. Commission Regulation (EU) No 459/2012 of 29 May 2012 amending Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council and Commission Regulation (EC) No 692/2008 as regards emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 6).
- [42] EU, 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- [43] EU, 2007. Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information (Text with EEA relevance).
- [44] EU, 2002. Directive 2002/51/EC of the European Parliament and of the Council of 19 July 2002 on the reduction of the level of pollutant emissions from two- and three-wheel motor vehicles and amending Directive 97/24/EC (Text with EEA relevance) - Statement by the Commission - Commission declaration as complement.
- [45] EU, 1998. Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC.
- [46] Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N. (Eds.), 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, in: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, San Diego, pp. 1–14.
- [47] Flagan, R.C., 1998. History of Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology* 28, 301–380. doi:10.1080/02786829808965530
- [48] Franco, V., Kousoulidou, M., Muntean, M., Ntziachristos, L., Hausberger, S., Dilara, P., 2013. Road vehicle emission factors development: A review. *Atmospheric Environment* 70, 84–97. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.006
- [49] Frey, H.C., Unal, A., Roupail, N.M., Colyar, J.D., 2003. On-Road Measurement of Vehicle Tailpipe Emissions Using a Portable Instrument. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 992–1002. doi:10.1080/10473289.2003.10466245

- [50] Geller, M., Sardar, S.B., Phuleria, H., Fine, P., Sioutas, C., 2005. Measurements of Particle Number and Mass Concentrations and Size Distributions in a Tunnel Environment. *Environmental Science & Technology* 39, 8653–8663. doi:10.1021/es050360s
- [51] Grieshop, A.P., Lipsky, E.M., Pekney, N.J., Takahama, S., Robinson, A.L., 2006. Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. *Atmospheric Environment* 40, Supplement 2, 287–298. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.064
- [52] 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. doi:10.5194/acp-6-3181-2006
- [53] Heywood, J., 1988. *Internal Combustion Engine Fundamentals*, 1st Edition. ed. McGraw-Hill Book Co.
- [54] Ho, K.F., Lee, S.C., Ho, W.K., Blake, D.R., Cheng, Y., Li, Y.S., Ho, S.S.H., Fung, K., Louie, P.K.K., Park, D., 2009. Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 7491–7504. doi:10.5194/acp-9-7491-2009
- [55] Hueglin, C., Buchmann, B., Weber, R.O., 2006. Long-term observation of real-world road traffic emission factors on a motorway in Switzerland. *Atmospheric Environment* 40, 3696–3709. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.020
- [56] Hung-Lung, C., Ching-Shyung, H., Shih-Yu, C., Ming-Ching, W., Sen-Yi, M., Yao-Sheng, H., 2007. Emission factors and characteristics of criteria pollutants and volatile organic compounds (VOCs) in a freeway tunnel study. *Science of The Total Environment* 381, 200–211. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.03.039
- [57] Hwa, M.-Y., Hsieh, C.-C., Wu, T.-C., Chang, L.-F.W., 2002. Real-world vehicle emissions and VOCs profile in the Taipei tunnel located at Taiwan Taipei area. *Atmospheric Environment* 36, 1993–2002. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00148-6
- [58] IPCC, 2006. *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*.

- [59] Janssens-Maenhout, G., Dentener, F., van Aardenne, J., Monni, S., Pagliari, V., Orlandini, L., Klimont, Z., Kurokawa, J., Akimoto, H., Ohara, T., Wankmüller, R., Battye, B., Grano, D., Zuber, A., Keating, T., 2012. EDGAR-HTAP: a harmonized gridded air pollution emission dataset based on national inventories (No. EUR 25229 EN). European Commission Joint Research Centre.
- [60] Jimenez, J.L., McManus, J.B., Shorter, J.H., Nelson, D.D., Zahniser, M.S., Koplow, M., McRae, G.J., Kolb, C.E., 2000. Cross road and mobile tunable infrared laser measurements of nitrous oxide emissions from motor vehicles. *Chemosphere - Global Change Science* 2, 397–412. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1465-9972\(00\)00019-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00019-2)
- [61] Kalenderski, S., Stenchikov, G., Zhao, C., 2013. Modeling a typical winter-time dust event over the Arabian Peninsula and the Red Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 1999–2014. doi:10.5194/acp-13-1999-2013
- [62] Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151, 362–367. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- [63] Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., Savigny, C. von, Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Moubasher, H., 2011. Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment* 45, 1223–1235. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.048>
- [64] Kean, A.J., Harley, R.A., Kendall, G.R., 2003. Effects of Vehicle Speed and Engine Load on Motor Vehicle Emissions. *Environmental Science & Technology* 37, 3739–3746. doi:10.1021/es0263588
- [65] Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International* 74, 136–143. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
- [66] Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Kreisberg, N.M., Stolzenburg, M.R., Hering, S.V., 1999. On-road measurement of fine particle and nitrogen oxide emissions from light- and heavy-duty motor vehicles. *Atmospheric Environment* 33, 2955–2968. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00089-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00089-8)

- [67] Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J.P., 2004. Nanoparticle emissions on Minnesota highways. *Atmospheric Environment* 38, 9–19. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.037>
- [68] Ko, Y.-W., Cho, C.-H., 2006. Characterization of large fleets of vehicle exhaust emissions in middle Taiwan by remote sensing. *The Science of the total environment* 354, 75–82. doi:[10.1016/j.scitotenv.2005.05.040](http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.040)
- [69] Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Hatzaki, M., Karali, A., Hadjinicolaou, P., Lelieveld, J., Lange, M.A., 2014. Spatio-temporal patterns of recent and future climate extremes in the eastern Mediterranean and Middle East region. *Natural Hazards and Earth System Sciences* 14, 1565–1577. doi:[10.5194/nhess-14-1565-2014](http://dx.doi.org/10.5194/nhess-14-1565-2014)
- [70] Kousoulidou, M., Ntziachristos, L., Mellios, G., Samaras, Z., 2008. Road-transport emission projections to 2020 in European urban environments. *Atmospheric Environment* 42, 7465–7475. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.002>
- [71] Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment* 38, 657–673. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.030>
- [72] Krupa, S.V., 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution* 124, 179–221. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00434-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00434-7)
- [73] Laschober, C., Limbeck, A., Rendl, J., Puxbaum, H., 2004. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen-tunnel (Vienna, Austria). *Atmospheric Environment* 38, 2187–2195. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.017>
- [74] Legreid, G., Reimann, S., Steinbacher, M., Staehelin, J., Young, D., Stemmler, K., 2007. Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions. *Environmental Science & Technology* 41, 7060–7066. doi:[10.1021/es062309+](http://dx.doi.org/10.1021/es062309+)
- [75] Lelieveld, J., Beirle, S., Hörmann, C., Stenchikov, G., Wagner, T., 2015. Abrupt recent trend changes in atmospheric nitrogen dioxide over the Middle East. *Science Advances* 1. doi:[10.1126/sciadv.1500498](http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1500498)

- [76] Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Kormann, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G.J., Scheeren, H.A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., Ziereis, H., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 794–799. doi:10.1126/science.1075457
- [77] Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, É., Korsakissok, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., Foudhil, H., 2007. Technical Note: The air quality modeling system Polyphemus. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5479–5487. doi:10.5194/acp-7-5479-2007
- [78] Mancilla, Y., Mendoza, A., 2012. A tunnel study to characterize PM_{2.5} emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico. *Atmospheric Environment* 59, 449–460. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.025
- [79] Mansour, C., Zgheib, E., Saba, S., 2011. Evaluating impact of electrified vehicles on fuel consumption and CO₂ emissions reduction in Lebanese driving conditions using onboard GPS survey. *Energy Procedia* 6, 261–276. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.05.030
- [80] Martins, L.D., Andrade, M.F., Freitas, E.D., Pretto, A., Gatti, L.V., Albuquerque, É.L., Tomaz, E., Guardani, M.L., Martins, M.H.R.B., Olimpio, M.A., 2006. Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling Through Road Tunnels in São Paulo, Brazil. *Environmental Science & Technology* 40, 6722–6729. doi:10.1021/es052441u
- [81] McDonald, B.C., Gentner, D.R., Goldstein, A.H., Harley, R.A., 2013. Long-Term Trends in Motor Vehicle Emissions in U.S. Urban Areas. *Environmental Science & Technology* 47, 10022–10031. doi:10.1021/es401034z
- [82] Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Susanne V. Hering, 1998. On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environmental Science & Technology* 32, 450–455. doi:10.1021/es970566w
- [83] MoE, 1996. Decision 52/1 of the Lebanese Ministry of Environment on Ambient Air, Water and Soil Pollution Standards.

- [84] MoE/EU/UNDP, 2014. Lebanese environmental assessment of the Syrian conflict & priority interventions. Lebanese Ministry of Environment.
- [85] MoE/UNDP/GEF, n.d. National Green House Gas inventory report and mitigation analysis for the transport sector in Lebanon.
- [86] NCAR, 2013. <http://www.acom.ucar.edu/gctm/mozart/subset.shtml>.
- [87] Nenes, A., Pandis, S., Pilinis, C., 1998. ISORROPIA: A New Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols. *Aquatic Geochemistry* 4, 123–152. doi:10.1023/A:1009604003981
- [88] Nine, R.D., Clark, N., Daley, J.J., Atkinson, C., 1999. Development of a heavy-duty chassis dynamometer driving route. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* 213, 561–574.
- [89] Ning, Z., Polidori, A., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2008. Emission factors of PM species based on freeway measurements and comparison with tunnel and dynamometer studies. *Atmospheric Environment* 42, 3099–3114. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.039>
- [90] Oh, S.H., Cavendish, J.C., 1985. Mathematical modeling of catalytic converter lightoff. Part II: model verification by engine-dynamometer experiments. *AIChE Journal* 31, 935–942.
- [91] Öztürk, F., Keleş, M., 2016. Wintertime chemical compositions of coarse and fine fractions of particulate matter in Bolu, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 14157–14172. doi:10.1007/s11356-016-6584-6
- [92] Pajot, K., 2000. Evaluation d'un modèle de pollution photochimique sur la région lyonnaise et mise en oeuvre de scénario de variation des émissions. Thèse Université de Paris 7.
- [93] Pan, L., Liu, Y., Liu, Y., Li, L., Jiang, Y., Cheng, W., Roux, G., 2015. Impact of four-dimensional data assimilation (FDDA) on urban climate analysis. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems* 7, 1997–2011. doi:10.1002/2015MS000487
- [94] Park, S.S., Kozawa, K., Fruin, S., Mara, S., Hsu, Y.-K., Jakober, C., Winer, A., Herner, J., 2011. Emission Factors for High-Emitting Vehicles Based on On-Road Measurements of Individual Vehicle Exhaust with a Mobile Measurement Platform.

Journal of the Air & Waste Management Association 61, 1046–1056.
doi:10.1080/10473289.2011.595981

[95] Pay, M.T., Piot, M., Jorba, O., Gassó, S., Gonçalves, M., Basart, S., Dabdub, D., Jiménez-Guerrero, P., Baldasano, J.M., 2010. A full year evaluation of the CALIOPE-EU air quality modeling system over Europe for 2004. *Atmospheric Environment* 44, 3322–3342. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.040

[96] Petrea, M., 2007. Emissions of Non-methane Volatile Organic Compounds (NMVOC) from Vehicular Traffic in Europe (Dissertation).

[97] Pierson, W.R., Brachaczek, W.W., 1982. Particulate Matter Associated with Vehicles on the Road. II. *Aerosol Science and Technology* 2, 1–40. doi:10.1080/02786828308958610

[98] Pun, B.K., Griffin, R.J., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., 2002. Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, AAC 4-1–AAC 4-15. doi:10.1029/2001JD000542

[99] 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. doi:10.1126/science.1133061

[100] Roustan, Y., Sartelet, K.N., Tombette, M., Debry, É., Sportisse, B., 2010. Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system. Part II: Model sensitivity analysis for 2001. *Atmospheric Environment* 44, 4219–4229. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.005

[101] Russell, A., Dennis, R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmospheric Environment* 34, 2283–2324. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00468-9

[102] Sadler, L., Jenkins, N., Legassick, W., Sokhi, R.S., 1996. Remote sensing of vehicle emissions on British urban roads. *Science of The Total Environment* 189–190, 155–160. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(96)05204-7

- [103] Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., Locoge, N., 2014. Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 10867–10877. doi:10.1007/s11356-014-2978-5
- [104] Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Léonardis, T., Brioude, J., Waked, A., Locoge, N., 2015. Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics. *Environ. Chem.* 12, 316–328.
- [105] Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Locoge, N., 2016. Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3595–3607. doi:10.5194/acp-16-3595-2016
- [106] Sánchez-Ccoyllo, O.R., Ynoue, R.Y., Martins, L.D., Astolfo, R., Miranda, R.M., Freitas, E.D., Borges, A.S., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., Andrade, M.F., 2009. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 149, 241–249. doi:10.1007/s10661-008-0198-5
- [107] Sartelet, K.N., Couvidat, F., Seigneur, C., Roustan, Y., 2012. Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America. *Atmospheric Environment* 53, 131–141. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.046
- [108] Sartelet, K.N., Debry, E., Fahey, K., Roustan, Y., Tombette, M., Sportisse, B., 2007. Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system: Part I—Model-to-data comparison for 2001. *Atmospheric Environment* 41, 6116–6131. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.024
- [109] Sawyer, R.F., Harley, R.A., Cadle, S.H., Norbeck, J.M., Slott, R., Bravo, H.A., 2000. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmospheric Environment* 34, 2161–2181. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00463-X
- [110] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Second Edition. ed. John Wiley & Sons.

- [111] Singer, B.C., Harley, R.A., 1996. A Fuel-Based Motor Vehicle Emission Inventory. *Journal of the Air & Waste Management Association* 46, 581–593. doi:10.1080/10473289.1996.10467492
- [112] Sjödin, Å., Lenner, M., 1995. On-road measurements of single vehicle pollutant emissions, speed and acceleration for large fleets of vehicles in different traffic environments. *Science of The Total Environment* 169, 157–165. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04644-G
- [113] Skamarock, W., 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 (No. NCAR/TN-475+STR). Mesoscale and Microscale Meteorology Division.
- [114] Sportisse, B., 2010. *Fundamentals in Air Pollution - From Processes to Modelling*. Springer.
- [115] Stemmler, K., Bugmann, S., Buchmann, B., Reimann, S., Staehelin, J., 2005. Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study. *Atmospheric Environment* 39, 1009–1018. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.010
- [116] Streets, D.G., Bond, T.C., Carmichael, G.R., Fernandes, S.D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S.M., Tsai, N.Y., Wang, M.Q., Woo, J.-H., Yarber, K.F., 2003. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108, n/a–n/a. doi:10.1029/2002JD003093
- [117] Traver, M., Tennant, C., McDaniel, T., McConnell, S., Bailey, B., Maldonado, H., 2002. Interlaboratory Cross-Check of Heavy-Duty Vehicle Chassis Dynamometers. SAE Technical Paper. doi:10.4271/2002-01-2879
- [118] U.S. EPA, 1991. *Guideline for Regulatory Application of the Urban Airshed Model*. (Technical Report No. EPA-450/4-91-013). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC.
- [119] USGS, 2000. *United States Geological Survey Global Land Cover Map*.
- [120] Vallero, D.A. (Ed.), 2008. *Fundamentals of Air Pollution (Fourth Edition)*, Fourth Edition. ed. Academic Press.

- [121] Vojtisek-Lom, M., Cobb, J.T., 1997. Vehicle mass emissions measurement using a portable 5-Gas exhaust analyzer and engine computer data. *Proceedings of Emission Inventory: Planning for the Future Conference Air & Waste Management Association Pittsburgh, PA (USA)* 656–669.
- [122] Waked, A., Afif, C., 2012. Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region. *Atmospheric Environment* 61, 446–452. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.064>
- [123] Waked, A., Afif, C., Formenti, P., Chevaillier, S., El-Haddad, I., Doussin, J.-F., Borbon, A., Seigneur, C., 2014. Characterization of organic tracer compounds in PM_{2.5} at a semi-urban site in Beirut, Lebanon. *Atmospheric Research* 143, 85–94. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.02.006>
- [124] Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2015. Assessment of source contributions to air pollution in Beirut, Lebanon: a comparison of source-based and tracer-based modeling approaches. *Air Quality, Atmosphere & Health* 8, 495–505. doi:10.1007/s11869-014-0298-z
- [125] Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* 50, 88–96. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.058>
- [126] Waked, A., Seigneur, C., Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Afif, C., Borbon, A., Formenti, P., Sauvage, S., 2013. Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5873–5886. doi:10.5194/acp-13-5873-2013
- [127] WHO, 2014. Ambient (outdoor) air quality and health - Factsheet N°313.
- [128] WHO, 2013. Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. Press release N°221.
- [129] WHO, 2006. Air Quality Guidelines, Global Update 2005. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen.
- [130] WHO, 2005. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. (No. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02).
- [131] WHO, 2000. Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition. ed.

- [132] 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. doi:10.5194/gmd-4-625-2011
- [133] Yanowitz, J., McCormick, R.L., Graboski, M.S., 2000. In-Use Emissions from Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environmental Science & Technology* 34, 729–740. doi:10.1021/es990903w
- [134] Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M., Whitten, G.Z., 2005. Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05. Final Report to the US EPA (No. RT-04-00675).
- [135] Yli-Tuomi, T., Aarnio, P., Pirjola, L., Mäkelä, T., Hillamo, R., Jantunen, M., 2005. Emissions of fine particles, NO_x, and CO from on-road vehicles in Finland. *Atmospheric Environment* 39, 6696–6706. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.049
- [136] Zanis, P., Hadjinicolaou, P., Pozzer, A., Tyrllis, E., Dafka, S., Mihalopoulos, N., Lelieveld, J., 2014. Summertime free-tropospheric ozone pool over the eastern Mediterranean/Middle East. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 115–132. doi:10.5194/acp-14-115-2014
- [137] Zerefos, C.S., Kourtidis, K.A., Melas, D., Balis, D., Zanis, P., Katsaros, L., Mantis, H.T., Repapis, C., Isaksen, I., Sundet, J., Herman, J., Bhartia, P.K., Calpini, B., 2002. Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation (PAUR) Modulation Factors: An overview of the project. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, PAU 1-1–PAU 1-15. doi:10.1029/2000JD000134
- [138] Zhang, Y., Sartelet, K., Wu, S.-Y., Seigneur, C., 2013. Application of WRF/Chem-MADRID and WRF/Polyphemus in Europe – Part 1: Model description, evaluation of meteorological predictions, and aerosol–meteorology interactions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 6807–6843. doi:10.5194/acp-13-6807-2013
- [139] Zhang, Y., Wang, X., Li, G., Yang, W., Huang, Z., Zhang, Z., Huang, X., Deng, W., Liu, T., Huang, Z., Zhang, Z., 2015. Emission factors of fine particles, carbonaceous aerosols and traces gases from road vehicles: Recent tests in an urban tunnel in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* 122, 876–884. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.024

- [140] Zhang, Y., Wang, X., Zhang, Z., Lü, S., Shao, M., Lee, F.S.C., Yu, J., 2013. Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China. *Atmospheric Environment* 79, 110–118. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.029>
- [141] Zhu, S., Sartelet, K.N., Seigneur, C., 2015. A size-composition resolved aerosol model for simulating the dynamics of externally mixed particles: SCRAM (v 1.0). *Geoscientific Model Development* 8, 1595–1612. doi:[10.5194/gmd-8-1595-2015](https://doi.org/10.5194/gmd-8-1595-2015)