



Analyse du profil vertical de l'ozone dans la basse troposphère à Paris

Amélie Klein

► To cite this version:

Amélie Klein. Analyse du profil vertical de l'ozone dans la basse troposphère à Paris. Physique Atmosphérique et Océanique [physics.ao-ph]. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS192 . tel-02475868

HAL Id: tel-02475868

<https://theses.hal.science/tel-02475868v1>

Submitted on 12 Feb 2020

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PARIS VI - SORBONNE UNIVERSITE**

Spécialité : Sciences Physiques et Chimiques de l'Atmosphère

École doctorale des Sciences de l'Environnement d'Île de France

Présentée par **Amélie KLEIN**

Pour obtenir le grade de

Docteur de Sorbonne Université

Sous la direction de **François Ravetta** et **Jennie L. Thomas**

Sujet de la thèse :

**Analyse du profil vertical de l'ozone dans la basse
troposphère à Paris**

Soutenue le 10 Juillet 2018

Devant le jury composé de :

M. Hervé DELBARRE	Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère	Examineur
Mme. Céline MARI	Laboratoire d'Aérologie	Rapporteuse
M. Sébastien PAYAN	LATMOS	Président
M. François RAVETTA	LATMOS	Directeur de thèse
M. Jochen STUTZ	University of California	Examineur
Mme. Jennie L. THOMAS	LATMOS	Co-Directrice de thèse
M. Didier VOISIN	Institut des Géosciences de l'Environnement	Rapporteur

Remerciements

Je remercie d'abord François Ravetta et Jennie Thomas, mes directeurs de thèse, qui m'ont accompagnée tout au long de ces trois années et m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse. Je les remercie pour leur pédagogie, leur patience, leurs conseils et leur présence. Merci Jennie pour ces heures passées à m'enseigner comment coder dans un modèle de chimie-transport, et pour toutes les connaissances en programmation que j'ai pu acquérir grâce à toi. Merci François pour tes précieux conseils sur l'analyse des données expérimentales et pour ce suivi régulier tout en me laissant de l'autonomie qui a forcément contribué à mon bien-être pendant la thèse, et qui me sera utile à l'avenir.

Je tiens à remercier Gérard Ancellet pour sa contribution aux mesures LIDAR mais aussi pour m'avoir encadrée en stage de master et m'avoir donné envie de poursuivre en thèse. Je suis également très reconnaissante envers les équipes du LATMOS notamment Richard Wilson, Jacques Pelon et Andrea Pazmino ainsi que celles du LPCA et plus particulièrement Patrick Augustin, Elsa Dieudonné et Hervé Delbarre pour avoir participé à l'élaboration de ce travail de thèse. Un grand merci aussi à Jochen Stutz, qui, malgré la distance, a suivi mon travail de thèse depuis le début et a contribué au travail de modélisation numérique.

Je remercie vivement les rapporteurs, Céline Mari et Didier Voisin, d'avoir accepté de relire et corriger cette thèse. Je remercie enfin Sébastien Payan d'en avoir présidé la soutenance.

Je remercie mes collègues de bureau : Nikos, Claudia, Antonin et Christophe, avec qui j'ai partagé de grands moments de travail, mais aussi de rire et de joie. Et également un grand merci aux collègues et amis du LATMOS que j'ai pu rencontrer aux cours de ces trois années et qui ont égayé mes journées : Marco, Tommaso, Rémi, Leeko, Guillaume, Vincent, Laura, Aurélien, Sarah, Delphy, Jean-Christophe, Cristelle, Lola, David, Ludivine, Maya, Léa, Tatsuo et tous ceux que j'aurais pu oublier, je m'en excuse, mais que je remercie aussi. Une dédicace spéciale à Jacques pour son aide précieuse en Latex. Je remercie aussi mes amies, Clémentine, Delphine, Katia et Elin, qui ont emprunté pour la plupart le même chemin que moi et dont l'expérience en thèse a permis de nous soutenir mutuellement.

Je tiens à remercier Tanguy pour ses encouragements au cours de ces années de travail, même dans les moments les plus difficiles. Merci pour ta patience, pour tes conseils et pour ta bonne humeur au quotidien.

Enfin, je remercie tout particulièrement mes parents qui ont toujours cru en moi et qui, par leur soutien et leur présence depuis le début de ma scolarité, m'ont permis de réussir mes études et les terminer par ce doctorat. Un immense merci aussi à mes deux frères, Clément et Aurélien, ... sans oublier mes fidèles amis Picpus, Hemie et Léo.

Résumé

Analyse du profil vertical de l’ozone dans la basse troposphère à Paris

Les mesures de l’ozone en surface ne sont pas suffisantes pour comprendre les mécanismes de formation de l’ozone dans la partie basse de la troposphère. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé les instruments de la station QUALAIR, située à Paris, qui permettent d’obtenir des mesures de profils verticaux d’ozone ainsi que des mesures de dynamique atmosphérique et de colonnes intégrées de NO_2 sur les premiers kilomètres de l’atmosphère. Une première approche statistique, à partir de quatre années de mesures consécutives de LIDAR ozone (2011-2014), a permis de comprendre les mécanismes responsables du gradient vertical et de la variabilité saisonnière de l’ozone à Paris. Afin de mieux évaluer l’influence du transport sur la variabilité spatio-temporelle de l’ozone, un deuxième travail a consisté à étudier les résultats d’une campagne instrumentale, organisée à Paris, et durant laquelle des mesures en continu d’ozone, de champs de vent et de turbulence dans la couche limite atmosphérique ont été réalisées. Ce travail a permis d’étudier l’impact de la réincorporation de la couche résiduelle sur l’évolution de l’ozone en surface à l’échelle locale. De plus, un modèle lagrangien de dispersion de particules (FLEXPART-WRF) a été utilisé afin d’évaluer l’impact du transport nocturne d’une couche appauvrie en ozone sur la variabilité de l’ozone en surface à l’échelle régionale. Enfin, le développement d’un modèle de chimie-transport à une dimension (PACT 1D) a permis de quantifier l’influence du transport vertical et de la chimie sur l’évolution de l’ozone dans la couche limite au cours de la journée.

Mots clés

- pollution atmosphérique
- ozone
- Lidar
- couche limite urbaine
- transport vertical
- jets nocturnes
- modèle lagrangien de dispersion de particules
- modèle de chimie 1D
- Paris

Abstract

Analysis of the vertical profile of ozone in the lower troposphere over Paris

Surface ozone measurements are not sufficient to understand the mechanisms of ozone formation in the lower troposphere. In this study, we have used instruments from the QUALAIR station, located in Paris center, that can measure vertical profiles of ozone, atmospheric dynamics parameters, and integrated contents of NO_2 in the lowermost troposphere. First, a statistical analysis, using four years of ground based ozone LIDAR measurements (2011-2014), is done to understand the mechanisms responsible for the vertical gradient and the seasonal cycle of ozone in Paris. Then, in order to better assess the influence of transport on the spatial and temporal evolution of ozone, we focus on the results obtained from an instrumental campaign, organized in Paris, and during which continuous measurements of ozone, wind and turbulence in the atmospheric boundary layer were performed. The results show the impact of the entrainment of the residual layer into the mixed layer on the surface ozone variability in the morning at the local scale. A Lagrangian particle dispersion model (FLEXPART-WRF) is used to better assess the impact of the nocturnal transport of a clean ozone layer via nocturnal low level jets from Paris on the surface ozone evolution at the regional scale. Finally, a one dimensional chemical transport model (PACT 1D) is used to quantify the influence of vertical transport versus photochemistry on the evolution of boundary layer ozone during daytime.

Keywords

- atmospheric pollution
- ozone
- Lidar
- urban boundary layer
- vertical transport
- low level nocturnal jets
- lagrangian particle dispersion model
- 1D chemical model
- Paris

Table des matières

Introduction	17
1 La pollution à l’ozone en milieu urbain	21
1.1 La variabilité de l’ozone en surface	22
1.1.1 Généralités sur l’ozone troposphérique	22
1.1.2 Variation temporelle de l’ozone en surface	24
1.2 L’ozone au sein de la couche limite urbaine	28
1.2.1 Généralités sur la couche limite	28
1.2.2 Bilan de l’ozone dans la couche limite	29
1.2.3 Campagnes instrumentales réalisées en milieu urbain	30
1.3 Une plateforme d’observation de la colonne atmosphérique : QUALAIR . .	32
1.3.1 Enjeux scientifiques et instrumentation	33
1.3.2 Analyse de la base de données QUALAIR	33
2 Variation saisonnière du profil vertical d’ozone	35
2.1 Présentation générale	36
2.1.1 Objectifs	36
2.1.2 Résultats	36
2.2 Article	38
2.2.1 Abstract	39
2.2.2 Introduction	40
2.2.3 Measurements	43
2.2.3.1 AIRPARIF and Meteo-France measurements	43
2.2.3.2 Ozone LIDAR measurements	44
2.2.3.3 Boundary layer height	45
2.2.3.4 SAOZ measurements	45
2.2.4 Vertical gradients derived from in-situ measurements	47
2.2.4.1 Ozone	47
2.2.4.2 Nitrogen dioxide	48
2.2.4.3 Relationship between ozone and NO ₂ vertical gradients . .	50
2.2.5 Description of LIDAR measurements	51
2.2.5.1 Data description including measurements from 2011-2014 .	51

2.2.5.2	Comparison of LIDAR measurements and in-situ measurements of ozone	52
2.2.6	Analysis of seasonal average of LIDAR ozone vertical profiles	55
2.2.6.1	Seasonal variation of the ozone vertical gradient	57
2.2.6.2	Representativity of lower troposphere ozone integrated column	58
2.2.7	Conclusions	59
2.2.8	Acknowledgments	60
3	Transport régional et mélange vertical de l’ozone	63
3.1	Présentation générale	64
3.1.1	Objectifs	64
3.1.2	Résultats	64
3.2	Article	67
3.2.1	Abstract	68
3.2.2	Introduction	69
3.2.3	Measurements	70
3.2.3.1	VEGILOT campaign	70
3.2.3.2	Ozone Lidar	72
3.2.3.3	Wind Lidar	72
3.2.3.4	Aerosol Lidar	73
3.2.3.5	Boundary layer height	73
3.2.3.6	Operational air quality and meteorological measurements .	74
3.2.4	Measurements in Paris : 9-10 Sept. 2014	75
3.2.4.1	Ozone measurements and PBL dynamics	75
3.2.4.2	Processes controlling ozone	78
3.2.5	Impact on “next-day” ozone regionally	80
3.2.5.1	WRF and FLEXPART-WRF	80
3.2.5.2	NLLJ transport and "next-day" ozone	81
3.2.6	Conclusions and perspectives	85
3.2.7	Acknowledgments	86
4	Modélisation à une dimension de l’ozone à Paris	87
4.1	Introduction	88
4.2	Développement de PACT 1D	88
4.2.1	Description du modèle	88
4.2.2	Mécanismes chimiques : KPP	90
4.2.3	Mécanismes dynamiques	91
4.3	Simulation PACT 1D appliquée au cas d’étude VEGILOT	91
4.3.1	Description	92
4.3.1.1	Concentrations initiales	92
4.3.1.2	Constantes de photolyse	92

4.3.1.3	Aérosols	93
4.3.1.4	Emissions	93
4.3.1.5	Paramètres physiques	94
4.3.2	Résultats	95
4.3.2.1	Variation temporelle de l’ozone	95
4.3.2.2	Variation temporelle des NO _x et des O _x	96
4.3.2.3	Quantification du transport et de la chimie sur la variabi- lité de l’ozone en surface : premiers résultats et perspectives	97
4.3.3	Conclusions	99
Conclusion et perspectives		101
Bibliographie		103
Table des figures		121

Introduction

L’ozone est un polluant secondaire important à l’échelle urbaine puisque ce sont dans les villes et leurs banlieues que la plus forte exposition à la pollution à l’ozone est observée. Aujourd’hui, plus de la moitié de la population mondiale vit en ville, il est donc nécessaire d’approfondir nos connaissances sur les mécanismes de formation de l’ozone afin d’établir des réglementations en conséquence pour limiter la pollution à l’ozone (e.g. WHO, 2005; Royal Society, 2008; EPA, 2013). De nombreux moyens de surveillance de l’ozone ont été développés pour suivre ses variations en surface et prévenir d’éventuels pics de pollution. Mais ces mesures in situ seules ne permettent pas de comprendre les variations temporelles et spatiales de l’ozone. En effet, l’ozone est une espèce relativement stable qui ne résulte pas seulement de paramètres locaux et en surface comme les émissions locales des précurseurs de l’ozone mais aussi de facteurs régionaux et en altitude comme le transport régional de l’ozone dans la troposphère libre et le mélange vertical au sein de la couche limite atmosphérique (e.g. Langford et al., 2010; Kuang et al., 2011; Klein et al., 2014; Sullivan et al., 2017). Pour mieux comprendre les mécanismes de formation de l’ozone au sein de la couche limite atmosphérique, il est important d’étudier l’évolution de l’ozone au dessus de la surface. Des instruments de mesures comme des sondes ballons ou des LIDARs ozone ont été mis en place pour déterminer le profil vertical de l’ozone en ville sur les premiers kilomètres de l’atmosphère. Cependant, ces profileurs ne sont pas autonomes et ne sont généralement utilisés en continu que lors de pics de pollution à l’ozone ou lors de campagnes instrumentales ponctuelles en milieu urbain (e.g. Menut et al., 2000; Ancellet and Ravetta, 2005; Morris et al., 2010a; Kalabokas et al., 2012). Les mesures satellites quotidiennes de colonnes intégrées d’ozone seraient une bonne alternative mais leur résolution près de la surface est insuffisante pour rendre compte de la variabilité de l’ozone sur les premières couches de l’atmosphère. Les connaissances sur la compétition entre chimie et transport de l’ozone sur les basses couches de l’atmosphère demeurent donc aujourd’hui incomplètes.

L’objectif de ce travail de thèse est de caractériser le profil vertical de l’ozone au sein de la couche limite urbaine afin de mieux comprendre la contribution du transport et de la chimie dans la formation de l’ozone en milieu urbain. Les questions scientifiques que l’on posera dans le cadre de ce travail sont :

- Quelles sont les variations saisonnières de l’ozone sur les trois premiers kilomètres de l’atmosphère à Paris et quels mécanismes les gouvernent ?
- Quel est l’impact des transitions nuit/jour sur la variabilité de l’ozone à la surface

en milieu urbain ? Quelles sont les contributions respectives de la chimie et du mélange vertical ?

Pour répondre à ces questions, nous utiliserons les instruments de la plateforme d'observation QUALAIR (<http://qualair.aero.jussieu.fr>) localisée dans le centre de Paris, sur le site de Jussieu. L'originalité de cette plateforme est d'observer la colonne atmosphérique parisienne via des instruments de mesures intégrées comme le spectromètre UV-visible pour mesurer la colonne troposphérique de NO_2 ou des mesures de la stratification de l'atmosphère comme les LIDARs ozone ou aérosols. L'intérêt d'une telle plateforme sera tout d'abord de représenter la distribution verticale de l'ozone sur les trois premiers kilomètres de l'atmosphère et de compléter les données de surface obtenues à partir des mesures in situ des réseaux de qualité de l'air. Ensuite, les mesures de colonnes troposphériques de NO_2 et de dynamique atmosphérique permettront d'estimer l'influence respective de la chimie et du transport sur l'évolution verticale de l'ozone en milieu urbain.

Dans une première partie, nous étudierons quatre années de mesures consécutives (2011-2014) afin de comprendre les variations saisonnières des profils verticaux d'ozone dans la partie basse de la troposphère. Les instruments utilisés sont le LIDAR ozone avec lequel environ 230 profils journaliers ont été réalisés de manière ponctuelle durant cette période, le LIDAR aérosol (microlidar) utilisé de manière continue pour obtenir une climatologie de la couche limite urbaine et le spectromètre UV-visible (SAOZ) pour mesurer la colonne troposphérique de NO_2 . L'association de ces trois instruments combinés à des données de surface fournies par le réseau de qualité de l'air à Paris (AIRPARIF) permettra d'estimer les contributions de la chimie et du mélange vertical sur l'évolution saisonnière de l'ozone à Paris.

Cependant, si l'analyse statistique réalisée précédemment nous renseigne sur les différents mécanismes qui gouvernent le profil vertical de l'ozone, elle ne permet pas de quantifier l'influence de la dynamique atmosphérique et de la chimie sur la variation diurne de l'ozone au sein de la couche limite atmosphérique. Pour répondre à cette problématique, une campagne instrumentale de mesures en continu d'ozone et de paramètres atmosphériques (VEGILOT) a été organisée en Septembre 2014 à Paris. Les instruments déployés au cours de cette campagne et utilisés dans cette étude sont : les LIDARs ozone et aérosols, un LIDAR Doppler installé pour l'occasion sur le site de Jussieu ainsi que les données in situ de réseaux de qualité de l'air en Ile de France, Centre Val de Loire et Pays de la Loire. Nous combinerons ces instruments de mesures à l'échelle locale à des modèles de transport régional "Weather Research and Forecasting Model" (WRF) et FLEXPART-WRF afin de mieux comprendre l'impact du transport régional nocturne et du mélange vertical lors des transitions nuit/jour sur la variabilité surfacique de l'ozone. Enfin, la participation au développement et l'utilisation d'un modèle de chimie transport à une dimension dans le cadre de cette thèse (PACT 1D) permettra de quantifier les contributions de la chimie et du mélange vertical sur l'évolution journalière de l'ozone dans la couche limite atmosphérique.

La thèse est structurée en quatre chapitres : le premier vise à décrire la pollution à l'ozone en milieu urbain ; le deuxième présente l'étude statistique publiée dans Atmosphère-

ric Environment (Klein et al., 2017) ; le troisième chapitre analyse la campagne VEGILOT au travers d'un article soumis à Atmospheric Environment ; le quatrième chapitre présente les premiers résultats obtenus avec PACT 1D.

Chapitre 1

La pollution à l’ozone en milieu urbain

Dans ce chapitre, nous commencerons par faire un état des connaissances sur la variabilité en surface de l’ozone et ses méthodes de mesures actuelles. Du fait des échanges entre la surface et les couches en altitude, l’étude de l’ozone en surface n’est pas suffisante pour comprendre les mécanismes de formation et la variabilité surfacique de l’ozone. Nous nous intéresserons donc de manière plus spécifique au bilan de l’ozone au sein de la couche limite urbaine afin de mieux comprendre la compétition entre la chimie et le transport responsable de l’évolution de l’ozone. De nombreuses campagnes de mesures ont déjà été réalisées en milieu urbain pour rendre compte des processus de création et de destruction de l’ozone. Mais sur Paris, aucune étude statistique n’a encore été réalisée pour étudier la variation saisonnière des profils verticaux d’ozone au sein de la couche limite. De même, peu de campagnes instrumentales en milieu urbain ont allié des mesures de profils d’ozone en continu à des mesures de profils de vent et de dynamique atmosphérique pour comprendre la contribution du transport dans la formation d’ozone (e.g. Sullivan et al., 2017). Enfin, les processus nocturnes et les transitions nuit/jour qui influent sur l’évolution de l’ozone en surface restent encore peu renseignés (e.g. Stutz et al., 2004; Kuang et al., 2011). Pour répondre à ces problématiques, nous utiliserons la plateforme d’observation QUALAIR, localisée sur le site de l’Université Pierre et Marie Curie dans le centre de Paris, et composée de LIDARs et d’un spectrophotomètre capables de mesurer respectivement des profils verticaux et des colonnes intégrées sur les premiers kilomètres de l’atmosphère.

Sommaire

1.1 La variabilité de l'ozone en surface	22
1.1.1 Généralités sur l'ozone troposphérique	22
1.1.2 Variation temporelle de l'ozone en surface	24
1.2 L'ozone au sein de la couche limite urbaine	28
1.2.1 Généralités sur la couche limite	28
1.2.2 Bilan de l'ozone dans la couche limite	29
1.2.3 Campagnes instrumentales réalisées en milieu urbain	30
1.3 Une plateforme d'observation de la colonne atmosphérique : QUA-LAIR	32
1.3.1 Enjeux scientifiques et instrumentation	33
1.3.2 Analyse de la base de données QUALAIR	33

1.1 La variabilité de l'ozone en surface

1.1.1 Généralités sur l'ozone troposphérique

L'ozone troposphérique est un polluant secondaire : il n'est pas directement émis par l'Homme mais formé à partir des émissions naturelles et anthropogéniques de composés organiques volatiles (COVs) et d'oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) en présence de lumière (Haagen-Smit, 1952; Chameides and Walker, 1973; Crutzen, 1974; Atkinson, 2000). A des échelles de temps plus longues, les concentrations de fond en ozone troposphérique sont aussi contrôlées par les émissions naturelles et anthropogéniques de méthane (CH_4) et de monoxyde de carbone (CO) qui ont une durée de vie plus longue (e.g. Isaksen and Hov, 1987; Dentener et al., 2005).

Lorsqu'il est créé en concentrations élevées, ce polluant peut entraîner des irritations des voies aériennes qui sont à l'origine de toux et d'allergies ou encore des désordres plus graves comme des crises d'asthme et un dysfonctionnement de l'appareil respiratoire (e.g. WHO, 2003; Gryparis et al., 2004; Bell et al., 2006). Les effets de l'ozone sur la santé humaine ont conduit l'Organisation Mondiale de la Santé à mettre en place un seuil d'alerte d'exposition à l'ozone qui correspond à une moyenne de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ d'ozone (50 ppb) sur huit heures. Cependant, le seuil au dessus duquel les effets de l'ozone sur la santé commencent à se faire ressentir est bien en dessous du seuil d'alerte. Le groupe européen "Clean Air for Europe" (CAFE) a estimé ce seuil de l'ordre de 35 ppb. A l'heure actuelle, la majorité des concentrations en ozone dépassent ce seuil dans les pays industrialisés de l'Hémisphère Nord. Il en résulte que les concentrations de fond en ozone représentent actuellement un véritable danger pour la santé humaine.

Le temps de vie de l'ozone dans la troposphère est typiquement de l'ordre de quelques semaines (Liu et al., 1987; Stevenson et al., 2006). L'ozone peut donc être transporté ailleurs de l'endroit où il a été créé, ce qui fait de la pollution à l'ozone non pas un problème local mais un problème régional. Ce temps de vie est du même ordre de grandeur

que celui requis pour mélanger les espèces dans la troposphère au sein de chaque hémisphère (1 à 2 mois). A l'échelle hémisphérique, sa production doit donc être du même ordre de grandeur que sa destruction. Au niveau de la surface, le temps de vie de l'ozone est plus court (entre 1-2 jours) car il peut être détruit chimiquement par d'autres polluants primaires (principalement NO) mais aussi physiquement par photolyse dans le proche UV et par la déposition sèche. Les concentrations de fond d'ozone troposphérique sont aussi gouvernées par des phénomènes naturels comme les orages, les feux de forêts, et les changements dans l'utilisation des sols (e.g. Jiang et al., 2008; Cooper et al., 2014; Monks et al., 2015) ainsi que par les intrusions stratosphériques (e.g. Beekmann et al., 1997; Stohl et al., 2003). Les contributions globales des processus de création de l'ozone troposphérique ont été évaluées de l'ordre de $\sim 4500 \text{ Tg.an}^{-1}$ pour la production chimique et de $\sim 540 \text{ Tg.an}^{-1}$ pour les intrusions stratosphériques tandis que les processus de destruction de l'ozone troposphérique ont été estimés à $\sim 4100 \text{ Tg.an}^{-1}$ pour la destruction chimique et de $\sim 1000 \text{ Tg.an}^{-1}$ pour la déposition sèche (Gettelman et al., 1997; Stevenson et al., 2006). Cependant, ces chiffres ne sont que des estimations puisqu'ils dépendent fortement des schémas chimiques et dynamiques utilisés dans les modèles globaux (Wild, 2007; Wu et al., 2007). Un schéma récapitulatif du bilan de l'ozone troposphérique est présenté Fig.1.1.

Pour résumer, le bilan de l'ozone troposphérique est donc obtenu à partir :

- de la production et la destruction chimique de l'ozone ;
- du transport horizontal à large échelle de l'ozone ;
- de la destruction physique par déposition sèche au niveau de la surface ;
- des intrusions stratosphériques d'ozone.

Ce bilan de l'ozone troposphérique peut être écrit sous la forme d'une équation de continuité générale :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{F} = P - L \quad (1.1)$$

où $n(x,y,z,t)$ est la concentration d'ozone troposphérique à un instant t , F représente les flux de transports horizontaux et verticaux d'ozone et le flux vertical de déposition au sol, et $P - L$ représente la production nette chimique d'ozone. Cette équation de continuité sera la clef de voute de ce travail de thèse et sera reprise dans l'ensemble des sections et chapitres prochains.

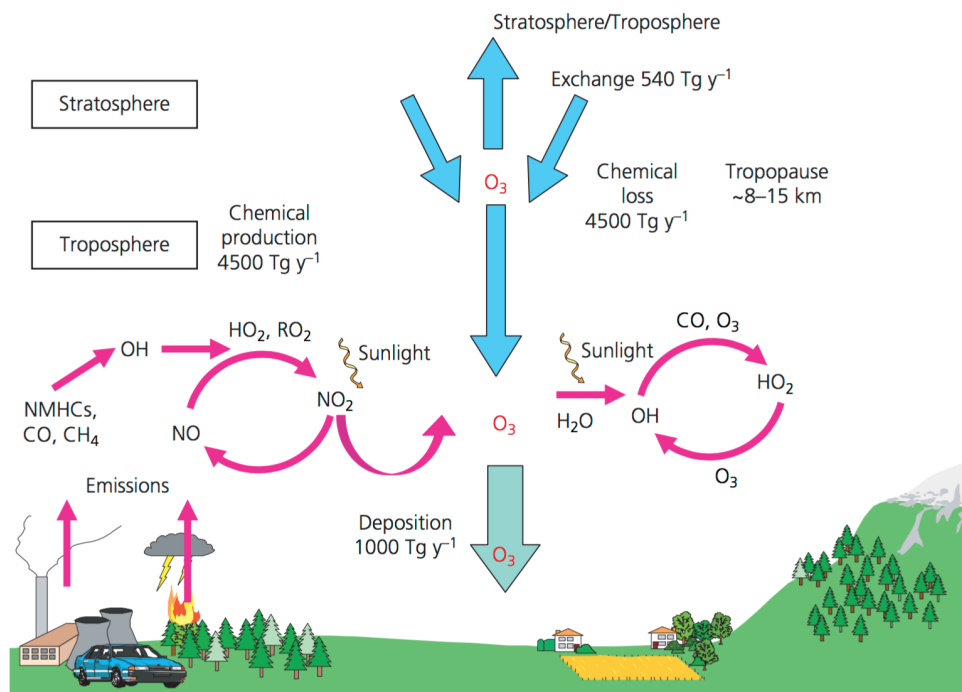


FIGURE 1.1 – Une représentation schématique des sources et des puits de l'ozone troposphérique. Les flux globaux annuels d'ozone calculés à partir d'un modèle global de chimie-transport ont été ajoutés à savoir les échanges stratosphère-troposphère, la production et destruction chimique de l'ozone, et la destruction d'ozone par déposition au sol. Source : IPCC Fourth Assessment Report Working Group I Report "The Physical Science Basis"

Dans les prochaines sections, nous commencerons par étudier les variations temporelles de l'ozone en surface qui sont mesurées de manière continue et autonome à l'échelle globale. Puis, nous montrerons les limites de ces mesures en surface et poursuivrons notre étude sur l'ensemble de la couche limite atmosphérique.

1.1.2 Variation temporelle de l'ozone en surface

Un suivi régulier des mesures d'ozone en surface a été mis en place par les autorités publiques afin de suivre les tendances et les variabilités spatio-temporelles de l'ozone et ses précurseurs. A l'échelle internationale, les méthodes de mesures surfaciques d'ozone et de ses précurseurs n'ont cessé de se développer. Ceci s'explique par le fait que depuis le début du XX^{ème} siècle, les concentrations de fond en ozone troposphérique ont fortement augmenté (e.g. Parrish et al., 2012; Cooper et al., 2014). Ce phénomène est lié en partie à l'augmentation des émissions anthropogéniques due à l'accroissement des activités humaines en Hémisphère Nord (Europe, Asie, Amérique du Nord) (e.g. Monks et al., 2009; Cooper et al., 2014). Les mesures directes d'ozone dans les moyennes latitudes de l'Hémisphère Nord ont triplé de 10 ppb à 30 ppb entre 1900 et 1980 et depuis ont augmenté de 5 ppb. Cette situation est d'autant plus grave dans la plupart des villes qui sont directement soumises à l'influence des émissions urbaines locales. Depuis les années 1990 cependant, les concentrations de fond en ozone troposphérique ont tendance à augmenter de manière plus lente grâce à une diminution des émissions des NO_x comme en Europe

et aux Etats-Unis (e.g. Oltmans et al., 2006; Vautard et al., 2006; Monks et al., 2009).

Grâce à la disponibilité des mesures surfaciques d’ozone en continu, il est aisé d’obtenir les variations journalières, saisonnières ou annuelles de l’ozone. De nombreuses études ont déjà porté sur l’analyse du cycle de l’ozone en surface en milieu urbain. Mayer (1999) a étudié les cycles surfaciques saisonniers, hebdomadaires et journaliers de l’ozone et des NO_x à partir des mesures in situ du réseau de qualité de l’air à Stuttgart pour la période 1981-1993. Le cycle journalier de l’ozone en surface avec un maximum dans l’après-midi à cause de la formation par photochimie et un minimum la nuit à cause de la destruction physique de l’ozone par déposition sèche et de la réaction de titration avec NO est bien établi en milieu urbain. Les variations mensuelles de l’ozone en surface montrent quant à elles un maximum de concentration en ozone pendant la période chaude (avril-août) car les conditions météorologiques sont plus propices à la photochimie que pendant la période froide (septembre-mars). A New York City, Zhang and Rao (1999) ont combiné les variations journalières de l’ozone aux stations urbaines à Greenpoint (3 m AGL) et au World Trade Center (457 m AGL) à des mesures de couche limite pour comprendre l’influence de la dynamique urbaine sur la variation temporelle de l’ozone proche de la surface durant la campagne NARSTO (North American Research Strategy for Tropospheric Ozone) qui a eu lieu pendant les étés 1995 et 1997. Pendant la journée, les concentrations d’ozone sont similaires aux deux stations, ce qui suggère que le mélange vertical au sein de la couche limite est suffisant pour ventiler l’ozone et ses précurseurs.

A l’échelle nationale, de nombreux réseaux de qualité de l’air ont été mis en place dans chaque région de la France afin de suivre les concentrations surfaciques d’ozone et de ses précurseurs et prévenir d’éventuels pics de pollution. Dans le cadre de cette étude, nous utilisons les réseaux de qualité de l’air AIRPARIF (<https://www.airparif.asso.fr>) pour Paris intra-muros et la région Île-de-France, LIGAIR (<https://www.ligair.fr>) pour la région Centre Val-de-Loire, et AIRPL (<http://www.airpl.org>) pour la région Pays-de-la-Loire. Ces réseaux de qualité de l’air mesurent de manière autonome et en continu les concentrations horaires surfaciques d’ozone et d’oxydes d’azote. Les mesures d’ozone sont réalisées par spectrophotométrie UV en suivant la référence standard NF_EN_14625. Les mesures de NO_x sont mesurées par chemiluminescence en suivant la référence standard NF_EN_14211. L’ensemble de ces méthodes de mesures sont décrites sur le site d’AIRPARIF à l’adresse :

https://www.airparif.asso.fr/96_pdf/document-reference-incertitude-2015.pdf.
L’incertitude de mesure associée est de l’ordre de $\pm 5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l’ozone et les NO_x .

La figure Fig.1.2 (haut) représente la variation annuelle pour l’année 2014 de l’ozone mesuré aux deux stations urbaines parisiennes du réseau de qualité de l’air AIRPARIF : Paris13 (rouge) située à la surface et choisie car elle est située dans le centre de Paris tout en étant assez éloignée des sources d’émissions, et la Tour Eiffel (bleu) située à 275 m AGL. On constate un cycle annuel de l’ozone avec des valeurs maximales d’avril

à septembre et des valeurs minimales d’octobre à mars, en accord avec les résultats de Mayer (1999). Il est intéressant de constater que d’octobre à mars le gradient d’ozone entre ces deux stations est positif alors qu’il est nul de juin à septembre. La convention est choisie de telle sorte qu’un gradient positif corresponde à des valeurs plus élevées à la Tour Eiffel. Le gradient positif s’explique par la destruction physique et chimique de l’ozone en surface (déposition et titration) tandis que le gradient neutre l’été s’explique par l’intensité du mélange vertical à cette saison. La figure Fig.1.2 (bas) représente la variation journalière l’été du profil de l’ozone le matin (a) et l’après-midi (b) obtenu à partir des mesures du LIDAR ozone (250 m-3 km) combinées aux mesures d’AIRPARIF à Paris13 et à la Tour Eiffel. La courbe rouge représente la médiane des profils tandis que la courbe bleue représente la moyenne. La hauteur de couche limite est également décrite par la ligne verte. On constate que le matin, le gradient d’ozone est positif dans la couche limite tandis que l’après-midi, le gradient d’ozone est quasi nul avec des valeurs absolues d’ozone plus élevées à la surface que le matin. Il en résulte que l’après-midi, l’été, c’est la production photochimique qui augmente le niveau de fond en ozone sur 0-800 m et le mélange vertical intense qui homogénéise, d’où le gradient nul, en accord avec les résultats de Zhang and Rao (1999). Le matin, au contraire, le mélange vertical n’est pas suffisant pour contrer la titration et la déposition de l’ozone à la surface, ce qui justifie le gradient positif d’ozone dans la couche limite.

Cette figure permet de rendre compte de l’importance d’étudier l’ozone au dessus de la surface pour comprendre ses mécanismes de formation. Par la suite, nous étudierons les processus chimiques et dynamiques de formation de l’ozone au sein de la couche limite urbaine. Nous présenterons également le rôle de la couche limite urbaine et le rôle du transport large échelle sur l’évolution d’ozone.

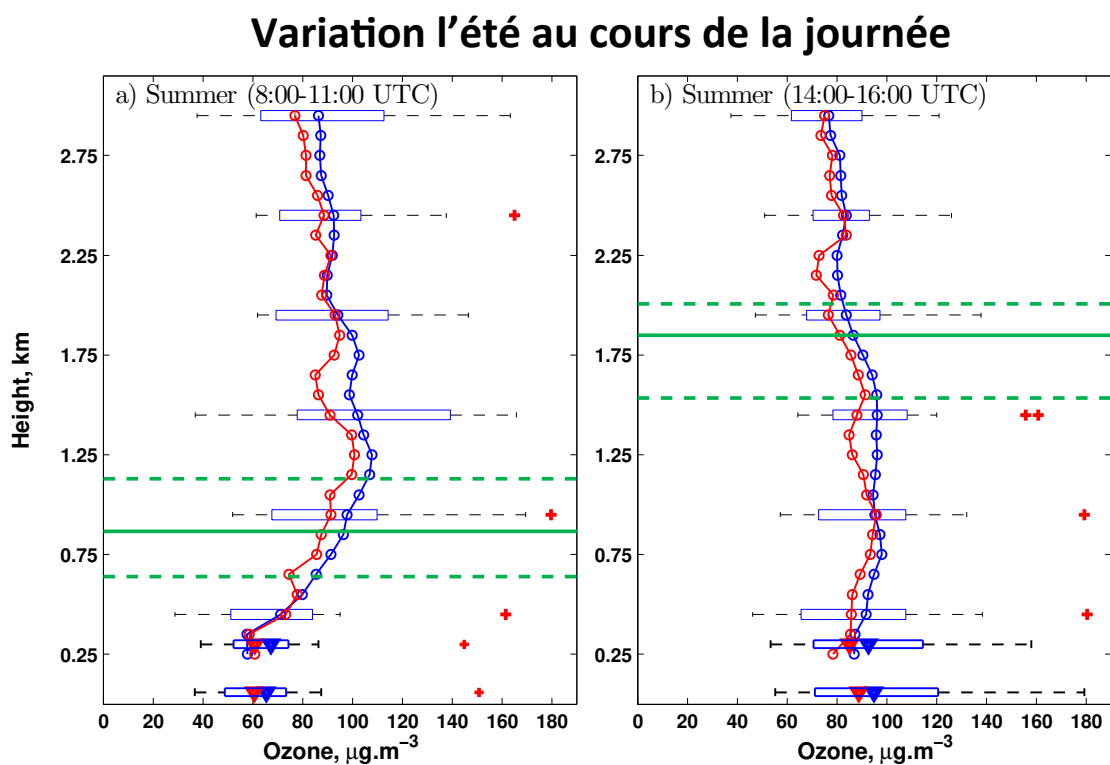
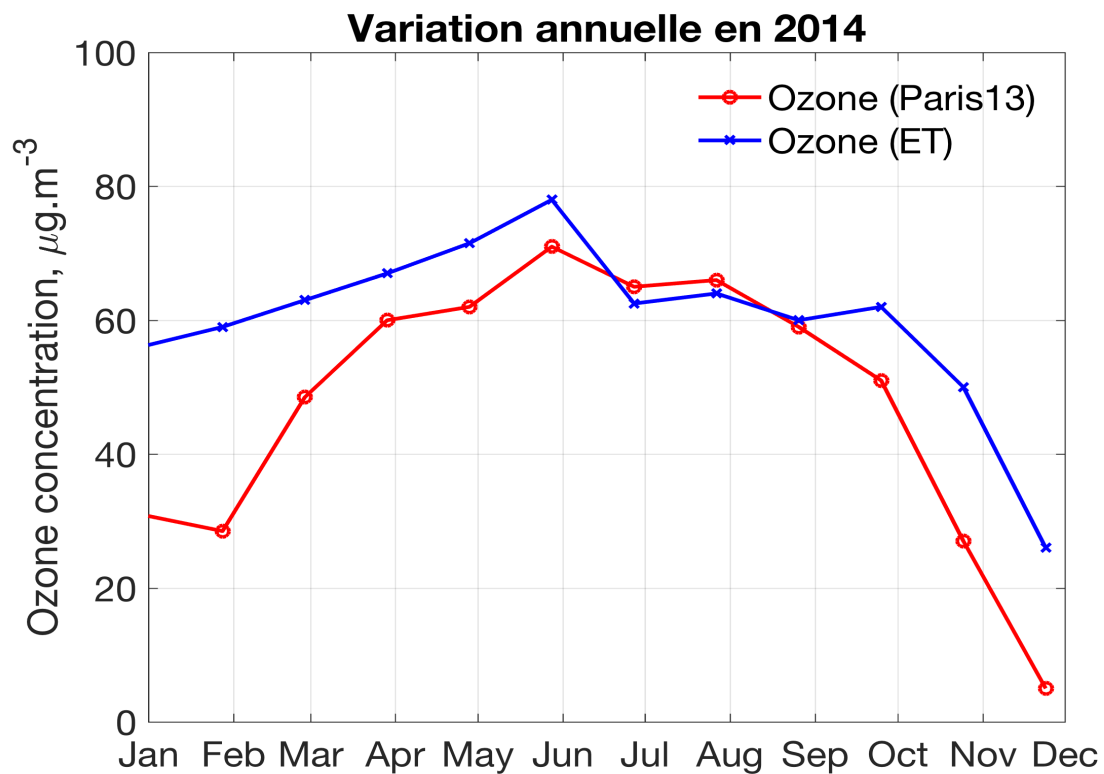


FIGURE 1.2 – La figure du haut représente la variation annuelle de l’ozone à Paris13 (rouge) et à la Tour Eiffel (bleu). Les variations d’ozone sont obtenues à partir de la médiane sur 30 jours des données horaires mesurées entre 8:00-16:00 UTC. La figure du bas représente la variation journalière l’été le matin (a) et l’après-midi (b) de la moyenne (bleu) et de la médiane (rouge) des profils d’ozone obtenus à partir du LIDAR ozone sur la période 2011-2014 et combinés aux mesures in-situ d’AIRPARIF à Paris13 et à la Tour Eiffel. La couche limite est décrite par la ligne verte, les quartiles 25% et 75% par les lignes vertes en pointillés.

1.2 L'ozone au sein de la couche limite urbaine

1.2.1 Généralités sur la couche limite

La couche limite est la couche atmosphérique turbulente directement en contact avec le sol dont elle subit l'influence physique et chimique avec des constantes de temps de l'ordre d'une heure ou moins. La turbulence permet généralement un mélange important des composés chimiques : elle joue donc un rôle majeur dans l'évolution verticale et temporelle de l'ozone. Selon la hauteur de la couche limite et la turbulence à l'intérieur, les polluants dont l'ozone seront plus ou moins ventilés et donc distribués différemment (e.g. Zhang and Rao, 1999; Lee et al., 2003; Langford et al., 2010). Par exemple, Langford et al. (2010) a montré que les épisodes de forte pollution à l'ozone dans la région de Houston ne dépendait pas seulement des concentrations de fond et de l'activité photochimique mais aussi de l'intensité du mélange vertical au sein de la couche limite.

La couche limite est caractérisée par une évolution diurne qui se répète généralement jour après jour (voir Fig.1.3). La nuit, la couche limite est stable car la Terre émet un rayonnement infra rouge et ne reçoit aucun rayonnement incident. Il en résulte que l'air à proximité de la surface est plus froid que celui au dessus, et donc plus dense : il n'y a alors pas de mouvement ascendant convectif et d'échange entre les différentes couches. A l'inverse, la journée, l'air au voisinage du sol se réchauffe au fur et à mesure que le rayonnement solaire augmente. L'air, plus chaud à la surface, est donc plus léger et monte progressivement réchauffant les couches supérieures et générant des mouvements convectifs intenses. C'est la turbulence thermique. La hauteur de couche limite atteint alors des valeurs de l'ordre de 1 à 3 km l'été aux latitudes tempérées tandis que l'hiver elle est plutôt de l'ordre de quelques centaines de mètres. A nouveau, en fin d'après-midi lorsque le rayonnement solaire diminue, la couche limite s'effondre pour devenir la couche limite nocturne stable près de la surface et la couche résiduelle au dessus qui possède généralement les mêmes propriétés que la couche de mélange la journée (Stull, 1988). La couche résiduelle peut aussi contenir des masses d'air et des panaches de polluants qui ont été créés dans des zones urbaines ou industrielles à proximité puis transportées la nuit dans la troposphère libre.

Le sommet de la couche limite est caractérisée par une couche d'entraînement où les échanges verticaux entre les masses d'air venant de la troposphère libre et celles au sein de la couche limite ont lieu. Il en résulte que le sommet de la couche limite est souvent matérialisé par de forts gradients de température, d'humidité, d'aérosols ou de polluants gazeux, ce qui a donné lieu à de nombreuses méthodes de détection de la hauteur de couche limite appuyées sur des changements de gradients, des maxima de variances ou sur des estimations de seuils en utilisant un ou plusieurs instruments combinés (e.g. Flamant et al., 1997; Menut et al., 1999; Seibert et al., 2000; Tucker et al., 2009; Toledo et al., 2014).

D'un point de vue dynamique, le vent est proche de l'équilibre géostrophique dans la troposphère libre alors que le frottement en surface conduit à un équilibre entre trois forces dans la couche limite. La nuit, lorsque la hauteur de la couche limite diminue, la

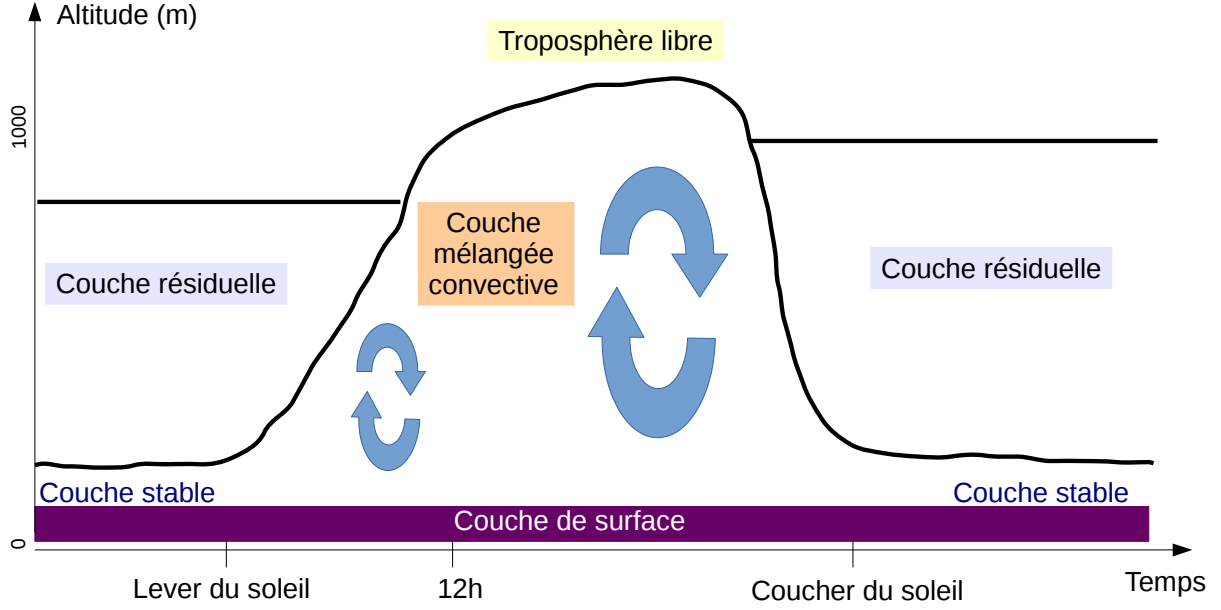


FIGURE 1.3 – Schéma de l'évolution diurne de la couche limite atmosphérique continentale.

force de frottement disparaît, ce qui peut entraîner l'apparition de jets nocturnes intenses dans la couche résiduelle. Cette notion de jets de basse couche et leur effet sur le transport de polluants et sur la stabilité de la couche limite nocturne sont aujourd'hui activement étudiés dans le monde de la recherche (e.g. Banta et al., 2002, 2003, 2006, 2007; Klein et al., 2014; Sullivan et al., 2017).

1.2.2 Bilan de l'ozone dans la couche limite

Pour établir le bilan de l'ozone dans la couche limite, on repart de l'équation de continuité générale écrite à la section 1.1 :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{F} = P - L \quad (1.2)$$

L'équation de continuité permet d'étudier la variabilité de l'ozone dans la couche limite atmosphérique. En développant l'ensemble des flux de transport, l'équation devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial F_x}{\partial x} - \frac{\partial F_y}{\partial y} - \frac{\partial F_z}{\partial z} + P - L - F_d. \quad (1.3)$$

où $n(x,y,z,t)$ est la concentration d'ozone à un instant t , F_x représente le transport zonal d'ozone (ouest-est), F_y représente le transport méridional d'ozone (sud-nord), F_z représente le mélange vertical d'ozone, $P - L$ représente la production chimique nette d'ozone (production - destruction) et F_d représente le flux d'ozone qui est déposé au sol.

Les termes d'advection zonaux et méridionaux par unité de temps et de surface peuvent s'écrire respectivement sous la forme : $F_x = u \cdot n(x,y,z,t)$ et $F_y = v \cdot n(x,y,z,t)$. Le terme d'advection verticale est négligeable devant le terme de mélange vertical. Le terme de mélange

vertical, lui, est plus compliqué à mesurer et de nombreuses formules mathématiques ont cherché à le paramétriser afin de donner une expression mathématique à la diffusivité turbulente. La théorie en K est le modèle classique de représentation de la turbulence. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le flux de turbulence est proportionnel au gradient moyen. Elle s'exprime sous une forme analogue à la loi de Fick :

$$Fz = -K_z \frac{\partial n}{\partial z} \quad (1.4)$$

On peut alors écrire la première équation sous la forme d'une équation de type conservation de la masse, où la variation temporelle locale de la concentration, n , de l'ozone est donnée par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial u.n}{\partial x} - \frac{\partial v.n}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial n}{\partial z} \right) + P - L - F_d \quad (1.5)$$

Les mouvements moyens sont pris en compte au travers des vitesses zonales et méridiennes u et v . Le terme $\frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial n}{\partial z} \right)$ représente la divergence verticale du flux turbulent vertical, son intensité est fonction d'un coefficient de diffusion turbulente K dont les valeurs varient entre 1 et 10 $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ dans la troposphère libre (2-10 km) et la couche de surface (0-100 m) et peuvent atteindre 100 $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ dans la couche mélangée. La production photochimique nette moyenne $P-L$ de l'ozone est de l'ordre de 0.1 ppb par jour dans la troposphère libre des moyennes latitudes (30 ° N-60 ° N). Cette valeur peut atteindre 10 ppb/jour au sein de la couche limite continentale.

Dans l'équation 1.5 et pour la suite de notre étude, le terme de gauche correspondant aux variations temporelles de l'ozone est obtenu par mesures instrumentales. Les deux premiers termes de droite correspondent à l'advection. Ils peuvent être obtenus par modélisation à trois dimensions du transport à l'échelle régionale. Le dernier terme du membre de droite correspond à la déposition. Il est surtout important la nuit. Finalement, les deux termes les plus complexes à quantifier sont ceux liés à la production nette chimique de l'ozone ($P-L$) et au mélange vertical ($\frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial n}{\partial z} \right)$). Si les mécanismes réactionnels de production et destruction de l'ozone sont aujourd'hui bien connus, les émissions des précurseurs de l'ozone le sont beaucoup moins et contribuent à l'incertitude sur le terme chimique. Le mélange vertical est extrêmement compliqué à quantifier et représente l'incertitude la plus large des modèles de qualité de l'air. Par la suite, et dans tout le cadre de ce travail de thèse, nous étudierons le rôle de ces deux termes à l'échelle saisonnière et diurne dans l'évolution temporelle et verticale de l'ozone.

1.2.3 Campagnes instrumentales réalisées en milieu urbain

Au cours des vingt dernières années, de nombreuses campagnes de mesures instrumentales ont été organisées en milieu urbain afin de mieux comprendre l'évolution temporelle et verticale de l'ozone sur les premiers kilomètres de l'atmosphère. C'est le cas de ESQUIF "Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Île de France" organisée à Paris et en Île de France de l'Été 1998 à l'Hiver 2000 (Menut et al., 2000; Vautard et al., 2003) et de ESCOMPTE organisée à Marseille durant l'Été 2001 (Ancellet and Ravetta, 2005). Au

cours de la campagne ESQUIF, Menut et al. (2000) ont montré qu'en région parisienne, l'ozone n'était pas seulement créé à l'échelle locale mais résultait aussi d'un transport à large échelle. Le but de cette campagne était d'évaluer la contribution de la chimie locale et du transport régional dans la production de l'ozone. Grâce à cette campagne de mesures, Sarrat et al. (2006) ont également montré que l'îlot de chaleur urbain dans la ville de Paris est responsable d'une augmentation de la turbulence au sein de la couche limite et joue donc un rôle majeur dans la distribution verticale des polluants.

A l'échelle internationale, d'autres campagnes de mesure sur l'étude de l'ozone ont été organisées en milieu urbain. Au cours de la première campagne TexAQS "Texas Air Quality Study" organisée en Août-Septembre 2000 dans la métropole de Houston, (Daum et al., 2003, 2004) ont montré, grâce à des mesures aéroportées, que les panaches d'ozone étaient transportés depuis le canal de navigation de Houston et que ces derniers étaient créés plus rapidement dans la zone industrielle qu'en milieu urbain en raison d'une plus grande concentration de COVs en milieu industriel. Cette étude a permis de conclure qu'à Houston, le régime chimique de l'ozone était limité par la concentration de COVs, comme dans la plupart des villes. La seconde campagne TExAQS 2006, quant à elle, a utilisé des mesures LIDARs afin de montrer que la météorologie et la hauteur de couche limite influencent considérablement la distribution verticale de l'ozone à Houston (Langford et al., 2010; Senff et al., 2010; Banta et al., 2011; Langford et al., 2011).

Lors de la campagne TOPP "Tropospheric Ozone Pollution Project" de Juillet 2004 à Juin 2008 à Houston, plus de 200 sondes d'ozone ont été lancées à Houston afin d'étudier l'impact de la réincorporation de la couche résiduelle le matin sur les concentrations d'ozone dans la couche limite mélangée le lendemain. Morris et al. (2010b) ont montré que la réincorporation de la couche résiduelle avec le développement de la couche limite explique 60% à 70% de la variabilité de l'ozone au sein de la couche limite convective l'après-midi. Ceci insiste sur le fait que le transport et le mélange vertical sont des facteurs majeurs de production de l'ozone.

Au cours de ces dernières années, de plus en plus de projets de recherche se sont intéressés au rôle joué par les phénomènes nocturnes et au cours des transitions nuit/jour pour expliquer l'évolution diurne de l'ozone dans la couche limite atmosphérique. En effet, les réactions chimiques et les processus de transport qui modifient la composition de la couche limite nocturne ont reçu jusque là très peu d'attention comparé aux phénomènes de jour (Stutz et al., 2004). Cela est lié aux difficultés de mettre en place des campagnes de terrain nocturnes. Cependant, diverses études ont montré que la chimie et le transport en milieu pollué jouait un rôle important la nuit, notamment via les jets nocturnes en basses couches (Banta et al., 2002; Walters et al., 2008). Par exemple, Klein et al. (2014) ont montré qu'en présence de jets nocturnes à Oklahoma City, les concentrations d'ozone en surface étaient plus élevées la nuit à cause du mélange vertical induit par les jets nocturnes entre la couche résiduelle riche en ozone et la couche nocturne stable près de la surface. Sullivan et al. (2017) ont récemment conclu, grâce à la combinaison de LIDARs vent et ozone, que le transport nocturne à large échelle d'une couche résiduelle riche en ozone via les jets nocturnes était responsable d'une augmentation de l'ozone en surface

le lendemain à l'échelle régionale. Il est donc important de continuer à déployer des instruments qui mesurent l'ozone en altitude le jour et la nuit et notamment dans la couche résiduelle pour mieux comprendre la variabilité de l'ozone en surface (Kuang et al., 2011).

A l'heure actuelle, si beaucoup de campagnes de mesures d'ozone ont été réalisées en milieu urbain, l'influence de la dynamique de la couche limite atmosphérique sur la structure verticale de l'ozone en milieu urbain est encore loin d'être parfaitement comprise. L'une des limites majeures des modèles actuels de qualité de l'air réside dans la difficulté à quantifier la dynamique au sein de la couche limite et donc la façon dont les polluants primaires émis à la surface sont redistribués verticalement (e.g. Sarrat et al., 2006; Tong et al., 2010; Pal et al., 2012; Kim et al., 2013). Par exemple, Tong et al. (2010), dans sa revue sur l'ozone et la couche limite urbaine, ont montré que l'évolution de l'ozone dans la couche limite dépendait fortement de l'urbanisation du territoire, et que davantage d'études doivent continuer à travailler sur cette thématique. Même si des progrès considérables ont été faits en matière d'observation et de compréhension de la couche limite urbaine (e.g. Barlow, 2014), il est important de continuer à déployer des LIDARs mobiles en continu couplés à des stations météorologiques pour mieux comprendre les processus de mélange et les inclure dans les modèles dynamiques actuels. Récemment, Kim et al. (2015) ont utilisé un Modèle de Canopée Urbaine (UCM) afin de mieux décrire la dynamique de la couche limite dans les villes dans le but de mieux quantifier les conséquences du mélange vertical en milieu urbain sur l'évolution verticale des polluants au sein de la couche limite.

Afin de mieux comprendre le profil vertical de l'ozone et l'influence du transport et de la chimie sur sa formation, nous utiliserons, dans le cadre de cette thèse, les instruments de la station QUALAIR dont les enjeux scientifiques sont décrits dans la section suivante.

1.3 Une plateforme d'observation de la colonne atmosphérique : QUALAIR

Comme nous l'avons vu précédemment, les mesures surfaciques en continu d'ozone des réseaux de qualité urbains ne sont pas suffisantes pour comprendre les mécanismes de formation et la variabilité spatiale et temporelle de l'ozone. Il est donc important d'utiliser des instruments de mesure en altitude à la fois d'ozone mais aussi idéalement des ses précurseurs chimiques et des paramètres atmosphériques au sein de la couche limite urbaine. Au centre de Paris, sur le site de Jussieu, QUALAIR, une plate-forme d'observation de la colonne atmosphérique mise en place par le LATMOS (Laboratoire Atmosphères Milieux Observations Spatiales) et le LPMAA (Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique) avec le soutien de l'UPMC (Université Pierre et Marie Curie) et de l'IPSL (Institut Pierre Simon Laplace) permettra de répondre à nos objectifs.

1.3.1 Enjeux scientifiques et instrumentation

La mise en place de la plate-forme QUALAIR (<http://qualair.aero.jussieu.fr>) répond à plusieurs enjeux scientifiques :

- développer des instruments innovants adaptés aux enjeux liés à l’environnement
- disposer en ville de moyens de mesures de paramètres atmosphériques en altitude pour compléter les observations au sol du réseau de pollution de la ville de Paris (AIRPARIF).
- valider les techniques d’observations spatiales à l’échelle régionale avec des mesures des émissions de polluants gazeux et particulaires à l’échelle locale.
- estimer la dispersion et le transport des polluants en vue d’améliorer les entrées des modèles de qualité de l’air
- initier les étudiants des parcours environnement de l’université à l’utilisation de tels instruments.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les points 2 et 4 seront les plus importants puisqu’il s’agira de compléter les données de surface par des mesures en altitude pour comprendre les processus de formation de l’ozone et d’estimer l’influence du transport sur la distribution verticale de l’ozone dans la partie basse de la troposphère.

Pour répondre aux enjeux scientifiques de la plate-forme QUALAIR, des instruments de mesure de la colonne atmosphérique ont été installés. Pour les mesures de colonnes intégrées des gaz précurseurs de la pollution oxydante et des particules d’aérosol, la plate-forme dispose d’un spectromètre UV-visible pour les mesures intégrées d’oxydes d’azote, d’un spectromètre IR pour les mesures d’hydrocarbures, et d’un photomètre solaire UV-visible pour les aérosols. Pour les mesures de la stratification de l’atmosphère (mesures non intégrées), on utilise les LIDARs ozone et aérosols. Enfin, on dispose d’un radar Curie pour les mesures en continu de vent et d’estimation de la turbulence dans la couche limite. Ces instruments permettent de relier la variabilité des polluants atmosphériques mesurée au sol par le réseau AIRPARIF à la variabilité verticale dans la couche limite atmosphérique et donc de distinguer l’impact respectif des taux d’émissions et de la dynamique de l’atmosphère sur les polluants.

1.3.2 Analyse de la base de données QUALAIR

Dieudonné (2012); Dieudonné et al. (2013) ont déjà utilisé les instruments de la station QUALAIR pour étudier la variabilité spatiale et temporelle des NO_x en région parisienne. Ils ont pu en particulier établir des corrélations entre les colonnes intégrées de NO_2 obtenues à partir de plusieurs années de mesures du spectrophotomètre UV-visible SAOZ et les hauteurs de couche limite à Paris obtenues à partir des mesures du LIDAR aérosol. Cependant, en l’absence de profileurs de NO_x , il est difficile d’obtenir le profil vertical des NO_x au sein de la couche limite à Paris et de quantifier les processus responsables de son évolution. Pal et al. (2012) ont aussi utilisé le LIDAR aérosol de la station QUALAIR pour étudier la variabilité de la couche limite parisienne. Ils ont montré que l’îlot de chaleur urbain était responsable d’une augmentation de la hauteur de la couche limite urbaine,

principalement la nuit, par rapport aux couches limites suburbaines ou rurales.

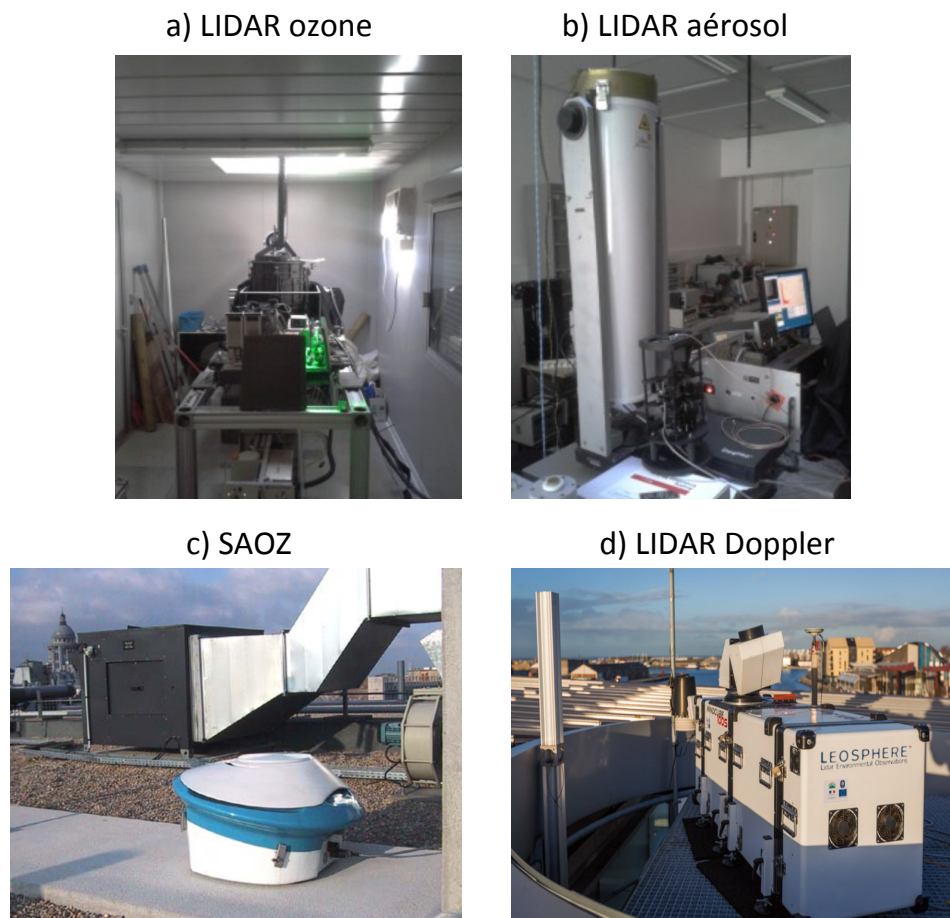


FIGURE 1.4 – Les instruments de la station QUALAIR utilisés dans cette étude (LIDAR ozone, aérosol et SAOZ) et le LIDAR Doppler installé à Paris pour la campagne VEGILOT.

L'intérêt de ce nouveau travail à partir de la station QUALAIR sera d'obtenir, pour la première fois sur Paris, des profils verticaux d'ozone sur les trois premiers kilomètres pour quatre années de mesures consécutives (2011-2014). Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons les instruments de la plateforme QUALAIR suivants : un Micro Lidar (LIDAR aérosol) pour mesurer le signal rétrodiffusé par les aérosols et calculer la hauteur de couche limite, un LIDAR ozone pour mesurer le profil vertical de l'ozone sur les trois premiers kilomètres de l'atmosphère et le spectromètre UV-visible (SAOZ) pour mesurer les colonnes troposphériques de NO_2 .

En plus d'utiliser les instruments de la station QUALAIR, nous utiliserons dans le cadre d'une campagne instrumentale détaillée dans le chapitre 3 un LIDAR Doppler installé pour l'occasion sur le site de Jussieu et qui permet de calculer les champs de vent et la turbulence au sein de la couche limite atmosphérique. Les instruments de la station QUALAIR et le LIDAR Doppler sont photographiés sur la Fig.1.4. Nous combinerons également nos instruments de mesures en altitude avec les données in situ obtenues en surface par des réseaux de qualité de l'air à l'échelle locale et régionale. L'ensemble de ces instruments de mesure sera détaillé dans les chapitres 2 et 3.

Chapitre 2

Variation saisonnière du profil vertical d'ozone

Sommaire

2.1	Présentation générale	36
2.1.1	Objectifs	36
2.1.2	Résultats	36
2.2	Article	38
2.2.1	Abstract	39
2.2.2	Introduction	40
2.2.3	Measurements	43
2.2.3.1	AIRPARIF and Meteo-France measurements	43
2.2.3.2	Ozone LIDAR measurements	44
2.2.3.3	Boundary layer height	45
2.2.3.4	SAOZ measurements	45
2.2.4	Vertical gradients derived from in-situ measurements	47
2.2.4.1	Ozone	47
2.2.4.2	Nitrogen dioxide	48
2.2.4.3	Relationship between ozone and NO ₂ vertical gradients	50
2.2.5	Description of LIDAR measurements	51
2.2.5.1	Data description including measurements from 2011-2014	51
2.2.5.2	Comparison of LIDAR measurements and in-situ measurements of ozone	52
2.2.6	Analysis of seasonal average of LIDAR ozone vertical profiles	55
2.2.6.1	Seasonal variation of the ozone vertical gradient	57
2.2.6.2	Representativity of lower troposphere ozone integrated column	58
2.2.7	Conclusions	59
2.2.8	Acknowledgments	60

2.1 Présentation générale

Nous avons conclu au chapitre précédent que les mesures surfaciques d’ozone seules ne permettaient pas de comprendre les mécanismes de formation et la variabilité spatio-temporelle de l’ozone au sein de la couche limite urbaine. Pour répondre à cette problématique, nous présentons, ici, les résultats d’une étude statistique de quatre années de mesures (2011-2014) obtenues à partir de la station QUALAIR au coeur de Paris sur les trois premiers kilomètres de l’atmosphère. Pour la première fois sur Paris, nous analyserons la structure verticale et la variation saisonnière de l’ozone à partir de plus de 200 profils verticaux mesurés par le LIDAR ozone.

2.1.1 Objectifs

Dans le cadre de ce chapitre, nous présentons les résultats publiés par Klein et al. (2017) dans le journal de recherche scientifique *Atmospheric Environment*. Cette étude est consacrée à l’analyse statistique de quatre années de mesures du LIDAR ozone (2011-2014) combinée à l’analyse de la variabilité de la couche limite urbaine afin de comprendre et caractériser le profil vertical de l’ozone dans la couche limite à Paris. De plus, nous utilisons les données in situ d’ozone et de NO_2 fournies par le réseau de qualité de l’air en Ile de France AIRPARIF et météorologiques fournies par Météo-France. Enfin, nous nous appuyons sur les colonnes troposphériques de NO_2 obtenues à partir du spectromètre UV-visible SAOZ localisé à Paris pour étudier la relation entre l’ozone et le NO_2 au sein de la couche limite. L’objectif de cette étude est de :

- vérifier que le LIDAR ozone ALTO (Ancellet and Ravetta, 1998), instrument initialement développé pour des mesures aéroportées, est adapté à l’étude des profils verticaux d’ozone dans la couche limite ;
- caractériser la variation saisonnière du gradient vertical de l’ozone au sein de la couche limite urbaine ;
- étudier l’impact de la réaction de titration de l’ozone par NO en utilisant les mesures de NO_2 à notre disposition à Paris ;
- déterminer si les observations satellites sont représentatives de l’ozone en surface.

2.1.2 Résultats

Une des principales erreurs liée aux mesures du LIDAR ozone près de la surface est due au non recouvrement total du faisceau laser sur le télescope qui le reçoit. Afin de tenter de la réduire en dessous de 500 m, un nouveau système optique a été ajouté, à côté du grand télescope de 40 cm. Il s’agit d’un plus petit télescope de 10 cm avec une distance focale plus courte utilisé afin d’atteindre un recouvrement complet du faisceau laser sur le télescope à 200 m. Pour valider les mesures du LIDAR ozone près de la surface, nous utilisons les données in-situ d’ozone mesurées à la Tour Eiffel (310m ASL) par AIRPARIF correspondant aux jours de mesures LIDAR pour la période 2011-2014. La comparaison entre ces données et les mesures LIDAR moyennées entre 250 m et 500 m montrent que les

mesures du LIDAR sont plus précises près de la surface lorsque que ce dernier est utilisé avec le plus petit télescope en voie basse. En effet, la dispersion des valeurs mesurées par le petit télescope (voie basse) autour des valeurs obtenues à la Tour Eiffel est de $\pm 7 \mu\text{g.m}^{-3}$, alors qu'elle est de $\pm 14 \mu\text{g.m}^{-3}$ lorsqu'on utilise le grand télescope (voie haute). De plus, la moyenne de la différence entre les mesures en voie basse et les valeurs Tour Eiffel est quasi nulle alors qu'elle est de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec les mesures en voie haute. Les profils saisonniers d'ozone étudiés par la suite résultent de la combinaison entre des mesures en voie basse entre 200 m et 800 m, des mesures en voie haute entre 800 m et 3 km, et des mesures in situ de AIRPARIF à 60 m (station Paris13) et 310 m ASL (station Tour Eiffel). On compte en tout 230 profils réalisés à une fréquence d'environ 2 par semaine entre 08:00 UTC et 16:00 UTC dans des conditions atmosphériques de ciel clair.

Pour comprendre la variation saisonnière du profil vertical de l'ozone au sein de la couche limite, des analyses complémentaires sur la variabilité saisonnière de la hauteur de couche limite, du gradient surfacique et de la colonne troposphérique de NO_2 ont été menées en parallèle. La variation saisonnière de la hauteur de couche limite a été obtenue à partir d'une climatologie sur trois années (2009-2011) grâce au LIDAR aérosol localisé à Paris sur la station QUALAIR (Dieudonné, 2012; Dieudonné et al., 2013). La variation saisonnière du gradient vertical surfacique de NO_2 a été obtenue à partir des mesures AIRPARIF à la station Paris13 et Tour Eiffel tandis que les colonnes troposphériques de NO_2 ont été obtenues à partir du SAOZ pour les jours de mesures du LIDAR ozone. L'analyse statistique des profils d'ozone montre que la concentration en ozone augmente avec l'altitude au sein de la couche limite quelle que soit la saison. La variation saisonnière du gradient vertical d'ozone au sein de la couche limite est cohérent avec la variation saisonnière du gradient vertical d'ozone entre les deux stations AIRPARIF mentionnées ci dessus, avec des valeurs absolues différentes cependant entre les gradients d'ozone surfaciques et les gradients d'ozone dans la couche limite.

En hiver, la titration de l'ozone par NO et la stabilité de l'atmosphère sont les principaux processus qui modulent le profil vertical de l'ozone dans la couche limite et expliquent le gradient d'ozone fortement positif ($60 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}^{-1}$). Nous constatons aussi que la colonne intégrée de NO_2 mesurée par le SAOZ en hiver correspond à une concentration moyenne en NO_2 suffisante pour détruire chimiquement l'ozone sur l'ensemble de la couche limite. En été, l'intensité du mélange vertical, plus importante qu'en hiver, permet d'expliquer un gradient d'ozone bien plus faible au sein de la couche limite ($20 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}^{-1}$). La réincorporation au sein de la couche limite de couches riches en ozone transportées à l'échelle régionale doit par ailleurs compenser la titration de l'ozone par NO. En effet, celle-ci reste importante si l'on considère la valeur élevée de la colonne intégrée en NO_2 en été (6mg.m^{-2}).

Le rapport entre la concentration moyenne de NO_2 dans la couche urbaine (0-300 m) et la concentration moyenne en NO_2 dans la couche limite obtenue à partir de la colonne en NO_2 mesurée par le SAOZ est toujours inférieur à 50% ce qui signifie que le NO_2 ne décroît pas linéairement au sein de la couche limite mais de manière abrupte près de la surface puis plus lentement en altitude. On retrouve ici un résultat établi précédemment

pour la station QUALAIR par Dieudonné et al. (2013).

En utilisant les mesures d’ozone par le LIDAR entre 250m et 3km et les valeurs in-situ en surface fournies par AIRPARIF, nous obtenons au final une colonne intégrée d’ozone sur 3km qui peut être comparée aux observations satellites dans la partie basse de la troposphère. Quand la hauteur de couche limite est la plus grande (en été), le rapport entre la concentration moyenne d’ozone dans la couche urbaine (0-300m) et sur 3km est de 86% tandis qu’il n’est que de 49% l’hiver quand l’ozone est faiblement mélangé dans la couche limite. Ce résultat renforce le fait que les observations spatiales d’ozone dans la basse troposphère ne sont pas représentatives de la variabilité surfacique de l’ozone (Cuesta et al., 2013).

2.2 Article

Characterizing the seasonal cycle and vertical structure of ozone in Paris, France using four years of ground based LIDAR measurements in the lowermost troposphere

Amélie Klein*, Gérard Ancellet, François Ravetta, Jennie L. Thomas, Andrea Pazmino

LATMOS/IPSL, UPMC Univ. Paris 06 Sorbonne Universités, UVSQ, CNRS, Paris, France

* Corresponding author. E-mail address : amelie.klein@latmos.ipsl.fr (A. Klein).

Keywords :

- Ozone
- Nitrogen oxides
- LIDAR
- Urban boundary layer
- Seasonal variation

Highlights :

- Boundary layer ozone LIDAR measurements are validated using in-situ measurements.
- NO₂ observations are used to interpret ozone vertical gradients observed by LIDAR.
- Ozone titration explains positive boundary layer ozone gradient in winter.
- LIDAR 3 km ozone column seasonal variability differs from surface ozone observations.

2.2.1 Abstract

Systematic ozone LIDAR measurements were completed during a 4 year period (2011-2014) in Paris, France to study the seasonal variability of the vertical structure of ozone in the urban boundary layer. In addition, we use in-situ measurements from the surface air quality network that is located in Paris (AIRPARIF). Specifically, we use ozone and NO₂ measurements made at two urban stations : Paris13 (60m ASL) and the Eiffel Tower (310m ASL) to validate and interpret the LIDAR profiles. Remote sensed tropospheric NO₂ integrated columns from the SAOZ instrument located in Paris are also used to interpret ozone measurements. Comparison between ozone LIDAR measurements averaged from 250m to 500m and the Eiffel Tower in-situ measurements shows that the accuracy of the LIDAR (originally $\pm 14 \mu\text{g.m}^{-3}$) is significantly improved ($\pm 7 \mu\text{g.m}^{-3}$) when a small telescope with a wide angular aperture is used. Results for the seasonal cycle of the ozone vertical gradient are found to be similar using two methods : (1) measured differences between AIRPARIF stations with measurements at 60m ASL and 310m ASL and (2) using LIDAR profiles from 300m to the top of the Planetary Boundary Layer (PBL).

Ozone concentrations measured by the LIDAR increase with altitude within the PBL, with a steeper gradient in winter ($60\mu\text{g}.m^{-3}.\text{km}^{-1}$) and a less strong gradient in summer ($20\mu\text{g}.m^{-3}.\text{km}^{-1}$). Results show that in winter, there is a sharp positive gradient of ozone at the surface, which is explained by ozone titration by NO combined with increased atmospheric stability in winter. In the afternoon during summer, photochemistry and vertical mixing are large enough to compensate for ozone titration near the surface, where NO_x is emitted, and there is no gradient in ozone observed. In contrast, in the summer during the morning, ozone has a sharper positive vertical gradient similar to the winter values. Comparison of the vertically averaged ozone concentrations up to (0-3km) and urban layer (0-310m) ozone concentrations shows that the ratio between these two quantities is the largest in summer (86%) and the lowest in winter (49%). We conclude that satellite measurements that represent the 0-3km integrated ozone column are not necessarily a good proxy for surface ozone and may lead to incorrect conclusions about the surface ozone seasonal variability. The ratio between the urban layer NO_2 average concentration and the boundary layer NO_2 average concentration obtained from SAOZ NO_2 tropospheric columns is always less than 50%, meaning NO_2 does not decrease linearly in the PBL, but with a sharper decrease close to the surface.

2.2.2 Introduction

Understanding the behavior of ozone in the urban boundary layer is necessary to develop effective air pollution control strategies in cities throughout the world (e.g. WHO, 2005; Royal Society, 2008; EPA, 2013). Tropospheric ozone is an important secondary air pollutant formed from primary emissions (natural and anthropogenic) of volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides ($\text{NO}_x=\text{NO}+\text{NO}_2$) in the presence of sunlight (Haagen-Smit, 1952; Chameides and Walker, 1973; Crutzen, 1974). Ozone has negative impacts on human health, such as increased allergies and respiratory distress linked to increased mortality (e.g. WHO, 2003; Gryparis et al., 2004; Bell et al., 2006). In addition, ozone damages organic materials and causes crop damage (e.g. Reich and Amundson, 1985; Krupa and Manning, 1988; Wang and Mauzerall, 2004; Fiscus et al., 2005). Finally, increased background concentrations of tropospheric ozone are a major issue due to their role as a short lived climate pollutant, which contributes to warming (e.g. Berntsen et al., 2000; Hauglustaine and Brasseur, 2001; Szopa et al., 2013; IPCC et al., 2013).

Background tropospheric ozone concentrations have dramatically increased since the beginning of the 20th century (e.g. Parrish et al., 2012; Cooper et al., 2014). One reason for increased background ozone concentration is anthropogenic emissions from human activities in the Northern Hemisphere (Europe, Asia, North America) (e.g. Monks et al., 2009; Cooper et al., 2014). Background ozone is a major issue in cities because ozone is further increased in cities by local urban emissions. Cities must deal with developing ozone control strategies to remain under ozone exposure limits regardless of where ozone originates from. Since 1990, background ozone concentrations have increased more slowly because of reductions of emissions of ozone precursors (e.g. Oltmans et al., 2006; Vautard

et al., 2006; Monks et al., 2009). In contrast to high ozone events in cities, background ozone is controlled by natural and anthropogenic emissions of methane (CH_4) and carbon monoxide (CO), which have longer life time (e.g. Isaksen and Hov, 1987; Dentener et al., 2005). Increases in background ozone concentrations are also influenced by other environmental changes and processes including lightening, forest fires, and land use changes (Jiang et al., 2008; Cooper et al., 2014; Monks et al., 2015). Finally, the levels of tropospheric ozone can be controlled by stratospheric intrusions (e.g. Beekmann et al., 1997; Stohl et al., 2003).

In urban regions, ozone is both formed via chemistry from local emissions of precursor gases (NO_x and VOCs) as well as from a mix of gases (including ozone) transported over long distances. In cities, at the local scale, ozone formation is most of the time limited by the amount of VOCs, because of the high NO_x concentrations (e.g. Solomon et al., 2000; Monks, 2005; Monks et al., 2009). However, large NO_x emissions often result in decreased ozone near emissions sources due the reaction of ozone with NO . At the regional scale, ozone is controlled by both the amount of available NO_x and VOCs with the exact relationship defined by reactant concentrations and available sunlight. The transition from VOCs to NO_x limited regime is discussed in Beekmann and Vautard (2010). Meteorological conditions (e.g. boundary layer mixing, boundary layer height) control many aspects of pollution episodes by either trapping or venting pollutant gases in or out the urban boundary layer (Zhang and Rao, 1999; Menut et al., 2000; Lee et al., 2003; Klein et al., 2014).

Despite the known relationship between meteorology (vertical mixing) and ozone chemistry, there is relatively limited information on the distribution of ozone vertically within the urban boundary layer. Knowledge of the structure of the urban boundary layer (such as boundary layer height) is essential to understand and interpret the vertical distribution of ozone (e.g. Tong et al., 2010). It is widely recognized that one of the major limitations in understanding pollutant processing in cities is knowledge of atmospheric boundary layer dynamics and their control over dispersion and redistribution of the near-surface pollutants (e.g. Sarrat et al., 2006; Tong et al., 2010; Pal et al., 2012; Kim et al., 2013; Barlow, 2014; Kim et al., 2015). For example, Pal et al. (2012) noted that vertical mixing and distribution of surface emissions is a major uncertainty in most air quality models. Recently, an urban canopy model (UCM) has been used to describe boundary layer dynamics in cities with the goal of improving the description of urban boundary layer dynamics and the related impact on pollutants (Kim et al., 2015).

Over the past two decades a number of campaigns have focused on understanding pollutants, including ozone, in cities. Summer 1998 to winter 2000, the “Etude et Simulation de la Qualite de l’air en Île-de-France” ESQUIF) project was conducted in the Paris region (Menut et al., 2000; Vautard et al., 2003). A main focus during ESQUIF was to identify the contribution of local ozone production compared to regional transport. This strategy was successful using ground based ozone measurements. From the ESQUIF campaign results, it was also showed urban heat island (UHI) over Paris plays a major role in pollutant distribution due to enhanced turbulence inside boundary layer (Sarrat et al.,

2006).

In August-September 2000, during the “Texas 2000 Air Quality Study” (TexAQS 2000), aircrafts flights were conducted in the Houston metropolitan area to better understand the sources and formation mechanism of O_3 plumes (Daum et al., 2003, 2004). The results showed that these plumes were transported from Houston Ship Channel. The second TexAQS study organized in 2006 used lidar measurements to show that meteorology and boundary layer heights are significant parameters influencing the vertical distribution of ozone in the Houston area (Langford et al., 2010; Senff et al., 2010; Banta et al., 2011; Langford et al., 2011). From July 2004 to June 2008, “Tropospheric Ozone Pollution Project” (TOPP) launched more than 200 ozonesondes in Houston to study the impact of morning residual layer ozone concentration over the ozone concentrations in the mixed layer in the afternoon (Morris et al., 2010b). Results demonstrated that residual layer ozone reincorporation with mixed layer development contributes to a significant part of surface ozone concentration increase in the afternoon. This stresses on the fact transport and vertical mixing are important factors in ozone formation. Intensive measurements throughout the year should be done in the future to better account for the seasonal difference between local O_3 production and transport.

In May, June, July of 2010, the “California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change” (CalNex) field study was organised in California (Ryerson et al., 2013). One major aim of this project was to better understand the predominant factors responsible for ozone formation from local ozone precursors emissions to long range transport of ozone. This study was carried out using in-situ measurements, ozonesondes, airborne differential absorption LIDAR (DIAL) and satellite. The results of this campaign showed that regional transport of ozone from Asian emissions over the North Pacific Ocean to California is responsible for a major part of lower tropospheric ozone in California’s central Valley.

Observations of ozone from space (satellites) provide an additional tool with regular observations that can potentially be used to understand urban ozone (see e.g. Cuesta et al., 2013; Safieddine et al., 2013, 2014). These studies have shown that it is possible to detect ozone trends in urban regions in the lowest part of the troposphere from space, which is an important new advancement for understanding changes regionally and globally. Despite their regular (daily) observations of ozone tropospheric columns in urban regions, it is very difficult to obtain specific information on boundary layer ozone concentrations from space because of the limited sensitivity of ozone retrievals in the lowest levels of the troposphere. Therefore, in general satellite measurements cannot be used to study the ozone vertical gradients in the urban planetary boundary layer (PBL) (Cuesta et al., 2013).

In the present study, we focus on using a 4 year series of ozone LIDAR measurements (2011-2014) combined with analysis of the dynamics of the urban boundary layer in order to understand and characterize the behavior of ozone in the urban boundary layer in the Paris region. To date, LIDAR measurements in the urban boundary layer have been used during several field campaigns (Banta et al., 1998; Kalabokas et al., 2012) but they have not been used for regular monitoring. In addition, we use both ground based measurements

of ozone and NO_2 to complement the LIDAR data and meteorological stations located at Montsouris and at the top of the Eiffel Tower. Finally, tropospheric NO_2 columns from the SAOZ (ground-based zenith-sky UV-visible spectrometer) station in the Paris region are used to further understand the relationship between NO_2 and ozone. Using this combined dataset, this study aims to :

- Verify that near field ozone LIDAR is an accurate tool for studying near the surface ozone profiles.
- Characterize the seasonal variability of the ozone vertical gradient near the surface.
- Study the role of ozone titration by NO using available measurements of NO_2 in the Paris region.
- Study the role of vertical mixing in determining the ozone distribution in the polluted urban boundary layer.
- Determine if the variability of ozone measured by LIDAR from 0-3km, as a proxy for satellite measurements, is representative of surface ozone.

The monitoring stations used for this study and measurements for the data analysis are described in Section 2.2.3. The construction and validation of ozone data including daily in-situ data and semi-weekly LIDAR profiles as well as NO_2 data are shown in 2.2.4 and 2.2.5. Finally, the analysis of the seasonal variability of the ozone vertical distribution in the boundary layer of Paris is discussed in Section 2.2.6.

2.2.3 Measurements

We use measurements in the Paris (Île-de-France) region including operational monitoring and meteorological stations that are part of the AIRPARIF network, ground based ozone UV DIAL LIDAR measurements performed as part of this study located at Pierre et Marie Curie University, and measurements of the tropospheric NO_2 column measured by a zenith-sky UV-visible spectrophotometer (SAOZ). A 532nm backscatter CIMEL aerosol LIDAR is also used in this study to detect the boundary layer height over Paris. All the instruments located at Pierre et Marie Curie University are part of the observation platform Qualair (<http://qualair.aero.jussieu.fr/>). The different measurement sites are shown in Fig.2.1 and the instruments used are described briefly in the following sub-sections.

2.2.3.1 AIRPARIF and Meteo-France measurements

AIRPARIF (<http://www.airparif.asso.fr/>) is the operational air quality monitoring network in the Île-de-France region, which includes Paris. As part of this network, a number of air pollutants (including O_3 , NO_2 , CO, SO_2 , PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$) are routinely monitored at about 70 air quality stations (including 50 automated stations). In this study, we use data from two AIRPARIF stations (shown in Fig.2.1) : (1) a surface station located in the south of Paris in the 13th arrondissement (60m ASL), which is selected because it is located only 2km away from the LIDAR station and (2) a station located higher in the boundary layer at the Eiffel Tower (310m ASL), which is selected to provide information on concentrations above the surface. We use both hourly-averaged ozone and nitrogen dioxide

concentrations from these stations. Ozone vertical gradients between 310m and 60m are calculated using these stations separated by 6km because better horizontal homogeneity is expected at 310m. Ozone concentration is measured by UV photometry using the standard NF_EN_14625. NO₂ concentration is measured by chemiluminescence using the standard NF_EN_14211. The precision of the operational ozone measurements that are part of the AIRPARIF network is $\sim 5\mu\text{g.m}^{-3}$.

Meteorological measurements (temperature, humidity, wind speed, and wind direction) are routinely performed in the Paris region as part of the Meteo France meteorological stations network. We use the two meteorological stations that are close or co-located with the AIRPARIF stations we use, which include measurements at similar altitudes. At the surface, hourly measurements from the Montsouris meteorological station (75m ASL) are used, chosen as the meteorological station closest to the Paris13 AIRPARIF station. The second meteorological station used is located at the top of the Eiffel Tower (319m ASL), chosen because it is co-located with the AIRPARIF station on the Eiffel Tower.

2.2.3.2 Ozone LIDAR measurements

The ozone Differential Absorption LIDAR (DIAL) instrument is an airborne LIDAR system described in Ancellet and Ravetta (1998) and mounted in a container. The transmitter module is based on a solid state Nd-YAG laser and Stimulated Raman Scattering in deuterium to generate 3 wavelengths (266, 289, and 316nm). Performance during various airborne applications is given in Ancellet and Ravetta (2003) where several comparisons with in-situ measurements (ozonesondes and aircraft in-situ measurements) show no specific biases in clear air measurements. The wavelength pair 266-289nm is used for the ranges between 0.4km and 1.7km, while measurements with the pair 289-316nm provide data above 1.5km only. Measurements at altitudes where the non-molecular contribution to the LIDAR return is high (clouds, thick aerosol layer) are not included here since corrections of systematic errors related to aerosol interference are unreliable especially using the wavelength pair 289-316nm.

The LIDAR measurement altitude range is of the order of 6km during nighttime and 4km during daytime with a vertical resolution varying from 100m at the 0.4km altitude to 1000m at the 3km altitude. Ozone vertical profiles are interpolated on a 100-meter-spaced vertical grid. The temporal resolution can be as low as 2 minutes, but only hourly profiles are considered in this work to improve the daytime signal-to-noise ratio. At near range, the DIAL measurement remains subject to a bias related to a difference between the geometrical telescope overlap function of each emitted laser beam with the telescope field of view. The overlap is complete at ranges larger than 1km for the three wavelengths. The differential slopes between the overlap function at 266nm and at 289nm exceed 0.4km^{-1} at ranges below 500m. Considering measurements in the planetary boundary layer below 0.5km, the 0.4km^{-1} differential slope corresponds to a $20\mu\text{g.m}^{-3}$ ozone error using the 266/289nm wavelength pair. This error can be divided by at least a factor 2 when accounting for the estimated overlap function (Hey et al., 2011).

To further reduce the error on the ozone measurements below 500m a new optical receiver has been added to the LIDAR, next to the large 40cm telescope. It includes a 10cm telescope with a short focal length (4.4m) coupled with a 1.5mm optical fiber to reach a full overlap near 200m. Measurements are alternately made using the large 40cm telescope in the far field from 400m to 3km and using the small near field optical receiver from 200m to 900m. For the near field measurements, only two wavelengths (266 and 289nm) are necessary because the 266nm LIDAR signal is still strong enough below 1km. Ozone accuracy with this smaller telescope at 200m is expected to be as good as the $10\mu\text{g.m}^{-3}$ error overlap function corrected at 500m with the large telescope, considering the signal to noise ratio being as good as for the far field observatory at ranges below 1.5km. This near field detection has already been used for some time in other lidar systems (e.g. McGee et al., 2005; Sullivan et al., 2014).

These LIDAR measurements are made only with clear sky conditions to limit the uncertainty linked to clouds interference. The sampling frequency varies from 4 to 8 profiles per month. In this paper, we analyse data over a four-year period (2011-2014), while the near field receiver has been added in October 2013. This data is available online at : <ftp://ftp.aero.jussieu.fr/outgoing/ancellet/QUALAIR>. The correlation between the surface measurements at the Eiffel Tower (310m ASL) and the LIDAR data averaged between 250m and 500m high will be used to test the LIDAR accuracy at 310m. In the altitude range 200m to 3000m the LIDAR accuracy including the different error sources (signal to noise ratio, LIDAR misalignment, background signal correction) is of the order of $15\mu\text{g.m}^{-3}$.

2.2.3.3 Boundary layer height

A 532-nm backscatter aerosol LIDAR is located on the roof of the University Pierre et Marie Curie (Dieudonné, 2012). The top of the atmospheric boundary layer is determined above a 180-meter height using a gradient detection method as in Menut et al. (1999). The minimal value of the filtered second order derivative of the the range-squared corrected signal averaged over one hour is used to pinpoint the transition between the aerosol loaded boundary layer and the cleaner lower free troposphere. The seasonal variability of the boundary layer height in Paris is based on the data set published in Dieudonné et al. (2013), spanning over 20 months, from July 2009 to February 2011, and covering 50% of the days, mostly between 8 to 17 UTC. According to Pal and Haeffelin (2015), the seasonal variability of the PBL height measured at a site 10km South of Paris center remains unchanged for the time period 2008-2013. Therefore, the Dieudonné et al. data set will be used in this work to describe the PBL height seasonal variability for the 2011-2014 period.

2.2.3.4 SAOZ measurements

The NO_2 tropospheric column is given by SAOZ (Système d'Analyse par Observation Zénithale) instrument. The instrument was developed by Service d'Aéronomie (now LAT-

MOS) to monitoring ozone and NO₂ total columns in Polar Regions (Pommereau and Goutail, 1988). Since then, various SAOZ instruments were installed at other latitudes, including in polluted regions as Paris. This instrument is part of the observation platform Qualair (<http://qualair.aero.jussieu.fr/>) on the UPMC Jussieu campus since 2005. Although SAOZ was developed to monitor NO₂ total columns, it can also infer tropospheric columns in polluted regions (Tack et al., 2015). Sunlight scattered at zenith between 300 and 620nm is measured by SAOZ each 2 minutes above Qualair station. NO₂ total slant column density (SCD) along the optical path direction is retrieved using Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) method (Platt and Stutz, 2008) in two absorption bands [410-427nm] and [433-530nm].

To retrieve the tropospheric column, it is necessary to calculate first the stratospheric column measured during sunrise and sunset. In the frame of NDACC network, it has been decided to calculate the NO₂ stratospheric contribution between 86 and 91° Solar Zenith Angle (SZA) in order not to be perturbed by tropospheric ones. In the case of a highly polluted city like Paris, it is necessary to reduce the stratospheric SZA range to 90-91°. To retrieve NO₂ stratospheric vertical column density (VCD), the sunrise and sunset NO₂ SCDs are divided by NO₂ air mass factor (AMF). The NO₂ AMF is calculated by a program provided by the IASB/BIRA (Van Roozendael and Hendrick, 2012) in the frame of homogeneization of UV-visible NDACC data. The program calculates the AMF from Look-Up Tables that consider a climatology of stratospheric NO₂ profiles developed by Lambert et al. (1999, 2000) between 17 and 60km. The climatology of Lambert et al. considers the NO₂ profile data of UARS HALOE v19 and SPOT-4 POAM III v2 above 25km and climatology derived from SAOZ-balloon borne instrument below 25km. The climatological NO₂ VCD are then filtered to reject outliers values higher than 6.5×10^{15} (8.5×10^{15}) molec/cm² corresponding to days with significant pollution for morning (evening) and a median of ± 3 days is also applied to smooth the current day measurement. Dirksen et al. (2011) show the 12 LT NO₂ stratospheric VCD is of the order of 3×10^{15} molec/cm².

After smoothing sunrise and sunset stratospheric SAOZ measurements, the evolution of the stratospheric column is modeled during the day. The NO₂ SCDs are recalculated for the whole day multiplying the NO₂ AMF by the smoothed stratospheric VCD of the current day. The recalculated stratospheric SCDs are then corrected for NO₂ diurnal variation using IASB/BIRA program (Van Roozendael and Hendrick, 2012). Finally, the tropospheric NO₂ SCD is derived by subtracting the stratospheric SCD from the measured total SCD as a function of time. The vertical tropospheric column is then calculated from the tropospheric SCD using a tropospheric AMF. The vertical tropospheric column, averaging MAX-DOAS mobil measurements on OMI pixel, is of the order of 3.8×10^{15} molec/cm² for an Eastern Europe city (Constantin et al., 2013). The NO₂ tropospheric AMFs are the average values of daily AMF calculated during the Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide measuring Instruments (CINDI) in the Netherlands, using NO₂ and aerosol extinction profiles performed by a Multi-Axis UV-vis spectrophotometer (MAX-DOAS) (Peters et al., 2012). For more details on SAOZ NO₂ tropospheric vertical

columns evaluation, see Tack et al. (2015) for the retrieval algorithm description and error sources, and Dieudonné et al. (2013) for SAOZ observations above Paris and comparisons with in-situ measurements.

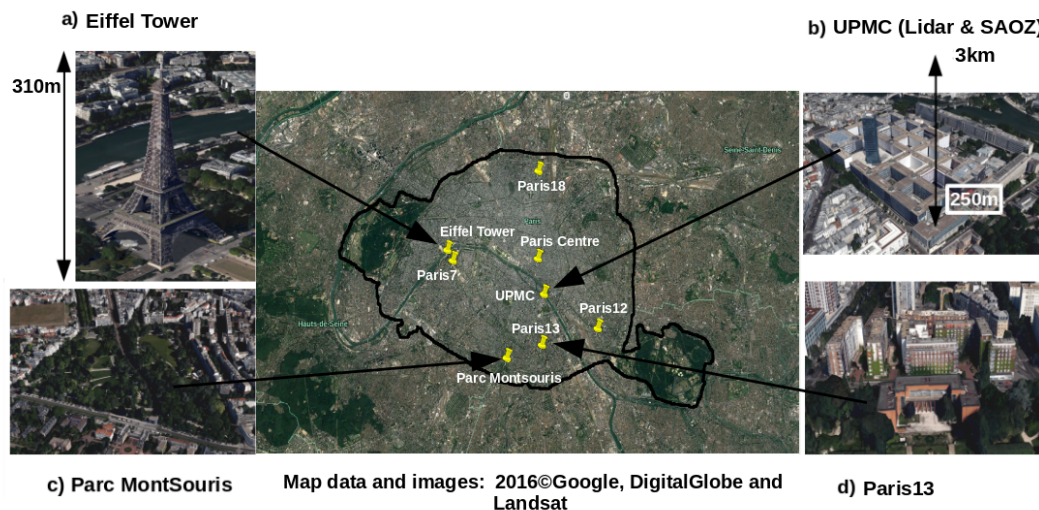


FIGURE 2.1 – Map and pictures showing the instrument locations : ozone in-situ (Paris13, Eiffel Tower), NO_2 in-situ (Paris Centre, Paris7, Paris12, Paris13, Paris18, Eiffel Tower), meteorological data (Parc Montsouris), and remote sensing (Pierre et Marie Curie University).

2.2.4 Vertical gradients derived from in-situ measurements

2.2.4.1 Ozone

In this study, we focus exclusively on daytime vertical gradients of ozone (8:00 - 16:00 UTC), with the aim of studying the interactions between NO_x emissions, transport processes, and photochemical ozone production. Using the AIRPARIF stations, the daytime ozone vertical gradient between the surface (60m ASL) and the top of the Eiffel Tower (310m ASL) has been calculated for 2011-2014 period (Fig.2.2a). We use the convention that a positive gradient corresponds to larger values at the top of the Eiffel Tower than at the surface. Measurements from the AIRPARIF network are reported hourly, therefore we apply a 9 hour running averaging window on the hourly data before calculating the ozone vertical gradient (Fig.2.2a, grey). Large variations in the ozone vertical gradient are apparent even after applying the averaging window, although positive gradients are observed in fall and winter (Fig.2.2a, grey). Monthly (30 day) median filtering of ozone concentrations are used to identify seasonal cycles in the ozone vertical gradient (Fig.2.2a, red). Applying this filter, the ozone gradient is now positive during most of the year, with the largest positive gradients occurring between October-March. The observations show that most of the time there is a neutral ozone vertical gradient from April-September, which indicates ozone is well mixed between the surface and 310m ASL.

Zhang and Rao (1999) studied ozone and vertical mixing inside the boundary layer using two in-situ measurements located in New York city during the NARSTO campaign

(North American Research Strategy for Tropospheric Ozone) in summers 1995 and 1996. In their study, one monitoring station was located on the World Trade Center (457m AGL) and the second was near the surface at Greenpoint (3m AGL). During the daytime in summer, the concentrations of ozone at both stations showed that the daytime mixed layer ventilates ozone and other pollutants leading to similar concentrations of ozone at both heights. This phenomenon is due to the summer boundary layer development driven by stronger heat fluxes and warm surface temperatures, which mixes pollutants including ozone upwards during the day.

2.2.4.2 Nitrogen dioxide

O_3 is titrated by direct emissions of NO from combustion engines and other sources in the urban boundary layer. While no measurements of NO are available, we use instead the daytime variability of NO_2 vertical gradients (Fig.2.2b, same locations, averaging, and altitudes as ozone Fig.2.2a). Given that NO_x emissions are very heterogenous and NO_2 is much more reactive than ozone, it is necessary to assess if the surface measurement (Paris13) is representative of the average NO_2 in the Paris region. Fig.2.3 shows the NO_2 concentration measured at the Paris13 station compared to the average at five urban surface stations in Paris (ParisCentre, Paris7, Paris12, Paris13, Paris18) that are located away from local traffic emissions. The measurements of NO_2 at the Paris13 station are comparable to the average NO_2 . We therefore conclude that using Paris13 data to study NO_2 vertical gradients is representative of gradients in the Paris region. We also show the NO_2 values measured at the Eiffel Tower, which are lower than the surface values in all cases. This is expected because of the local nature of NO_x emissions in cities, which are diluted as they are mixed upwards away from emissions sources.

The NO_2 concentrations seasonal variation shows a doubling of concentration between summer and winter, while the monthly global emissions inventory from EDGAR-HTAP for 2010 (<http://eccad.aeris-data.fr/>) shows a difference between winter and summer NO_2 emissions of about 20% over Paris, with the largest emissions in winter. In comparison, AIRPARIF local emissions inventory over Paris for 2012 using monthly factors from Ebel et al. (1993) shows summer emissions are 40% lower than winter emissions, which still can not explain the doubling of the NO_2 concentration between summer and winter. This means that differences in dynamical (PBL growth) and chemical processes (O_3 and NO_2 interconversion) must play a role in the doubling of the NO_2 concentration between summer and winter. In the next section, we then focus on the relationship between ozone and NO_2 vertical gradients.

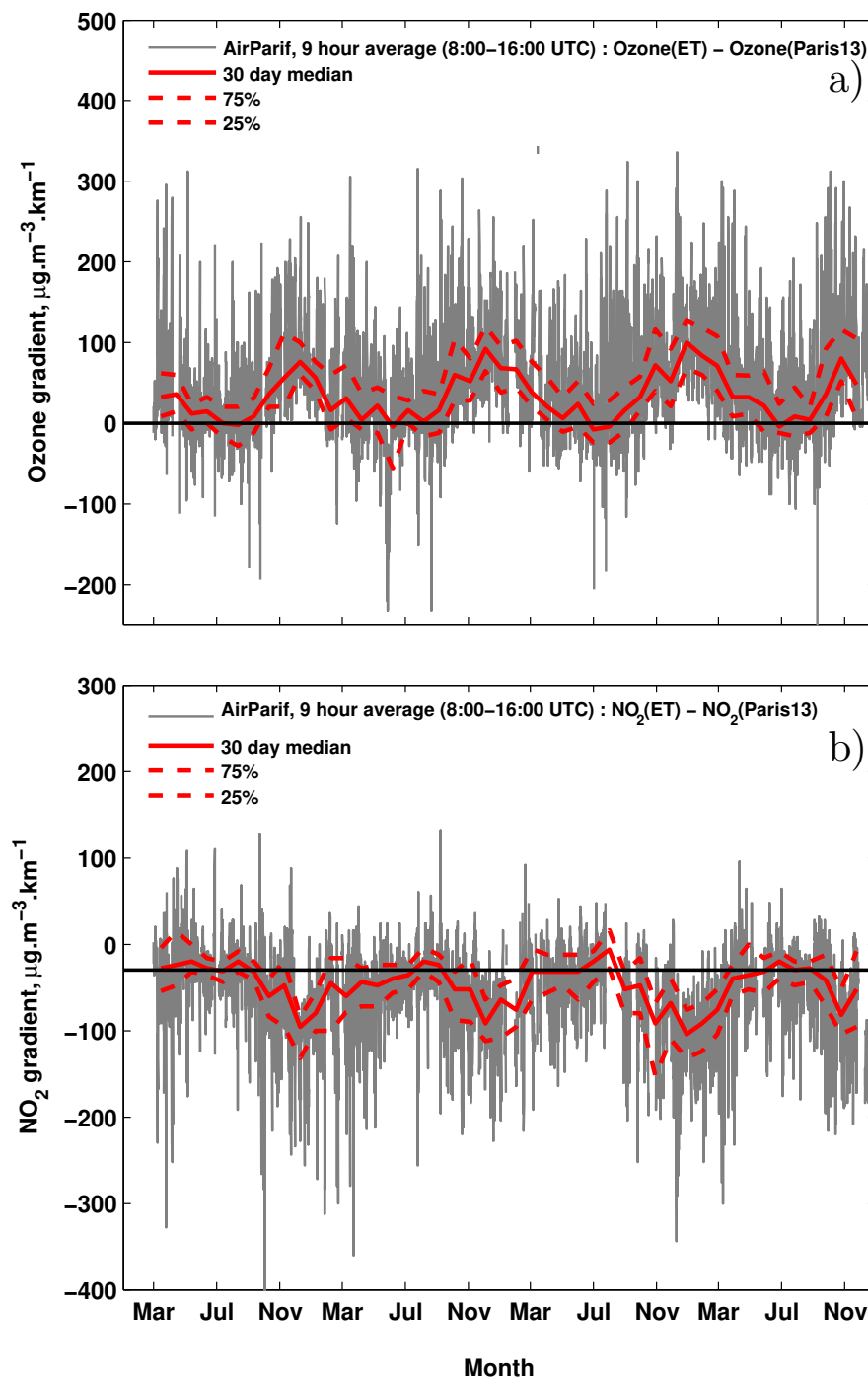


FIGURE 2.2 – Seasonal variation of vertical gradients of ozone (top) and NO₂ (bottom) calculated between the Eiffel Tower (ET) station (310m ASL) and Paris13 station (60m ASL) for 2011-2014. Daytime hourly data (with 9 hour averaging window applied) are shown in grey (8:00-16:00 UTC) while monthly median (30 day) are shown in red (solid). The 25% and 75% percentiles are also shown (red dashed).

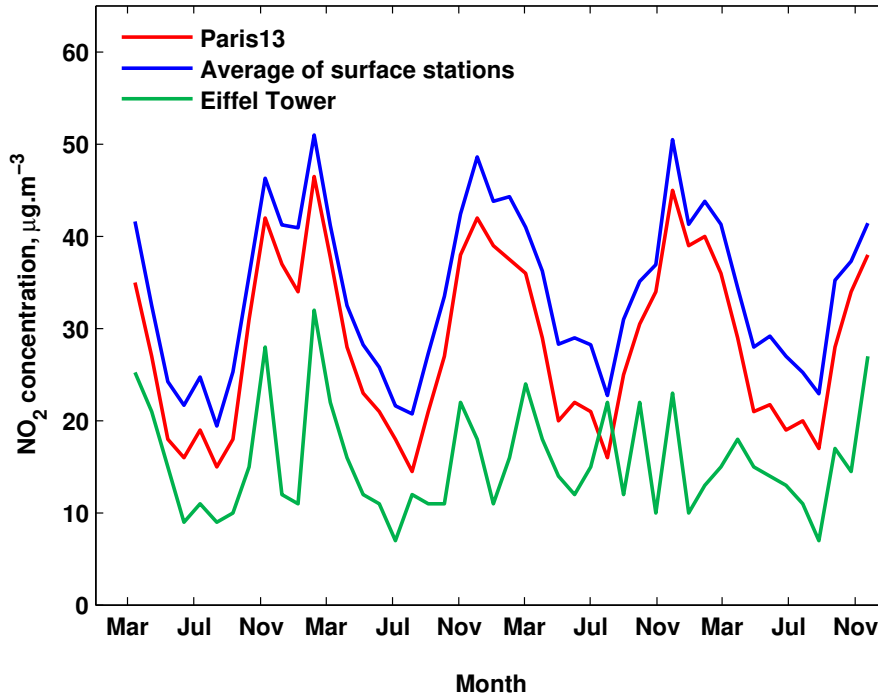


FIGURE 2.3 – Seasonal variation of monthly median (30 day) NO_2 concentration measured at Paris13 and Eiffel Tower stations. The NO_2 average calculated with all the surface urban stations in Paris (5 stations in total) is also shown (dark blue). All concentrations are calculated between 8:00 (UTC) and 16:00 (UTC) using a 9 hour running averaging window.

2.2.4.3 Relationship between ozone and NO_2 vertical gradients

By comparing vertical gradients of ozone and NO_2 , we can learn about the role of vertical mixing and titration of ozone by NO in different portions of the year. For example, the seasonal variability of the NO_2 and ozone vertical gradients (Fig.2.2) shows that both O_3 and NO_2 gradients are neutral in summer between 60m and 310m ASL. This is because pollutants are well mixed near the surface during the day in summer. In winter, there is a positive vertical gradient for ozone and a negative gradient for NO_2 . This is explained by the titration of ozone by NO near the surface, while less efficient winter vertical mixing and low O_3 production in the free troposphere do not balance this ozone loss near the surface. The largest difference in the two vertical gradients are seen in spring when positive ozone gradients are still visible while NO_2 gradients are close to the summer values. This means that PBL mixing is strong enough in the spring to reduce the NO_2 vertical gradient while differences in O_3 photochemistry between the PBL top and the surface are not balanced by this vertical mixing. In this section, we limit our conclusions from the surface to 310m ASL. It is important to note, these results cannot necessarily be extrapolated to higher in the boundary layer (which can be strongly influenced by long range transport from other regions). In the following sections, we discuss vertical gradients above 310m ASL using four years of LIDAR data presented as part of this study.

2.2.5 Description of LIDAR measurements

2.2.5.1 Data description including measurements from 2011-2014

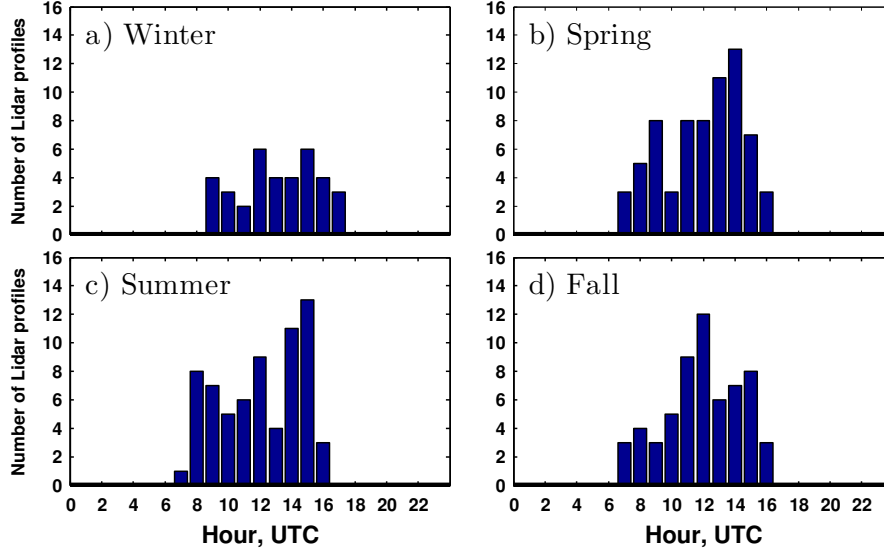


FIGURE 2.4 – Histograms showing the number of LIDAR profiles for each season during the period 2011-2014.

LIDAR profiles were done twice a week and were recorded under clear sky conditions over a four year period (2011-2014). To investigate the portion of the day that these profiles represent, we show a histogram of the number of profiles per hour for each season for all LIDAR measurements (Fig.2.4). The majority of LIDAR measurements were completed between 8:00 and 16:00 UTC, a period which can be used to study photochemical ozone production as well as vertical transport from the surface to higher altitudes. In total, 232 LIDAR vertical profiles were collected, corresponding to 36 profiles in winter (Fig.2.4a) and ~ 65 profiles for spring, summer, and fall (Fig.2.4b-2.4d). In Table 2.1, we compare the average daytime (8:00-16:00 UTC) ozone concentrations at the two AIRPARIF sites we use on all days with the same value on days when LIDAR profiles were recorded for each season. This comparison shows that days with LIDAR profiles have higher ozone concentrations, in general. In addition, there are differences in the vertical gradient when considering only days with LIDAR profiles (Table 2.1). This is in part due to the fact that LIDAR profiles are biased towards days with favorable meteorological conditions, which require good visibility to perform measurements. As a result, the LIDAR measurements exclude the days with significant storm activities, resulting in a LIDAR dataset that is biased towards higher photochemical ozone production in summer (low wind and more sunlight) and more ozone titration in winter (more NO_2 concentrations due to low wind and stable boundary layer). However, the seasonal cycle of ozone on days with LIDAR profiles is still representative despite the $10\mu\text{g.m}^{-3}$ bias on the $40\mu\text{g.m}^{-3}$ seasonal amplitude and the LIDAR measurements improve our knowledge of the vertical distribution of ozone above 300m.

TABLE 2.1 – Median daytime (8:00-16:00 UTC) O₃ concentrations measured at the Paris13 surface station (60m ASL) and at top of the Eiffel Tower (310m ASL) for days when LIDAR profiles were recorded and for all days during the period (2011-2014).

Description	Winter ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Spring ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Summer ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Fall ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
Paris13, LIDAR profile days only	26.2	76.3	73.8	50.3
Paris13, All days	27.4	62.3	64.4	34.6
Eiffel Tower, LIDAR profile days only	32.5	75.3	72.5	53.9
Eiffel Tower, All days	46.3	68.2	62.6	47.0

2.2.5.2 Comparison of LIDAR measurements and in-situ measurements of ozone

In this section, we use the in-situ measurements to evaluate the ability of the LIDAR to measure near surface ozone concentrations (below 500m). In order to do this, we first compare the available LIDAR measurements below 500m with measurements at the top of the Eiffel Tower (310m ASL). For this comparison, we use two different LIDAR datasets, the first dataset uses a far field method with the lowest available measurement at 350m. The second dataset uses an improved method to measure ozone down to 250m (near field method) which was only developed and used after October 2013, therefore, before this, only far field measurements are available. The gap in the measurements between November 2013 and April 2014 is due to a laser failure, making it impossible to make measurements during this period. We use the ozone concentration from the top of the Eiffel Tower at the time of the LIDAR profile and compare this with the average LIDAR measured ozone from 350m-500m (far field) and 250m-500m (near field) (Fig.2.5).

By comparing the values measured by LIDAR and using in-situ measurements directly, we find that there is a good correspondence between the ozone concentrations measured using both methods. The LIDAR correctly captures high ozone episodes ($>125\mu\text{g.m}^{-3}$) in summer and in spring (2011 and 2014). LIDAR data are, however, frequently $10\text{--}20\mu\text{g.m}^{-3}$ higher than the Eiffel Tower observations when using the far field mode (which excludes 250m-350m). Given that there may be a significant vertical gradient in the ozone concentrations between 300m and 500m, this must be considered in the comparison with the Eiffel Tower measurements, although the difference will be large in winter and small in summer. Since there is not a seasonal dependency of the LIDAR positive bias, the ozone vertical gradient between 300m and 500m is not the main explanation for the LIDAR overestimate. The day to day variability of the LIDAR alignment and overlap, and the aerosol differential absorption at the LIDAR wavelengths are known to be the major sources of error for this LIDAR system in this altitude range (Ancellet and Ravetta, 2003). Since the near field mode does not show this overestimate, it means that the error related to the LIDAR alignment and overlap are indeed the major uncertainty below 500m, when using the far field mode.

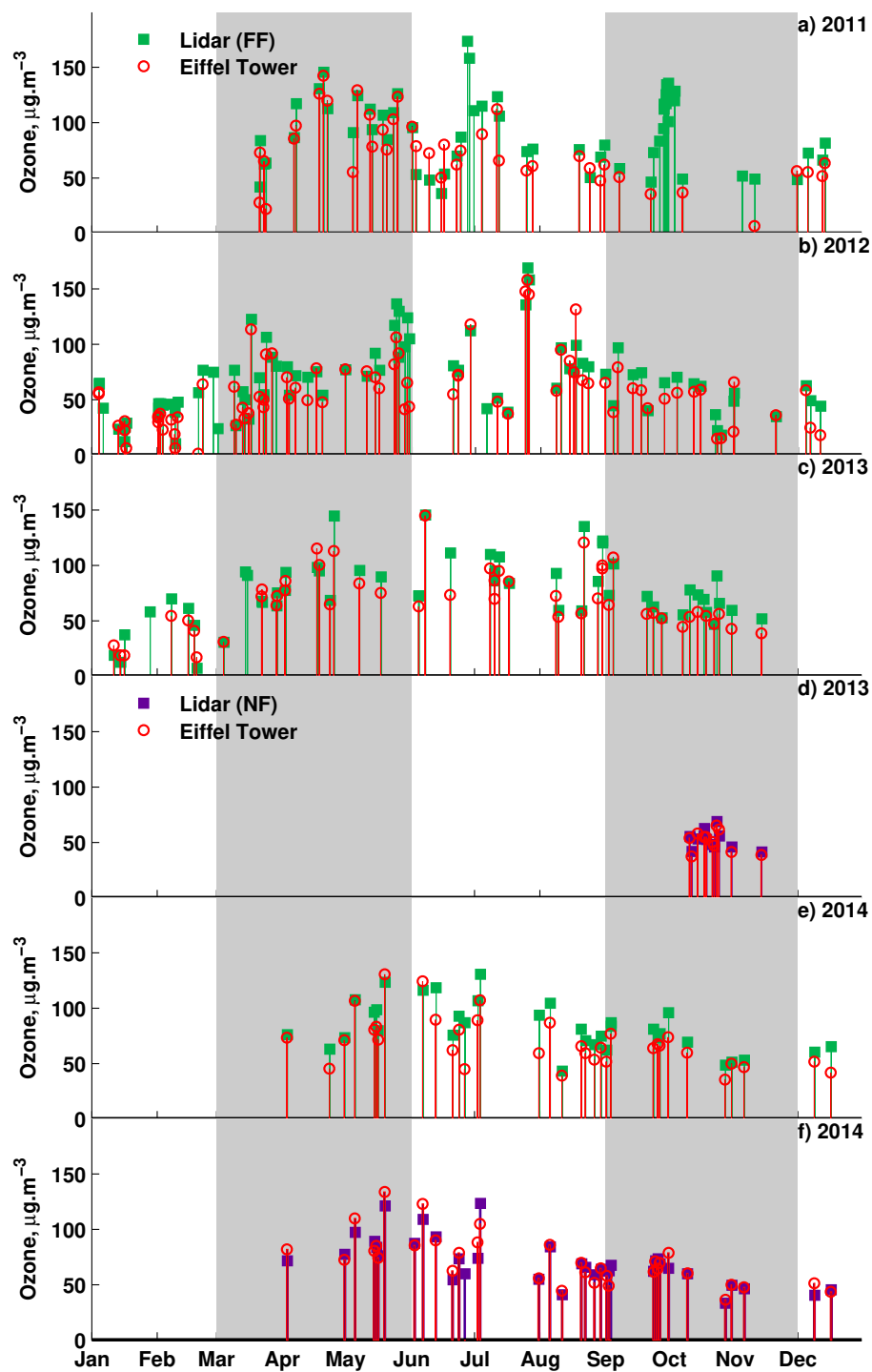


FIGURE 2.5 – Comparison between LIDAR far field measurements averaged between 350m and 500m, LIDAR near field averaged between 250m and 500m and in-situ AIRPARIF measurements at the top of the Eiffel Tower (310m ASL). Eiffel Tower measurements are averaged over an hour by Airparif and then interpolated to fit the lidar measurements time.

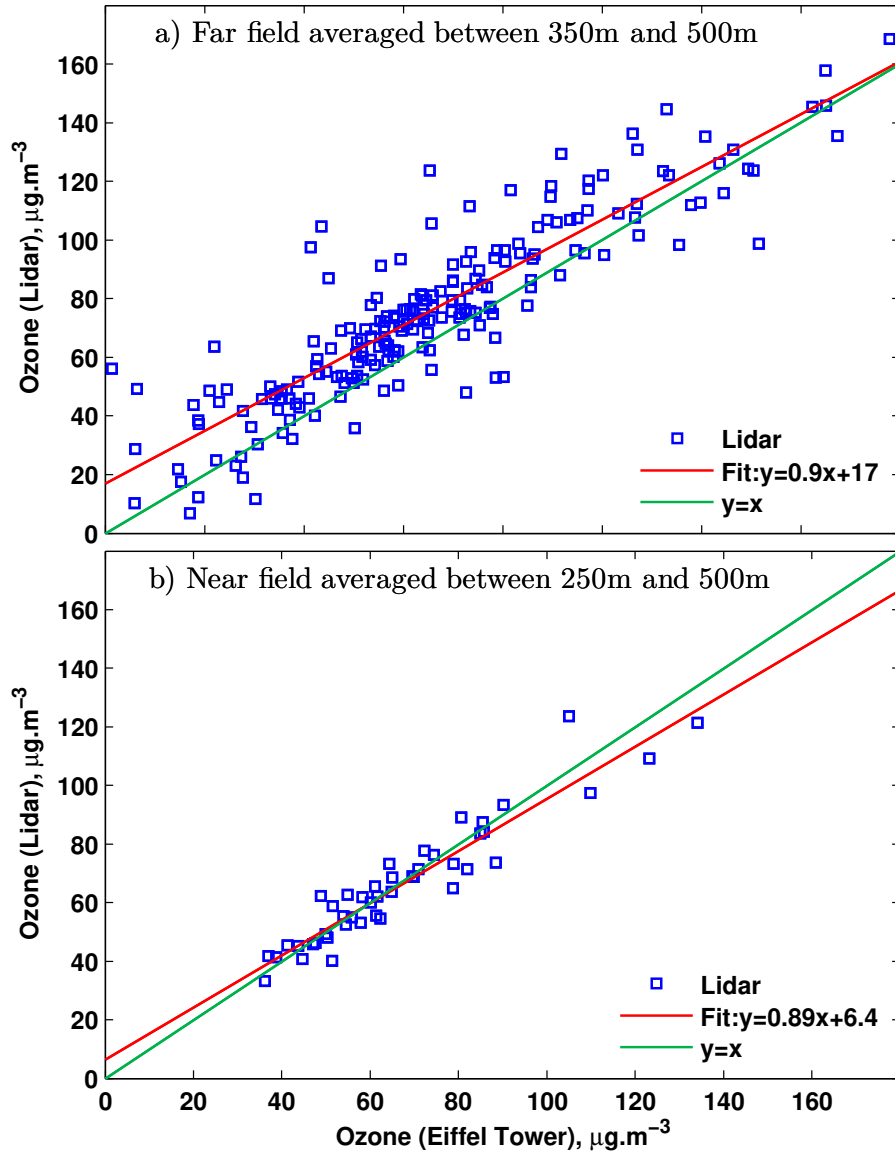


FIGURE 2.6 – Scatter plot of ozone concentrations measured by the LIDAR and the Eiffel Tower measurements (AIRPARIF) between 2011 and 2014. Top panel shows the LIDAR far field averaged between 350m and 500m and the bottom panel shows the LIDAR near field (2013-2014) averaged between 250m and 500m.

To quantify more precisely the LIDAR bias and uncertainty, a comparison between the Eiffel Tower and LIDAR ozone concentrations are shown as scatter plots (Fig.2.6). The comparison with the far field ozone LIDAR data (Fig.2.6a) shows that the bias of the LIDAR data is $10\mu\text{g.m}^{-3}$, calculated from the mean of the LIDAR and Eiffel Tower measurements differences. The bias is smaller for high ozone episodes, but the statistical error in this range of ozone concentrations is large because of the small number of data points (20 measurements with $\text{O}_3 > 100\mu\text{g.m}^{-3}$). Overall, the standard deviation of the LIDAR and Eiffel Tower measurements differences is $14\mu\text{g.m}^{-3}$, corresponding to an uncertainty of $\pm 14\mu\text{g.m}^{-3}$, which is consistent with the expected LIDAR error in the lower troposphere.

When using the near field mode (Fig.2.6b) the bias is close to zero and the standard deviation is $7\mu\text{g.m}^{-3}$, corresponding to an uncertainty of $\pm 7\mu\text{g.m}^{-3}$. Although the near

field measurements are better below 500m, the period covered is too short to obtain a meaningful estimate of the seasonal variability below 500m using only the near field data set. Therefore the four year ozone climatology is based on the 350m-3000m far field vertical profiles before October 2013 and reconstructed ozone profile using both modes after October 2013 (e.g. near field data between 250m-800m and far field data between 800m-3km). The latter represents approximatively one quarter of the data set. The error of $15\mu\text{g.m}^{-3}$ on the ozone concentrations at 300m, when using three quarters of the data without the near field mode, remains acceptable for the analysis of the seasonal variability because this bias is smaller than the ozone day to day variability ($30\text{-}40\mu\text{g.m}^{-3}$).

2.2.6 Analysis of seasonal average of LIDAR ozone vertical profiles

In this section, our goal is to discuss the seasonal variability of the ozone vertical profiles using LIDAR data, and to use the PBL height and NO_2 measurements to interpret this variability. The seasonal average (blue curve) and median (red curve) of the vertical profiles of ozone measured by the LIDAR between 250m and 3km are shown in Fig.2.7 for the entire measurement period (2011-2014) and combining near field and far field LIDAR data as explained in section 2.2.5. We also show the seasonal average (blue triangle) and median (red triangle) of AIRPARIF data at the Paris13 and the Eiffel Tower at the appropriate altitude for comparison. The box and whisker plots in Fig.2.7 show the contribution of the ozone variability to the mean and median seasonal average. The boxes represent the interquartile range and black dashed lines extend up to 1.5 times the interquartile range while extreme concentrations are represented by red markers. The seasonal mean of the PBL height calculated over the 20-month climatology (July 2009 - February 2011) as mentioned in section 2.2.3.3 is also shown in Fig.2.7 (green line) including the values of the 25th and 75th percentiles (dotted line).

In the next subsections, the NO_x seasonal variation is discussed using, on the one hand, the vertical gradient in the urban layer (0-310m), i.e corresponding to the highest city building, (Table 2.2) and, on the other hand, the average NO_2 over the PBL (Table 2.3). The latter is calculated with the median of the integrated content of NO_2 inside the boundary layer divided by the boundary layer height for each season. The integrated content of NO_2 is given by the UV-visible spectrophotometer (SAOZ). SAOZ provides tropospheric integrated content of nitrogen dioxide but considering NO_2 is mostly located inside the boundary layer, the tropospheric integrated content is assumed to be the integrated content inside the boundary layer.

Before the analysis of the ozone vertical gradient and of the lower troposphere integrated content, one can see looking at Fig.2.7 that a constant O_3 concentration of $80\mu\text{g.m}^{-3}$ can be used as a mean level for the Paris lowermost troposphere. Ozone is above this level in spring and summer both within and above the PBL. The ozone maximum is always near the top of PBL except in winter when it is 750m higher than the PBL height. The 25% and 75% quartiles have the same behavior, although the interquartile is smaller in winter and fall. It means that, on one hand, the lowest and the largest ozone

values are both increasing in spring and summer, and on the other hand, the ozone intra seasonal variability is related to the amplitude of the PBL height. The largest ozone concentrations at the PBL top are seen in spring, although the average NO_2 concentration is still large in spring (Table 2.3). Therefore one might hypothesize that the ozone spring maximum at the PBL top is the consequence of the large scale spring increase of tropospheric ozone (Cooper et al., 2010) which mitigates the vertical transport of very low ozone concentrations due to titration by NO in the surface layer.

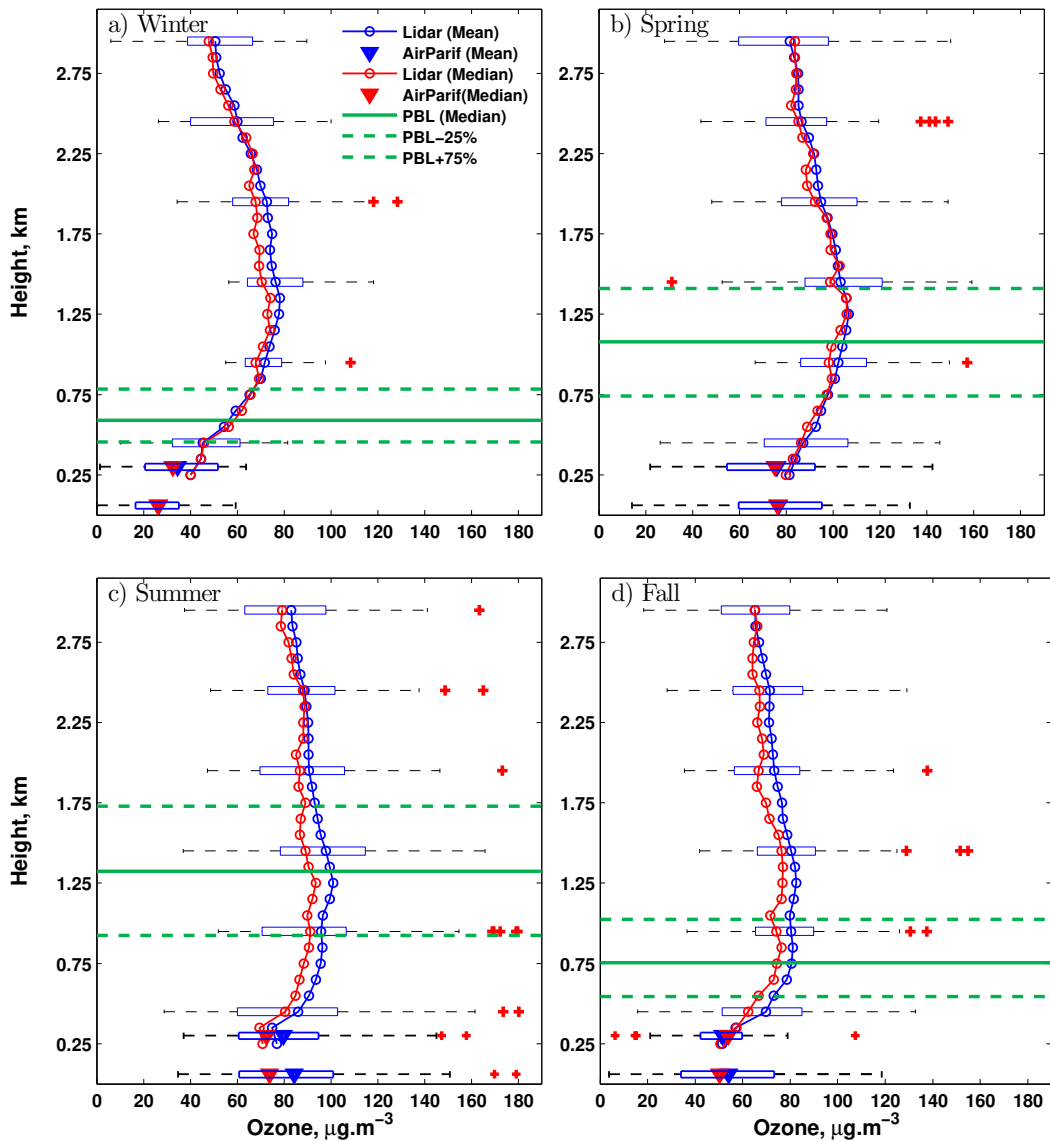


FIGURE 2.7 – Seasonal variation (a to d) of vertical profiles of ozone measured by LIDAR between 250m and 3km for the period 2011-2014. Blue (red) curves represent the mean (median) of vertical ozone profiles done on lidar days for each season. These profiles are plotted with in-situ measurements at the surface and at the Eiffel Tower (blue and red triangles representing respectively the seasonal mean and median of Airparif measurements calculated for lidar days). Whisker boxes limits show the interquartile range whereas outliers are showed by red markers. Planetary boundary layers (PBL) heights are represented by a green continuous line while the dashed green lines are for the percentiles 25% and 75%.

2.2.6.1 Seasonal variation of the ozone vertical gradient

The ozone gradients within the PBL are the largest in winter and fall, respectively $60\mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}^{-1}$ and $40\mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}^{-1}$ (Table 2.2) and the positive gradients are still visible using the quartiles, meaning that the result is robust. The seasonal variability of the O_3 gradients across the PBL is also consistent with the temporal variability of the ozone gradient near the surface shown in section 2.2.4, although the ozone gradients calculated in the urban layer (0-310m) are significantly lower than the gradients looking at the whole PBL (see Table 2.2).

Looking at the NO_2 vertical gradient in the urban layer (0-310m), we expect a significant ozone titration near the surface in winter and fall due to the stable meteorological conditions (Table 2.2) that increase the NO_2 vertical gradient for this time period. In winter, the amount of ozone destruction needed to explain an ozone positive gradient of $60\mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}^{-1}$ between 60m (Paris13 altitude) and 590m (PBL winter height) is of the order of 8mg.m^{-2} , i.e. the missing part of the ozone column to obtain a difference of $32\mu\text{g.m}^{-3}$ between 60m and 590m. It corresponds to the 8mg.m^{-2} winter NO_2 column measured by the SAOZ (see Table 2.3) which is large enough to explain the winter ozone loss. One can conclude that a good description of the NO_2 vertical distribution is enough to describe the first order ozone variability in winter. It is interesting to notice that even in winter the shape of the NO_2 vertical profile in the urban layer cannot be derived from the ozone profile because the dynamical processes still play a significant role. However, a NO_2 vertical gradient derived from the ozone decrease across the overall boundary layer is a better proxy for the NO_2 vertical gradient.

For spring and summer, ozone is well-mixed in the first 300m, but there is still a weak positive gradient above 500m. The spring and summer ozone gradients in the upper part of the PBL are however less visible when using the values of the 75th percentile. Considering the Paris rugosity height, which represents the height at which buildings in urban area have an influence on turbulence and pollutant dispersion, and also the seasonal variability of the thermal gradient shown in Table 2.2, it is not surprising to obtain a neutral vertical ozone gradient in the urban layer up to 300m. To understand to what extent the diurnal variability of the PBL is responsible for the positive summer ozone gradient in the upper part of the PBL, the seasonal vertical profiles of ozone have been calculated by distinguishing the morning (8:00-11:00 UTC) and afternoon (14:00-16:00 UTC) LIDAR profiles (Fig. 2.8). The mean PBL height increases from 900m for morning period to 1.8km for the afternoon. The ozone profile is well mixed in the whole boundary layer in the afternoon whereas it increases between the top of the urban layer and the PBL top in the morning. The vertical structure of the summer ozone profile is then strongly dependent on the PBL dynamics in summer. Considering that the level of NO_2 column (6mg.m^{-2}) is still significant in summer (Table 2.3) to induce an ozone titration and a positive gradient across the PBL, it means that photochemical production at the scale of the Paris area and vertical mixing are strong enough to compensate for this titration in summer.

TABLE 2.2 – Measured gradients for potential temperature ($K.km^{-1}$) between the two Meteo-France stations, for NO_2 and O_3 ($\mu g.m^{-3}.km^{-1}$) between the two AIRPARIF stations, and for ozone in the whole boundary layer ($\mu g.m^{-3}.km^{-1}$). The surface potential temperature gradient is calculated using median potential temperature for each season measured at MontSouris (Meteo France) (75m ASL) and the top of the Eiffel Tower (319m ASL) divided by the difference of height between these two stations. The surface NO_2 (O_3) gradient is calculated using the difference between median AIRPARIF NO_2 (O_3) concentrations at the Paris13 (60m ASL) and Eiffel Tower (310m ASL) stations divided by the difference of height between these two stations. The boundary layer ozone gradient is calculated using the median vertical profile of ozone for each season from Paris13 station height (60m ASL) up to the boundary layer height.

Gradient	Units	Winter	Spring	Summer	Fall
Potential temperature (75-319m)	$K.km^{-1}$	4.6	1.1	-2.8	1.0
NO_2 (60-310m)	$\mu g.m^{-3}.km^{-1}$	-47.6	-25.2	-17.6	-30.8
Ozone (60-310m)	$\mu g.m^{-3}.km^{-1}$	25.2	-4.0	-5.2	14.4
Boundary layer ozone	$\mu g.m^{-3}.km^{-1}$	60.6	27.1	19.7	41.0

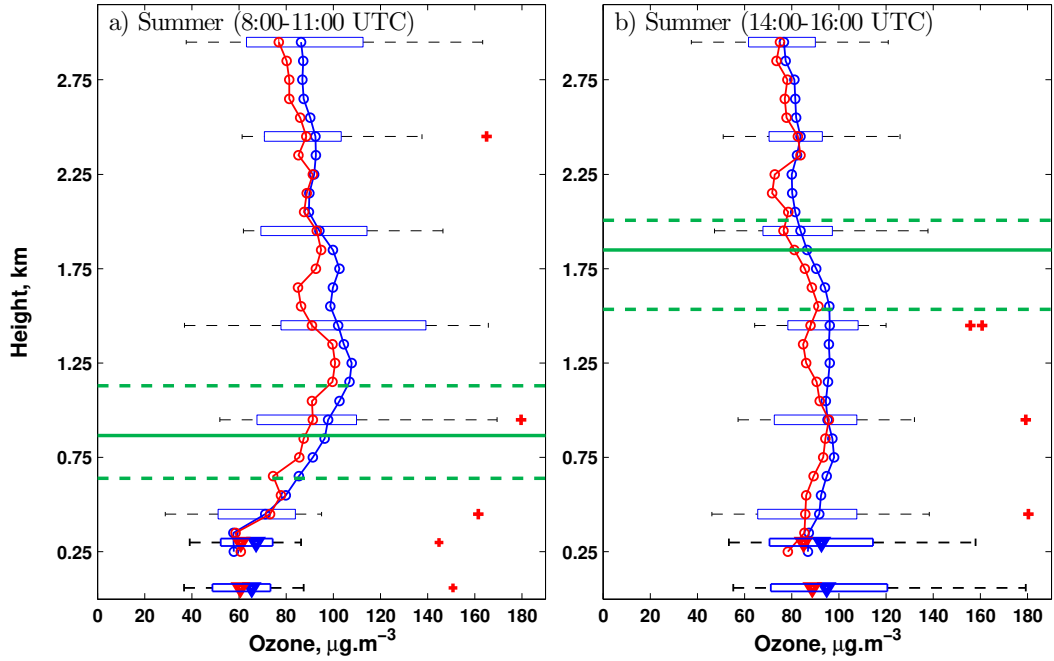


FIGURE 2.8 – Same as Fig.2.7 but for summer vertical profiles of ozone at two different times of the day a) in the morning, b) in the afternoon for the period 2011-2014.

2.2.6.2 Representativity of lower troposphere ozone integrated column

Table 2.3 shows the average ozone over the PBL calculated with the median of the integrated content of ozone LIDAR profile inside the boundary layer divided by the boundary layer height for each season. The 3-km ozone average is also calculated because it is a good proxy of the satellite observation of surface ozone concentrations according to Cuesta et al. (2013). These two numbers will be compared with the urban layer ozone concentration between the Paris13 altitude (60m ASL) and the Eiffel Tower altitude (310m ASL) which is also included in Table 2.3.

The seasonal variability of the boundary layer average ozone calculated with the actual

profile and the PBL height is close to the urban layer ozone variability with the same ozone ratio of 85% between the urban layer and the PBL average except in winter where the ratio drops to 70%. The lower winter ratio is related to the large ozone vertical gradient within the PBL even though the PBL height is less than 500m. The ratio between the urban layer concentration and the 3-km ozone average concentration is lower in winter (49%), i.e. for the lowest PBL height and the largest NO_2 surface gradient. Regarding the comparison of the urban layer NO_2 concentration seasonal variability with the PBL average NO_2 variability, the 40% ratio between these two values is quite similar for all the seasons except in summer where it drops to 30%. If we assume a linear decrease of NO_2 between the surface and the top of the PBL, this ratio should be close 50%. Lower ratios point to a sharp decrease close to the ground where sources are located and lower decrease in the upper half of the PBL where mixing is more efficient. It is then not surprising to obtain the less important ratio between the integrated value and the urban layer value when the PBL is the thickest ($>1.8\text{km}$).

TABLE 2.3 – Measured tropospheric and lower tropospheric columns for NO_2 and ozone. The tropospheric column of NO_2 is measured by SAOZ at the Qualair Station located at UPMC. The lower tropospheric column for O_3 is calculated using LIDAR and Airparif measurements between 60m up to the boundary layer height (referred to as Boundary Layer O_3) and between 60m and 3km (referred to as Layer 0-3km O_3). The median Boundary Layer (NO_2) concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) are calculated assuming all NO_2 is located in the PBL, then dividing the median value of the SAOZ integrated content of NO_2 by the boundary layer height. Urban layer (O_3) and (NO_2) represent the concentration of ozone and NO_2 at mid level between the surface (Paris13) and the Eiffel Tower using the median Airparif concentrations for each season.

Median integrated column (mg.m^{-2})	Winter	Spring	Summer	Fall
SAOZ (NO_2)	8.1	9.9	6.5	6.2
Boundary Layer (O_3)	22.0	90.8	106.4	42.2
Layer 0-3km (O_3)	177.8	269.7	250.5	199.6
Median concentration ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Winter	Spring	Summer	Fall
Urban layer (O_3)	29.4	75.8	73.2	52.1
Boundary Layer (O_3)	41.5	89.3	84.1	60.7
Layer 0-3km (O_3)	60.5	91.7	85.2	67.9
Urban layer (NO_2)	39.3	22.9	16.5	22.8
Boundary Layer (NO_2)	15.0	9.6	5.1	8.8

2.2.7 Conclusions

In this paper, we present a four year dataset of LIDAR ozone profiles in Paris from 0.25-3km as a tool to characterize ozone vertical gradients across the urban PBL. These measurements are also useful to understand how to interpret O_3 concentrations inferred from near surface satellite observations. In order to validate the ozone LIDAR data presented, we use in-situ measurements from the Paris air quality network including surface NO_2 and O_3 . In addition, in-situ O_3 measurements at the top of the Eiffel Tower are used to study ozone vertical gradients below 310m. Direct comparison between the Eiffel Tower measurements and LIDAR data between 250m and 500m indicates that LIDAR results

are more accurate using a near field observation mode, which has a nearly zero bias.

The seasonal cycle of the ozone vertical gradient across the PBL has been analysed using the LIDAR data set and simultaneous surface measurements of ozone. The analysis of the seasonal variability is also based on additional information about the PBL height variability measured by a nearby backscatter LIDAR, the NO_2 vertical gradients measured at the surface station and the Eiffel Tower, and the lower tropospheric NO_2 column measured by a SAOZ instrument. The resulting climatology shows that ozone concentrations increase with altitude in the boundary layer throughout the year. The seasonal variability of the vertical gradient is also consistent with a similar analysis conducted using measurements from the surface network data set, showing that the limited set of LIDAR data which corresponds to clear sky conditions is still useful to study the seasonal evolution of ozone.

In winter, ozone titration by NO and the stability of the atmosphere are the major processes that influence the vertical profile of ozone in the boundary layer. We also note that the integrated content of NO_2 measured by SAOZ is in good agreement with NO_2 concentration needed to account for the chemical destruction of ozone inside the whole boundary layer. In summer, increased vertical mixing compared to winter can explain lack of a significant vertical gradient for ozone inside the boundary layer. Entrainment within the PBL of ozone produced at regional scale around the Paris area in summer is also able to compensate for the ozone titration by NO_2 inside the PBL considering the remaining high value of summer NO_2 column (6mg.m^{-2}).

Using ozone measured by LIDAR between 250m-3km, we obtain a value for the integrated content of ozone which can be used as a proxy to understand the lowest altitudes retrieved from satellites. When the top of the boundary layer is higher (in summer), the ratio between the urban layer ozone concentration and the 3-km ozone average is 86%, but it drops to 49% in winter when ozone is not well mixed in the PBL. This reinforces that measurements of ozone inferred from satellites between 0-3km are not necessarily a good proxy for ozone close to the surface.

We also compare the boundary layer average NO_2 concentration obtained from SAOZ and the urban layer NO_2 average concentration. The ratio between these two numbers was always less than 50% meaning that the vertical decrease of NO_2 inside PBL is not linear with a sharper decrease near the surface. During summer this ratio is as low as 30% meaning that the NO_2 concentration does not decrease as expected with the increase of the PBL height and is not very well mixed in the PBL.

2.2.8 Acknowledgments

The tropospheric ozone sounding program is funded by the agency OSU Ecce Terra and the IDEX SUPER program CONVERGENCE (SUPER-203-R-CSE-11) in the framework of the VEGILOT project coordinated by UPMC and MNHN. The authors gratefully acknowledge the air quality monitoring network AIRPARIF and the meteorological stations network Météo-France for providing us ozone, nitrogen dioxide and meteorological

in situ measurements.

Chapitre 3

Transport régional et mélange vertical de l’ozone

Sommaire

3.1	Présentation générale	64
3.1.1	Objectifs	64
3.1.2	Résultats	64
3.2	Article	67
3.2.1	Abstract	68
3.2.2	Introduction	69
3.2.3	Measurements	70
3.2.3.1	VEGILOT campaign	70
3.2.3.2	Ozone Lidar	72
3.2.3.3	Wind Lidar	72
3.2.3.4	Aerosol Lidar	73
3.2.3.5	Boundary layer height	73
3.2.3.6	Operational air quality and meteorological measurements . . .	74
3.2.4	Measurements in Paris : 9-10 Sept. 2014	75
3.2.4.1	Ozone measurements and PBL dynamics	75
3.2.4.2	Processes controlling ozone	78
3.2.5	Impact on “next-day” ozone regionally	80
3.2.5.1	WRF and FLEXPART-WRF	80
3.2.5.2	NLLJ transport and "next-day" ozone	81
3.2.6	Conclusions and perspectives	85
3.2.7	Acknowledgments	86

3.1 Présentation générale

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les variations saisonnières surfaciques d’ozone n’étaient pas forcément représentatives du cycle saisonnier de l’ozone au sein de la couche limite et qu’il était important d’étudier les processus de transport et de mélange vertical pour rendre compte de la formation de l’ozone en milieu urbain. Cependant, une analyse statistique ne permet pas d’établir de relation précise entre la dynamique de la couche limite urbaine et l’évolution temporelle et spatiale de l’ozone. Ce chapitre vise à mieux comprendre l’influence du transport de l’ozone à l’échelle locale et régionale sur sa variation au sein de la couche limite atmosphérique en s’appuyant sur les résultats d’une campagne instrumentale.

3.1.1 Objectifs

Dans ce chapitre, nous analysons les résultats obtenus à partir des observations de la campagne instrumentale "Végétation et Ilot de chaleur" (VEGILOT) organisée à Paris en Septembre 2014 par l’Université Pierre et Marie Curie (UPMC) et le Museum National d’Histoire Naturelle. Un des buts de cette campagne est de mieux comprendre l’interaction entre les processus chimiques et dynamiques au sein de la couche limite parisienne. Nous disposons pour cela de LIDARs ozone, aérosol, vent combinés à des mesures in situ chimiques et météorologiques. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à deux jours particuliers de cette campagne : les 9 et 10 Septembre au cours desquels des mesures continues d’ozone et de champs de vent et de turbulence ont été réalisées. Ces observations à l’échelle locale sont couplées à des modèles de transport régionaux (WRF : Weather Research and Forecasting) et un modèle lagrangien de dispersion dynamique de particules (FLEXPART WRF) pour modéliser le transport régional de l’ozone.

Grâce à cette combinaison d’instruments et de modèles, cette analyse permet :

- d’évaluer le rôle de la réincorporation d’une couche résiduelle faible en ozone sur la variabilité surfacique de l’ozone le lendemain matin, à Paris, lorsque la couche limite se développe ;
- de montrer que les jets nocturnes en basses couches sont responsables du transport régional nocturne d’une couche résiduelle pauvre en ozone et expliquent des valeurs surfaciques d’ozone plus faibles le jour suivant à l’échelle régionale.

3.1.2 Résultats

Au cours de la journée, l’ozone est bien mélangé grâce à un brassage vertical intense dans la couche limite parisienne tandis que la nuit et lors des transitions nuit/jour, celui-ci présente des hétérogénéités. La nuit du 9 Septembre, une couche résiduelle riche en ozone est observée tandis que la nuit du 10 Septembre, celle-ci est nettement plus pauvre en ozone (ellipse rose sur la figure Fig.3.1.a). Ces différences nocturnes se retrouvent aussi dans les profils de champs de vent horizontaux sur le premier kilomètre de l’atmosphère : la nuit du 9 Septembre, le vent est faible tandis que la nuit du 10 Septembre, celui-ci

présente un jet nocturne intense en basses couches (ellipse rose sur la figure Fig.3.1.b). Une rétro trajectoire montre que ces jets nocturnes proviennent du Nord Est de la France et transportent une couche faible en ozone, ce qui explique la présence de cette couche résiduelle pauvre en ozone sur Paris.

La variabilité surfacique de l'ozone est obtenue à partir des mesures in-situ du réseau de qualité de l'air AIRPARIF à Paris à deux stations : Paris13 (surface) et la Tour Eiffel (275 m AGL). Le 10 Septembre matin, lorsque la couche résiduelle faible en ozone s'incorpore dans la couche limite, on observe une augmentation de l'ozone en surface $\sim 50\%$ plus faible que le 9 Septembre matin, quand la couche résiduelle est bien plus riche en ozone (voir Fig.3.2). Comme les 9 et 10 Septembre 2014 sont des jours ouvrés et présentent les mêmes contextes d'ensoleillement, la photochimie seule ne permet pas d'expliquer une telle différence dans la variabilité surfacique de l'ozone ces deux jours au matin. Il en résulte que le transport vertical et la réincorporation de la couche résiduelle jouent un rôle prépondérant dans l'évolution surfacique de l'ozone le matin à l'échelle locale.

Si ce résultat est vrai à l'échelle locale, il doit aussi l'être à l'échelle régionale compte tenu du transport de cette couche résiduelle appauvrie en ozone par le jet nocturne. Pour le vérifier, nous utilisons les deux modèles de transport régional (WRF et FLEXPART-WRF) pour simuler le transport régional de l'ozone la nuit via les jets nocturnes en basses couches observés la nuit du 10 Septembre depuis Paris. Les résultats des simulations montrent que la couche résiduelle transportée a un impact le lendemain matin sur les régions Centre Val-de-Loire et Pays-de-La-Loire, au sud ouest de Paris. Les stations de mesures surfaciques d'ozone des réseaux LIGAIR et AIRPL permettent de conclure que plus la couche résiduelle transportée est faible en ozone, plus les valeurs d'ozone surfaciques le 10 Septembre matin sont faibles, en accord avec les résultats observés à Paris (voir Fig.3.3). On en conclut que le transport régional nocturne de l'ozone et le mélange vertical le matin contribuent fortement à la variabilité surfacique de l'ozone.

Une limite de cette étude est de ne pouvoir quantifier précisément la production photochimique d'ozone et l'influence de mélange vertical. C'est l'objet du prochain chapitre.

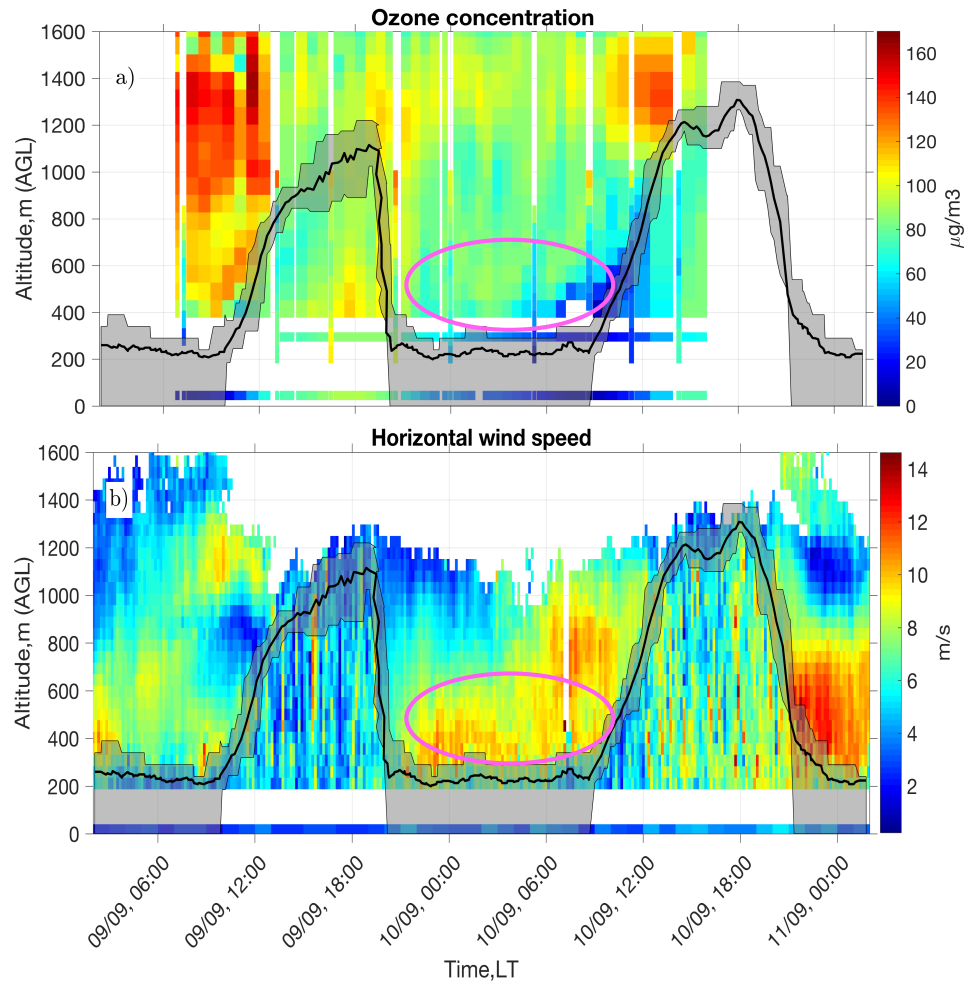


FIGURE 3.1 – Variabilité de l’ozone (a) et du champs de vent horizontal (b) observés respectivement par les LIDAR ozone et Doppler dans la couche limite les 09-10 Septembre 2014 à Paris. La courbe noire représente la hauteur de la couche limite et l’enveloppe grise son incertitude.

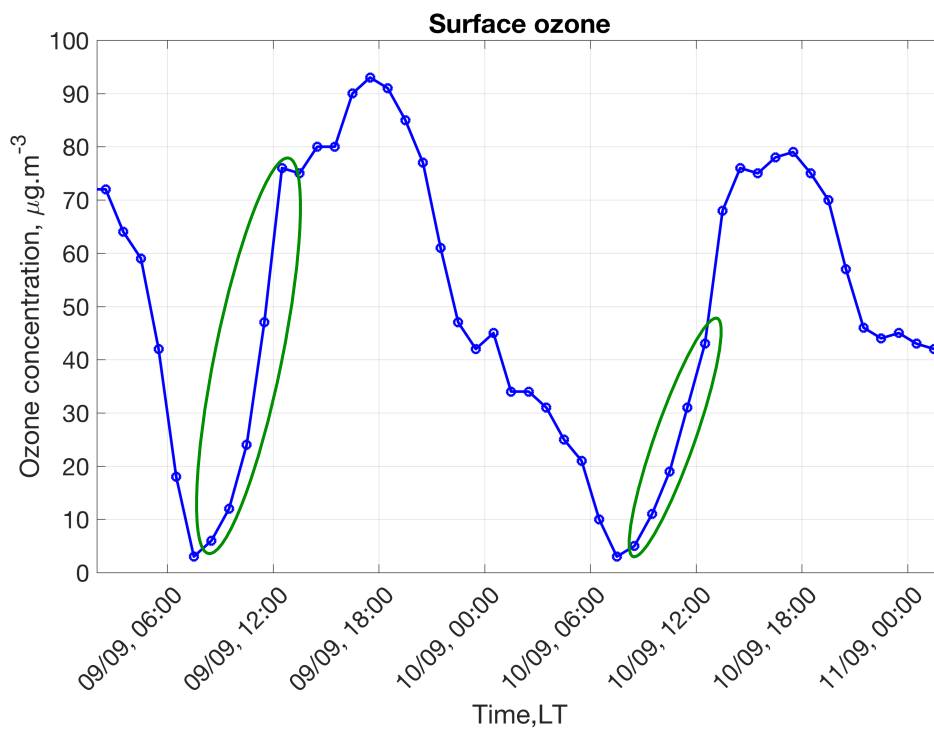


FIGURE 3.2 – Evolution temporelle de l'ozone en surface à Paris les 09-10 Septembre 2014.

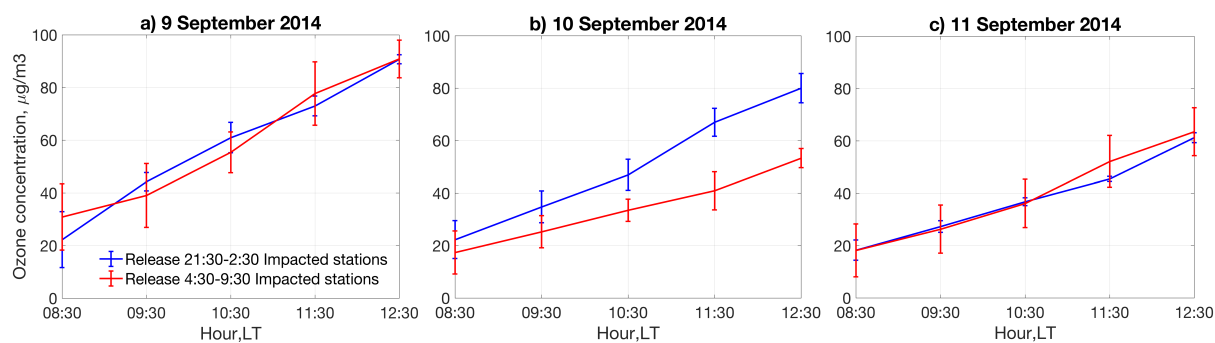


FIGURE 3.3 – Evolution de l'ozone en surface aux stations impactées par le transport de la couche résiduelle faible en ozone (rouge) et aux stations impactées par le transport d'une couche résiduelle plus riche en ozone (bleu) les 9 (a), 10 (b), 11 (c) Septembre 2014 à l'échelle régionale.

3.2 Article

Influence of vertical mixing and nighttime transport on surface ozone variability in the morning in Paris and the surrounding region

Amélie Klein^{a*}, François Ravetta^a, Jennie L. Thomas^a, Gérard Ancellet^a, Patrick Augustin^b, Richard Wilson^a, Elsa Dieudonné^b, Marc Fourmentin^b, Hervé Delbarre^b, Jacques Pelon^a

^a*Sorbonne Université, Paris 06, Université Versailles St-Quentin, CNRS/INSU, LAT-MOS, France*

^b*LPCA, Université du Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France*

* Corresponding author. E-mail address : amelie.klein@latmos.ipsl.fr (A. Klein).

Keywords :

- Ozone
- Lidar
- Urban boundary layer
- Diurnal evolution
- Nocturnal low-level jet
- 3D regional transport modeling

3.2.1 Abstract

Vertical profiles of ozone (O_3), aerosols, and winds in Paris, France have been measured via remote sensing (Lidar) during a 36 hour intensive observation period (IOP) on 9-10 September 2014. The measurements show an *ozone poor* layer (ozone concentrations as low as $40 \mu g.m^{-3}$) is present above the nocturnal boundary layer (NBL) during the IOP (~ 400 m AGL, 10 Sept. 2014 06 :00 LT). This *ozone poor* layer is reincorporated in the morning into the developing daytime boundary layer, resulting in lower measured surface ozone concentrations in Paris. Specifically, the surface ozone concentration at 12 :30 LT is $33 \mu g.m^{-3}$ smaller on 10 Sept. 2014 than on 9 Sept. 2014 in Paris. This *ozone poor* layer is also co-located with a nocturnal low-level jet (NLLJ), which transports air away from the Paris region, resulting in lower ozone concentrations downwind of Paris the following day. We track transport and dispersion of this air mass using the regional Weather Research and Forecasting (WRF) model combined with the FLEXible PARTicle dispersion model (FLEXPART-WRF). This dataset demonstrates that clean air masses above the NBL have the ability to impact “next-day” ozone concentrations in cities and the surrounding areas. Our analysis shows that vertical mixing and incorporation of ozone located above the boundary layer in the morning is a significant factor that can control daytime surface ozone concentrations in Paris and the surrounding area.

3.2.2 Introduction

Anthropogenic ozone is a secondary air pollutant that forms via a series of reactions involving volatile organic compounds (VOCs) in the presence of nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) and sunlight (Haagen-Smit, 1952; Chameides and Walker, 1973; Crutzen, 1974). To achieve ozone air pollution reductions, it is essential to clearly understand factors that control ozone in the lower troposphere (e.g. WHO, 2005; Royal Society, 2008; EPA, 2013) and ozone at multiple spatial scales (e.g. Monks et al., 2015). A key uncertainty in understanding ground level ozone is knowledge of the role of vertical and regional transport processes in controlling ozone and ozone precursors mixing and dispersion (e.g. Zhang and Rao, 1999; Ancellet and Ravetta, 2005; Langford et al., 2010; Tong et al., 2010). Specifically in Paris, the ESQUIF “Etude de la Simulation de la Qualité de l’air en Ile de France” campaign (Summer 1998–Winter 2000) showed that surface ozone temporal variability is driven both by local photochemistry and large scale advective transport processes (Menut et al., 2000).

Urban ozone diurnal variation is typically characterized by lower concentrations at night and higher concentrations during daytime, linked to daytime photochemical formation from anthropogenic emissions. It has also been recognized that ozone stored in nocturnal residual layers (RL) has the potential to influence “next-day” surface ozone variability (e.g. Neu et al., 1994; Zhang and Rao, 1999; Morris et al., 2010a). Morris et al. (2010a) used ozone sonde measurements in Houston to show that downward transport of ozone contained in the RL explains 60%–70% of surface ozone variability in the afternoon mixed layer. Recently, Lidar observations have been used to show that a polluted nocturnal RL combined with transport in a nocturnal low-level jet (NLLJ) can result in elevated daytime ozone at sites in New England (Sullivan et al., 2017).

Cities often have significant atmospheric instability during the day, resulting in well mixed daytime planetary boundary layers (PBLs) and relatively homogeneous ozone concentrations from the surface to the top of the PBL. In contrast, when the sun sets, radiative surface cooling results in a stratified nocturnal boundary layer (NBL) and an inversion close to the surface. This also decouples the RL above the NBL that often contains previous day’s boundary layer air (Stull, 1988). Above the NBL, a NLLJ can be formed and transports air rapidly when the airflow near the top of the NBL decouples from the surface (e.g. Banta et al., 2002; Walters et al., 2008; Baas et al., 2009). NLLJs are an important process at night because they affect the boundary layer stability, transport pollutants at the regional scale and can impact urban air quality (e.g. Corsmeier et al., 1997; Tucker et al., 2010; Kuang et al., 2011; Hu et al., 2013; Klein et al., 2014; Sullivan et al., 2017).

Routine air quality observations normally include measurements at the surface, which are largely representative of the well mixed PBL during daytime. For example, surface ozone measurements are representative of concentrations throughout the PBL in summertime during the afternoon in Paris, but not during the morning hours (Klein et al. (2017)). It is well known that ground based in-situ measurements are insufficient for understanding

atmospheric chemistry at night, which often have important vertical gradients for gases and aerosols within the NBL (Geyer and Stutz, 2004; Stutz et al., 2004). These vertical gradients arise from the interplay between atmospheric dynamics and chemistry. Specific nocturnal processes reduce ozone concentrations near the surface at night. Ozone reacts with NO and is stored as NO₂ and other forms of nitrogen oxides (e.g. N₂O₅) at night. These species are destroyed photochemically to re-form ozone when sunlight returns in the morning. The stable NBL also traps air near the surface, resulting in differences within the first hundred meters. At night, deposition is not compensated by photochemical production and actively destroys ozone at the surface.

Chemical and physical processes at night and during transitions (night-to-day and day-to-night) (e.g. Stutz et al., 2004; Klein et al., 2014; Sullivan et al., 2017) as well as lack of vertically resolved measurements (e.g. Stutz et al., 2004; Kuang et al., 2011) limit our ability to forecast “next-day” ozone concentrations. In order to make progress on predicting “next-day” ozone concentrations, both vertical profiles of ozone and meteorological conditions during day and night are needed, as noted by Sullivan et al. (2017). In the present study, we focus on ozone present in a nocturnal RL and its role in modifying “next-day” surface ozone concentrations in Paris and the surrounding regions. We use campaign based measurements from the VEGILOT (Vegetation and Variability of the Urban Heat Island Effect) experiment that was held in Paris and the surrounding areas in Sept. 2014. Measurements during the intensive observation period (IOP) included ground based ozone, aerosol, and wind Lidars with a focus on conducting continuous vertical profiles. Specifically, we use a UV DIAL Lidar for ozone profiling up to 3 km, a 532 nm backscatter Lidar for aerosols and clouds, and a 1543 nm Doppler Lidar for wind speed/direction. We also use data from the air quality monitoring networks based in Paris and in France to complement the IOP dataset. In addition, we use the Weather Research and Forecasting (WRF) regional model (Skamarock et al., 2008) combined with a Lagrangian particle dispersion model (FLEXPART-WRF) (Fast and Easter, 2006; Brioude et al., 2013) to study atmospheric dynamics and transport processes. In Section 2, we describe the instrumental tools and the experimental set-up of the campaign. In Section 3, we discuss the impact of the *ozone poor* residual layer on surface ozone in Paris in the morning. In Section 4, we use WRF and FLEXPART-WRF to demonstrate how export of the *ozone poor* residual layer within the NLLJ impacts surface ozone regionally.

3.2.3 Measurements

In this section, we describe the VEGILOT campaign measurements and the operational monitoring network datasets used in this study.

3.2.3.1 VEGILOT campaign

The VEGILOT measurement campaign was organized by the Université Pierre et Marie Curie (UPMC) and the Muséum National d’Histoire Naturelle in Sept. 2014 to study atmospheric chemistry and transport processes in the boundary layer in Paris.

During the campaign, three Lidar instruments were deployed at UPMC, including an ozone and aerosol Lidar as well as a wind Lidar. The aerosol Lidar and the ozone Lidar belong to the air quality observatory, QUALAIR (<http://qualair.aero.jussieu.fr>), located at UPMC. In addition, we use measurements at other locations that are part of operational air quality and meteorological measurement stations in France. The locations of all measurements used in the study are shown in Fig. 2.1. Two Intensive Observation Periods (IOPs) of 36 hours were organized as part of the campaign, with regular ozone Lidar measurements. The operation of these instruments is summarized in Table 3.1. In this paper we focus on the first IOP, which occurred between 9 Sept. 2014 06:45 local time (LT, UTC+2:00) and 10 Sept. 2014 15:20 LT. The main goal of our study is to investigate the impact of ozone located in nocturnal residual layers on surface ozone during boundary layer development in the morning.

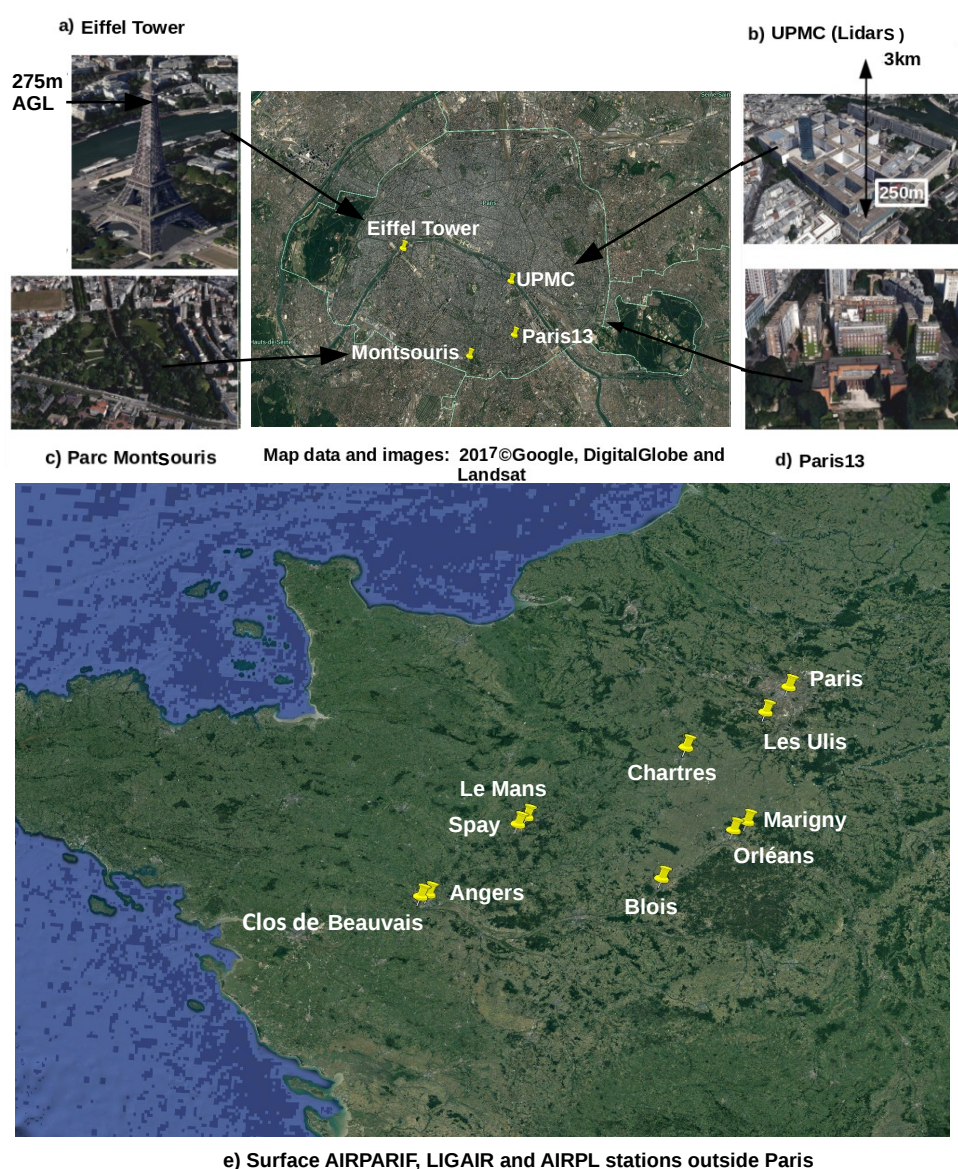


FIGURE 3.4 – Maps showing all measurement locations. (a-d) Map of Paris with the four measurement locations and altitudes noted. (e) Surface stations from AIRPARIF, LIGAIR, and AIRPL air quality networks used in this study outside of Paris.

TABLE 3.1 – Description of the instruments dates of operation during the VEGILOT campaign from 1 Sept. 2014 to 21 Sept. 2014. The campaign included three Lidar instruments to characterize aerosol, winds (Doppler Lidar), and ozone. Days with continuous measurements are shown in orange. Days with periodic measurements from the ozone Lidar are shown in yellow.

	Sept. 2014																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Aerosol Lidar																					
Doppler Lidar																					
Ozone Lidar																					

3.2.3.2 Ozone Lidar

The ozone Lidar system is a modified version of the Airborne Lidar for Tropospheric Ozone (ALTO), described in Ancellet and Ravetta (1998), mounted in a container located at ground level at UPMC (Fig. 2.1b). The ozone Differential Absorption Lidar (DIAL) system can measure vertical ozone profiles from 250 m up to 6 km above ground level (AGL). The transmitter module is based on a solid state Nd-YAG laser and Stimulated Raman Scattering in deuterium to generate 3 laser wavelengths (266 nm, 289 nm, and 316 nm). The instrument performance is described in Ancellet and Ravetta (2003). ALTO uses two different wavelength pairs to measure ozone at different altitudes : (1) the wavelength pair 266 nm/289 nm is used to measure ozone below ~ 1.3 km and (2) the wavelength pair 289 nm/316 nm is used to measure ozone above ~ 1.3 km. In the altitude range 200 m-3000 m, the Lidar accuracy is of the order of $15 \mu\text{g.m}^{-3}$. As noted in Klein et al. (2017), a small telescope has been added to the system in order to measure ozone profile closer to the ground, with a range up to 1 km (near field). In the present study, we use 53 ozone profiles ranging from 300 m to 2 km AGL from 9 Sept. 2014 06:45 LT and 10 Sept. 2014 15:18 LT when simultaneous measurements from both the ozone and Doppler Lidars are available (see Fig. 3.5).

3.2.3.3 Wind Lidar

Wind fields within the lower troposphere (< 5 km) were measured by the LPCA-ULCO (Université du Littoral Côte d'Opale) team using an eye safe scanning wind Lidar (Windcube WLS 100) produced by Leosphere (www.leosphere.com). This pulsed Doppler Lidar operates at 1543 nm with a repetition rate of 10 kHz. It uses a heterodyne technique to measure the Doppler shift of laser radiation backscattered by aerosols. Full details are given in Kumer et al. (2014) and Veselovskii et al. (2016). During VEGILOT, the wind Lidar was located on the roof of the Zamansky Tower in UPMC at 90 m AGL. Continuous measurements of the wind fields in the range from 190 m to 2 km (50 m resolution) AGL were performed. Measurements with a poor signal-to-noise ratio, mostly above ~ 1.2 km during daytime, have been removed. As described in Veselovskii et al. (2016), a combination of different scanning techniques, i.e. line of sight measurements (LOS) and a Doppler Beam Swinging (DBS) (vertical profile), have been used to measure the spatial

and temporal wind variance and vertical profiles of the wind fields, including the three components of the wind vectors (see Fig. 3.5b,c,d), The DBS technique was performed every 10 min for a duration of 30 s with a change of azimuth direction every ~ 5 s. The LOS technique was performed every ~ 10 min for a duration of 8 min, during which we change the direction of the beam every 30 s. The wind Lidar accuracy is of the order of 0.5 m/s.

3.2.3.4 Aerosol Lidar

The Cloud and Aerosol Micro-Lidar (CAML) CE 370-2 is an eye safe micropulse Lidar system manufactured by the CIMEL compagny (www.cimel.fr) that operates at one wavelength ($\lambda = 532$ nm) with a repetition rate of 4.7 kHz. The instrument is located at 50 m AGL on the roof of a building at UPMC (Fig. 2.1b). This pulsed Lidar can measure aerosol backscattered signal from near the ground up to 5 km AGL, with an ultimate vertical resolution of 15 m and a time resolution of 1 s. We do not report measurements below 200 m AGL due to the recovery time of the active system used to limit the detected backscattered light. Full overlap between the backscattered signal and the telescope occurs above 2.5 km. Between 200 m and 2.5 km an overlap function is applied to correct measured profiles. Further details and a full instrument description are provided in Pelon et al. (2008). During the campaign, measurements are averaged to provide vertical profiles of aerosols and clouds every 10 minutes, In this study, this aerosol Lidar has been used in combination to the wind Lidar to estimate the height of the PBL (see Section 3.2.3.5).

3.2.3.5 Boundary layer height

The PBL height is a key parameter to understand atmospheric mixing processes and their impacts on surface ozone. In this study, we combine measurements from the Doppler (wind) and aerosol Lidars to calculate the hourly variations of the PBL height in the city center.

Following Tucker et al. (2009), we consider that the vertical wind variance is larger in the boundary layer than in the free troposphere. It is possible to compute a limit between the PBL and the troposphere as the maximum of the variance of the vertical wind speed, which is taken as an estimate of the boundary layer height. Given the poor signal to noise ratio above 1 km, this method gives poor results during daytime. In this study, we use the Doppler Lidar and we apply this method at night and during the night-to-day and day-to-night transitions.

To determine the daytime PBL height, we use the aerosol Lidar and follow the method described in Flamant et al. (1997) and Menut et al. (1999). We use the maximum of the variance of the range corrected signal from the aerosol Lidar to estimate the PBL height. Here, it is assumed that the aerosol load is much larger in the boundary layer than in the free troposphere and that the mixing between these layers in the entrainment zone leads to a maximum of the variance of the Lidar signal (Stull, 1988).

For both instruments, the difference between the PBL heights detected at two consecutive time steps is always constrained to be in a range of ± 250 m to make sure we have a physical continuity. To resume, on 9 Sept., the PBL height from 02:00 LT to 10:00 LT is obtained from the Doppler Lidar, the PBL height from 10:00 LT to 19:30 LT is calculated from the aerosol Lidar and the PBL height from 19:30 LT to 0:00 LT is detected from the Doppler Lidar. On 10 Sept., the PBL height from 0:00 LT to 09:00 LT is obtained from the Doppler Lidar, the PBL height from 09:00 LT to 20:30 LT is calculated from the aerosol Lidar and the PBL height from 20:30 LT to 0:00 LT is detected from the Doppler Lidar.

Each individual PBL height detection is averaged using a one hour averaging window. We approximate the variability in the PBL determination as the minimum and maximum of the PBL heights detected within the averaging window. At night, the minimum of PBL height detected by Doppler Lidar is set to 190 m because we have no measurement below this altitude.

3.2.3.6 Operational air quality and meteorological measurements

In addition to campaign based measurements, we use measurements from the AIRPARIF operational air quality network in the Ile-de-France region. As part of this network, air pollutants (O_3 , NO_2 , CO, SO_2 , PM_{10} , and $PM_{2.5}$) are routinely monitored at ~ 70 stations. In this study, we use measurements from two AIRPARIF stations (shown in Fig. 3.4a and 3.4d) located in Paris and one station located southwest of Paris (Les Ulis, Fig. 3.4e). First, we use a ground based station in the south of Paris (referred to as Paris13, Fig. 3.4d) where surface NO_2 concentrations are not influenced by local traffic emissions (Klein et al., 2017). Second, we use measurements taken at 275 m AGL from instruments mounted on the Eiffel Tower (Fig. 3.4a). For these two stations, we use hourly-averaged O_3 and NO_2 concentrations in our analysis. Third, we use hourly-averaged measured O_3 concentrations from outside Paris (Les Ulis, Fig. 3.4e).

As part of the AIRPARIF network, O_3 and NO_2 concentrations are measured by UV photometry and chemiluminescence respectively. Measurements follow standard air quality monitoring methods, detailed at https://www.airparif.asso.fr/_pdf/document-reference-incertitude-2015.pdf. The ozone measurement uncertainty is $\sim 12 \mu g/m^3$ and the NO_2 measurement uncertainty is of the order of $\sim 3 \mu g/m^3$.

We also use meteorological measurements (temperature, pressure, global solar radiation, wind speed, and wind direction) in the Paris region that are part of the Meteo France network. At the surface, hourly measurements from the Montsouris meteorological station are used (close to the Paris13 station). We also use meteorological measurements from the Eiffel Tower, located at 284 m AGL, which is 9 m higher than the AIRPARIF station measurements.

Outside the Paris region, we use measurements from the AIRPL and LIGAIR air quality monitoring networks in the Pays de la Loire and Centre Val de Loire regions respectively, which are located south and west of Paris (Fig. 3.4e). We use data from

8 surface stations that are part of these networks that routinely measure hourly averaged ozone concentrations. These networks use the same standard air quality monitoring methods as AIRPARIF with the same order of magnitude for the ozone measurement uncertainty.

3.2.4 Measurements in Paris : 9-10 Sept. 2014

3.2.4.1 Ozone measurements and PBL dynamics

Ozone measurements in the lower troposphere from the ozone Lidar and in-situ sites are combined with in-situ measurements at the surface (Paris13) and at the Eiffel Tower (275 m AGL) in one ozone contour plot (Fig. 3.5a). The measurements are all shown at their respective altitudes. When the ozone Lidar was operated using the near field, we obtain measurements as low as 200 meters AGL. At times when the ozone Lidar and Eiffel Tower measurements are both available at 275 m, we have chosen to show the Lidar measurements.

The PBL height (black curve, Fig. 3.5) is calculated as described in Section 3.2.3.5. During the IOP, low NBL heights are observed, with values between ~ 250 m AGL on the night of 9 Sept. 2014 and the night between 9–10 Sept. 2014. During the morning hours, the PBL height develops and grows, corresponding to the PBL height growth that starts at $\sim 08:00$ LT hours, then reaches a maximum at 18:00 LT. After 18:00 LT, sunlight dims and surface cooling leads to establishment of the stable NBL. We also show a representation of the PBL height uncertainty in gray on Fig. 3.5 (calculation detailed in Section 3.2.3.5).

We use the ozone contour plot combined with the PBL height (Fig. 3.5a) to study ozone temporal and vertical variability during the IOP. In the lower free troposphere (i.e. above the boundary layer), ozone is highly variable. Above an altitude of 1000 meters, ozone concentrations are always larger than $\sim 80 \mu\text{g.m}^{-3}$ and two ozone-rich layers are observed, the first on 9 Sept. 2014 in the morning and the second on 10 Sept. 2014 in the afternoon (Fig. 3.5a), with ozone concentrations as high as $\sim 160 \mu\text{g.m}^{-3}$. It is actually quite common to observe such layers in the free troposphere (e.g. Newell et al., 1999; Gaudel et al., 2018). Between 400 and 800 meters, ozone is also highly variable when these altitudes are in the free troposphere. At these altitudes, on 9 Sept. 2014, ozone concentrations are above $\sim 100 \mu\text{g.m}^{-3}$, whereas they are much lower on 10 Sept. 2014, reaching values as low as $\sim 40 \mu\text{g.m}^{-3}$ late in the night/early morning close to the top of the PBL.

To understand this feature and its impacts, we also show Doppler Lidar detected horizontal wind speed Fig. 3.5b and wind direction Fig. 3.5c. The *ozone poor* layer measured on 10 Sept. 2014 just above the NBL (ozone as low as $\sim 40 \mu\text{g.m}^{-3}$), is co-located with a NLLJ, demonstrated by the high horizontal wind speeds measured (Fig. 3.5b). The horizontal wind direction (Fig. 3.5c) shows the NLLJ on 10 Sept. 2014 originates from the northeast of Paris and transports air to the southwest. The presence of the NLLJ and the low ozone concentrations observed suggest that this is a transported cleaner ozone layer that was not impacted by urban pollution on the previous day.

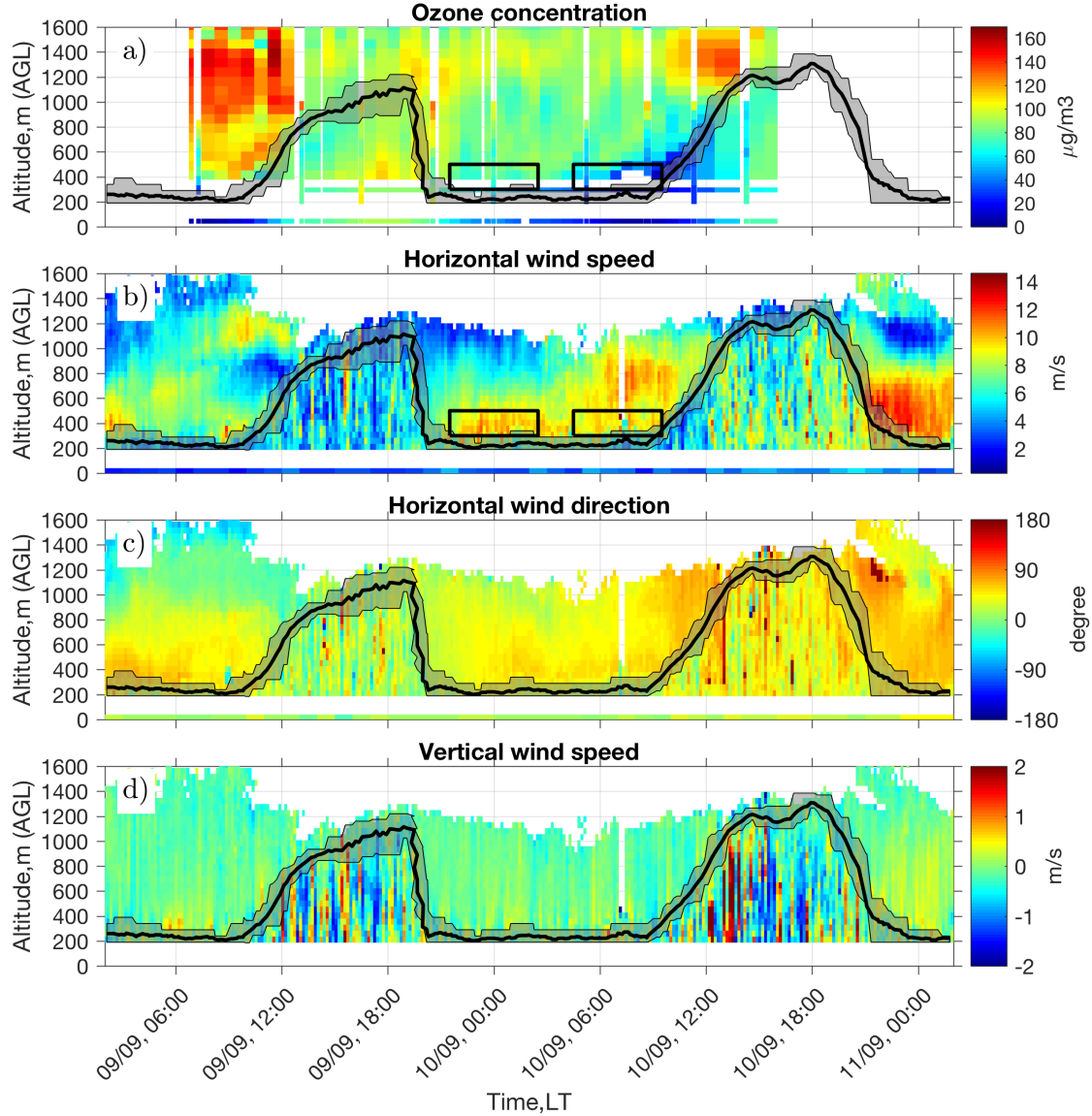


FIGURE 3.5 – (a) Ozone concentrations measured by the ozone Lidar on 9 and 10 Sept.. AIRPARIF measurements at the Eiffel Tower (275 m AGL) and the Paris13 station (surface) are also shown. Horizontal wind speed (b), horizontal wind direction (c), and vertical wind speed (d) calculated from Doppler Lidar measurements. We use the convention that positive vertical wind speed corresponds to updrafts. Wind speed and wind direction measured at Montsouris (surface) are shown in (b) and (c). The PBL height and its uncertainty are shown respectively by the black line and the gray shaded area.

Returning to the ozone contour plot (Fig. 3.5a), ozone values are vertically homogeneous within the PBL during daytime. This is explained by the strong vertical mixing during daytime in the boundary layer, which is shown by the vertical wind speeds obtained from the Doppler Lidar (Fig. 3.5d). Ozone values are also larger in the afternoon than in the morning, corresponding to the peak in the photochemical ozone production from NO_x and VOCs emissions. This results in the build up of ozone within the boundary layer during daytime. We note that during the morning hours in the PBL, ozone values are much larger on 9 Sept. 2014 than on 10 Sept. 2014. A detailed discussion of this feature is shown later in Section 3.2.4.2. At night, ozone concentrations are much smaller than during daytime, as expected. This is mostly due to deposition and titration by NO in

the stable nocturnal boundary layer. We do not have ozone vertical gradients within the nocturnal PBL because the first Lidar measurement is above the nighttime PBL height and often the Eiffel Tower is above the PBL at night. Therefore we rely on the surface in-situ measurements for knowledge of nocturnal PBL ozone concentrations.

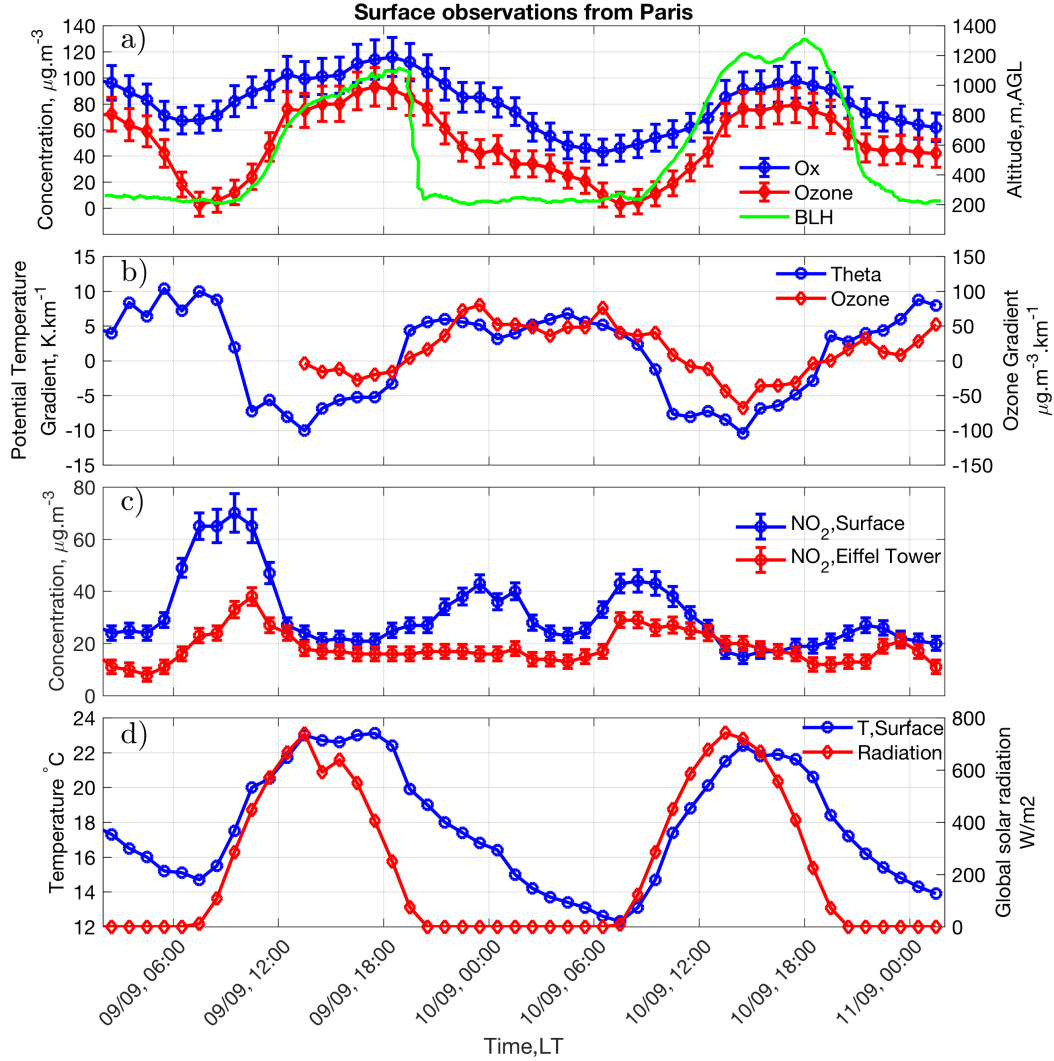


FIGURE 3.6 – Temporal evolution of surface Ozone (red curve), O_x ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) (blue curve) and boundary layer height (green curve) on 9-10 Sept. 2014 (a). Measurements of ozone and NO_x are from AIRPARIF at Paris13 station (surface) and the Eiffel Tower station (275 m AGL). Error bars represent the measurement uncertainty reported by AIRPARIF. (b) Temporal evolution the potential temperature and ozone gradients. The potential temperature gradient is computed between the Meteo France at Montsouris (surface) and the Eiffel Tower (284 m AGL) (blue). The ozone gradient is computed between AIRPARIF Paris13 station (surface) and the Eiffel Tower (275 m AGL). (c) The temporal evolution of surface NO_2 (blue curve) and Eiffel Tower NO_2 (red curve) on 9-10 Sept. 2014. (d) Temporal evolution of global solar radiation (red) and surface temperature (blue) measured by Meteo France at Montsouris.

We use time series of O_3 , NO_2 , and O_x ($\text{O}_x = \text{NO}_2 + \text{O}_3$) to study the relationship between PBL dynamics and surface ozone chemistry (Fig. 3.6a). The diurnal evolution of surface ozone is typical for an urban region (e.g. Mayer, 1999). During daytime, surface ozone concentrations increase and peak at the end of the afternoon around 18:00 LT. Ozone is close to zero around 8:00 LT when the traffic NO emissions are the highest. This is not uncommon in urban regions (e.g. Velasco et al., 2008). O_x is convenient to assess

the photochemical O_3 budget as it takes into account the fast equilibrium between O_3 and NO_2 during the day. At night, deposition lowers both O_3 and O_x concentrations until the early morning (6:00 LT). Early in the morning, between 6:00 and 8:00 LT, fresh emissions of NO by traffic titrates O_3 , but leaves O_x values close to $70 \mu g.m^{-3}$ on 9 Sept. 2014 and $50 \mu g.m^{-3}$ on 10 Sept. 2014. The O_x minimum on 10 Sept. 2014 in the early morning is 30% lower than the O_x minimum on 9 Sept. 2014. A decrease in O_x indicates this difference is not due to ozone titration. This already suggests that the ozone difference in the daytime morning hours on 9–10 Sept. 2014 may be due to differences in vertical mixing. We discuss the controlling factors for surface ozone and its relationship to PBL dynamics in the following section.

3.2.4.2 Processes controlling ozone

Ozone is controlled by a combination of photochemical production, deposition, and transport processes. Here, we focus on the role of vertical transport within the boundary layer and exchanges of air between the boundary layer and the free troposphere in controlling surface ozone concentrations. In order to understand the vertical transport conditions during the IOP, we use measured potential temperature vertical gradients in Paris. Fig. 3.6b shows the temporal evolution of the potential temperature vertical gradient between the surface and 284 m AGL (blue curve), along with the temporal evolution of the ozone vertical gradient between the surface and 275 m AGL (stations used are described in Section 3.2.3.6 and Fig. 2.1). We show all measurements when both a surface measurement and a measurement at altitude are available. Due to lack of available air quality monitoring data, no ozone vertical gradient is available before the afternoon of 9 Sept. 2014. We have chosen the sign convention so that a higher potential temperature/ozone value at altitude than at the surface is positive.

Potential temperature and ozone gradients have positive values during the night, corresponding to a stable NBL (Fig. 3.6b). The potential temperature gradient is negative during daytime, corresponding to surface heating and a convective PBL. Ozone has a near zero vertical gradient around noon on 9 and 10 Sept. 2014, and a negative vertical gradient in the afternoon on 9 and 10 Sept. 2014. Both ozone and potential temperature vertical gradients become positive after $\sim 19:30$ LT, when surface heating decreases. During the night, due to the stable NBL, ozone is trapped close to the surface and ozone deposition combined with titration by NO result in a positive ozone gradient, as discussed in Stutz et al. (e.g. 2004). In the morning, the surface temperature rises and the potential temperature gradient becomes negative, as the PBL height increases. For ozone, the same effect occurs one hour later, with a negative vertical gradient on the morning of 10 Sept. 2014. Titration of ozone by NO emissions between 06:00–08:00 LT delays the time when ozone gradient becomes negative compared to the potential temperature.

For this case study, a key feature we discussed earlier (Section 3.2.4.1) is the presence of an *ozone poor* RL co-located with a NLLJ on the night between 9–10 Sept. 2014. We now investigate how this *ozone poor* RL impacts surface ozone concentrations measured

at night and during the morning hours. In order to do this, we compare the cases of 9 Sept. 2014 and 10 Sept. 2014. At night and early in the morning (before 08:00 LT), the potential temperature vertical gradient is two times larger on 9 Sept. 2014 than on 10 Sept. 2014 (Fig. 3.6b). This indicates that during the night on 10 Sept. 2014, the atmosphere is less stable, which favors vertical transport and mixing of the low ozone layer downwards. This result is reinforced by the temporal evolution of NO_2 at the surface on 09/10 Sept. 2014 (Fig. 3.6c). We see that early morning NO_2 gradient (06:00-08:00 LT) is higher on 9 Sept. than on 10 Sept. with a higher surface NO_2 increase on 9 Sept.. NO_x emissions are expected to be the same because 9 and 10 Sept. are both week days, so we rule out the possibility that this difference of NO_2 increase at the surface is due to a difference of NO_x emissions. Therefore we conclude that increased vertical transport due to the NLLJ between the RL and the NBL is responsible for enhanced vertical mixing and a lower NO_2 gradient on 10 Sept. early morning. Enhanced nocturnal vertical mixing associated with NLLJs has already been observed in similar cases (e.g. Banta et al., 2003, 2006; Hu et al., 2013; Klein et al., 2014). The presence of a NLLJ also explains why ozone concentrations at the surface and at the Eiffel Tower are highly correlated on 10 Sept. early morning (06:00-08:00 LT), even when the top of the Eiffel Tower is above the NBL height (i.e. within the free troposphere). In contrast, there is a less intense nocturnal jet present on 9 Sept. 2014 in the early morning and we expect less mixing between air down from above the NBL. One would expect a stronger positive ozone gradient on the night and early morning of 9 Sept. 2014 as is seen for NO_2 , but unfortunately the in situ measurements of ozone at the Eiffel Tower are not available to confirm this assumption.

We now focus on the difference between surface ozone concentration increase in the morning on 9 and 10 Sept. 2014 during the PBL development. The ozone surface concentration at 12:30 LT is higher on 9 Sept. 2014 ($76 \mu\text{g}.m^{-3}$) than on 10 Sept. 2014 ($43 \mu\text{g}.m^{-3}$). The rate of the ozone increase (slope) from 10:30–12:30 LT is much faster on 9 Sept. 2014 ($26 \mu\text{g}.m^{-3}.h^{-1}$) than on 10 Sept. 2014 ($12 \mu\text{g}.m^{-3}.h^{-1}$) (Fig. 3.6a). For both days, the boundary layer height experiences a similar increase of ~ 600 meters between 10:30 and 12:30 LT. This is also the time when vertical mixing can bring the *ozone poor* RL into the boundary layer on 10 Sept. 2014 (Fig. 3.5a). Two potential causes may therefore account for this smaller surface ozone increase on 10 Sept. 2014. The first possibility is a difference in the rate of photochemical production of ozone between the two days. The second possibility is the entrainment of a different ozone RL into the boundary layer. Specifically, the slower increase in ozone on 10 Sept. 2014 may be due to downward mixing of the *ozone poor* RL by entrainment during the PBL development.

To investigate the reason for the differences in the ozone increase in the morning on 9 and 10 Sept., we consider the different factors controlling ozone production and vertical mixing. Factors controlling photochemical production of ozone, including temperature and available sunlight were similar for both days (Fig. 3.6d). In addition, both 9 and 10 Sept. were weekdays (Tuesday and Wednesday) suggesting similar emissions of both NO_x and VOCs. However, surface NO_2 concentrations are two times lower on 10 Sept. than on 9 Sept. The origin of this difference may include differences in vertical mixing, small

differences in emissions, and/or different NO_x concentrations in air masses entrained from above the boundary layer. To separate the difference between vertical mixing of ozone from the *ozone poor* layer and ozone production from the difference in NO_x concentrations, we use box (0D) modeling. To estimate the sensitivity of ozone production to the difference in NO_2 , we perform two simulations with different initial NO_x concentrations. The simulations are initialized with $18 \mu\text{g.m}^{-3}$ of ozone, representing the ozone concentration on both 9 and 10 Sept. in the morning. We initialize the runs with $\sim 55 \mu\text{g.m}^{-3}$ of VOCs, an estimate from the global chemistry transport model MOZART-4 (Emmons et al., 2010). The first simulation is initialized with the NO_x concentration on 9 Sept. in the morning ($\sim 100 \mu\text{g.m}^{-3}$). The second simulation is initialized using the NO_x concentration on 10 Sept. in the morning ($\sim 65 \mu\text{g.m}^{-3}$). For the simulations, we use the RACM 2 chemical mechanism (Goliff et al., 2013) and photolysis rates from Tropospheric Ultraviolet Visible radiation (TUV) version 5.2 (Madronich, 1993a,b). We run the box model runs from 10 LT to 13 LT and look at the difference in ozone production under these conditions. The difference of ozone simulated at 12:30 LT is of the order of $5 \mu\text{g.m}^{-3}$, which represents 15% of the $33 \mu\text{g.m}^{-3}$ difference in the ozone observed at the surface at 12:30 LT. This estimate is in line with former studies (e.g. Jeffries and Crouse, 1990). This confirms that the main factor influencing the difference in ozone build up on 9 versus 10 Sept. 2014 is vertical mixing rather than differences in photochemistry. We conclude that the entrainment of the *ozone poor* layer during PBL development plays a major role in slowing the rate of ozone build up on 10 Sept. 2014 and contributes to the difference in ozone concentrations observed between 9 and 10 Sept. at the surface during the day.

3.2.5 Impact on “next-day” ozone regionally

We now follow transport and incorporation of the *ozone poor* layer above the NBL on 9-10 Sept. 2014 and its impact on “next-day” ozone outside of Paris. We study the measured and modeled properties of the NLLJ and use FLEXPART-WRF to study how this low ozone layer impacts “next-day” ozone on a regional scale. First, we describe the modeling tools used and their setup including WRF (Skamarock et al., 2008) and FLEXPART-WRF (Fast and Easter, 2006; Brioude et al., 2013).

3.2.5.1 WRF and FLEXPART-WRF

WRF Version 3.8 (Skamarock et al., 2008) is used to study regional meteorology in Paris and the surrounding areas. The model is configured with one domain with 65 vertical levels from the surface up to 100 hPa using a horizontal grid resolution of 27 km. The model physics options and their references are shown in Table 3.2. Model initial conditions and boundary conditions for the domain are taken from the National Centers for Environmental Prediction (NCEP) Final Operational Global Analysis (FNL). In addition, we use spectral nudging every 6 hours to constrain large scale dynamics to be consistent with the FNL global forecast above the PBL. The simulation is run from 25 Aug. 2014 (00:00 UTC) to 20 Sept. 2014 (00:00 UTC) and includes the entire VEGILOT campaign period

(hourly output).

We use the FLEXible PARTicle dispersion model (Stohl et al., 1998) combined with WRF meteorological input (FLEXPART-WRF) (Fast and Easter, 2006; Brioude et al., 2013) Version 3.3.2. We use the boundary layer turbulence scheme included in FLEXPART-WRF, which is based on the Hanna turbulence scheme (Hanna, 1984). The model is run in forward mode to study fate of the low ozone airmass located in the NLLJ on the night of 9-10 Sept. 2014. For each run, 100,000 particles are released at a source/receptor location for 5 hours. Particle positions are sampled every 15 min. We do two simulations : (1) particles are released between 21:30 and 2:30 LT and 300 m–500 m AGL and (2) particles are released between 4:30 and 9:30 LT between 300 m and 500 m AGL. FLEXPART-WRF is run forward for 24 hours in each case to calculate the impact on “next-day” ozone. The altitude and timing of the particle releases for these two runs are shown on Fig. 3.5a (black boxes).

TABLE 3.2 – WRF model options.

Physical process	WRF scheme used and reference
Planetary boundary layer	Yonsei University PBL scheme (YSU) (Hong et al., 2006)
Surface layer	Revised MM5 Monin-Obukhov scheme (Jiménez et al., 2012)
Land surface	Unified Noah Land Surface Model (Chen and Dudhia, 2001)
Urban surface	Single layer Urban Canopy Model (UCM) (Kusaka and Kimura, 2004)
Microphysics	WSM 6-class graupel scheme (Hong et al., 2004)
SW radiation	Dudhia scheme (Dudhia, 1989)
LW radiation	Rapid Radiation Transfer Model (RRTM) (Mlawer et al., 1997)
Cumulus parameterization	Betts-Miller-Janjic scheme (Janjić, 1994)

3.2.5.2 NLLJ transport and "next-day" ozone

In this section, we first compare the WRF predictions with Doppler Lidar observations in Paris to understand the characteristics of the NLLJ. We then study the regional extent of the NLLJ and show how this low ozone air-mass impacts “next-day” surface ozone southwest of Paris.

WRF predicted horizontal wind speeds are compared with Doppler Lidar observations in Fig. 3.7. The presence of the NLLJ is correctly predicted by WRF, however the wind speed is on average 1 m/s lower than observed by Doppler Lidar. This suggests that WRF predicted transport in the NLLJ is slower than in reality, potentially limiting the transport of air to stations closer to Paris in the model. We also use WRF to study the regional extent of the NLLJ on the night of 9-10 Sept. 2014. Fig. 3.8 shows a map of the WRF predicted wind speeds and wind directions at 04:00 LT on 10 Sept. 2014 in France at the average altitude of the NLLJ observed in Paris (400 m) (Paris is noted as a circle and other measurement stations in Fig. 1 are triangles). The model predicts that the NLLJ extends from the northeast to the southwest of France.

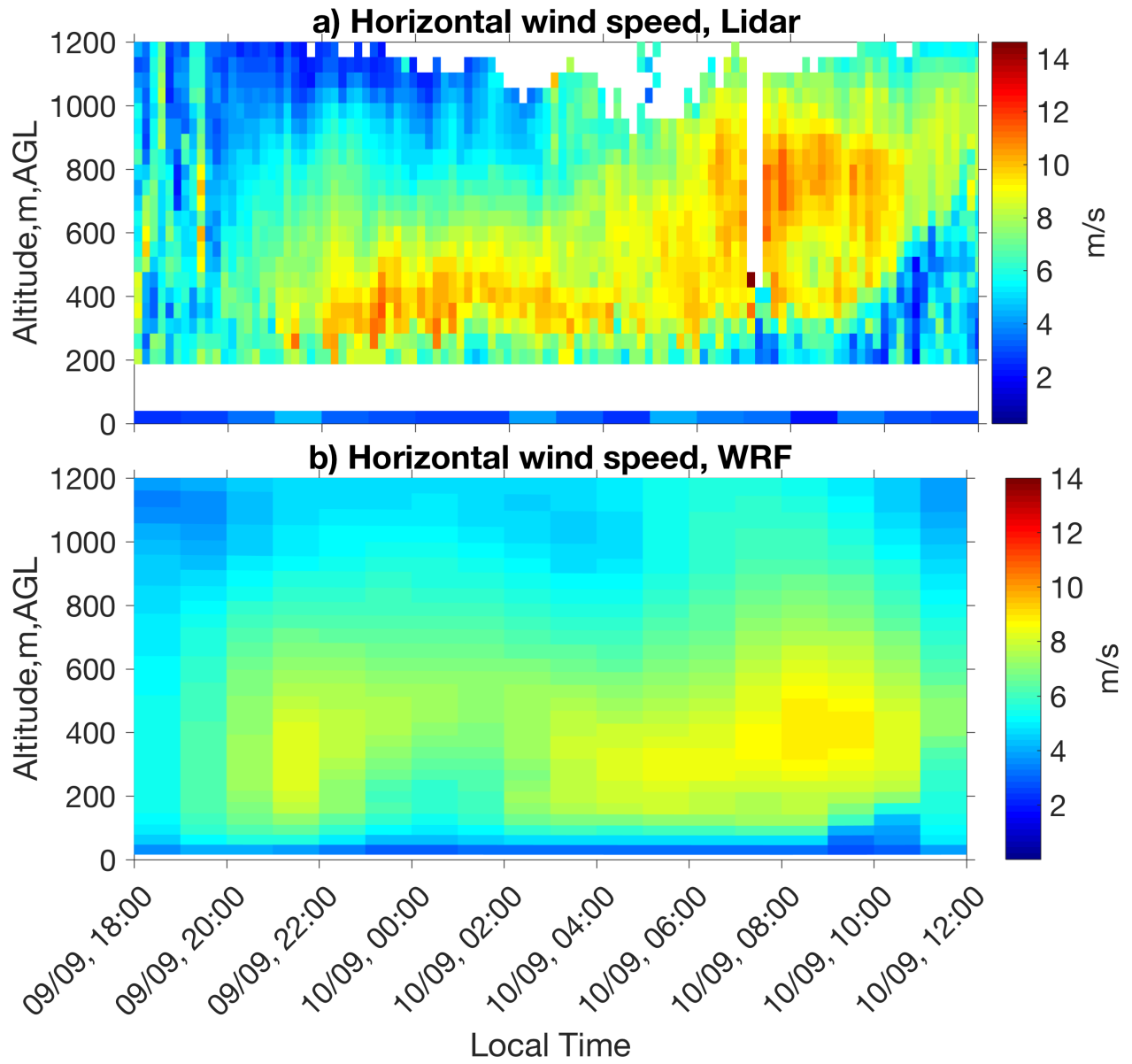


FIGURE 3.7 — Comparison of the NLLJ horizontal wind speed observed in Paris by Doppler Lidar (a) and simulated by WRF (b) on 09-10 Sept. 2014.

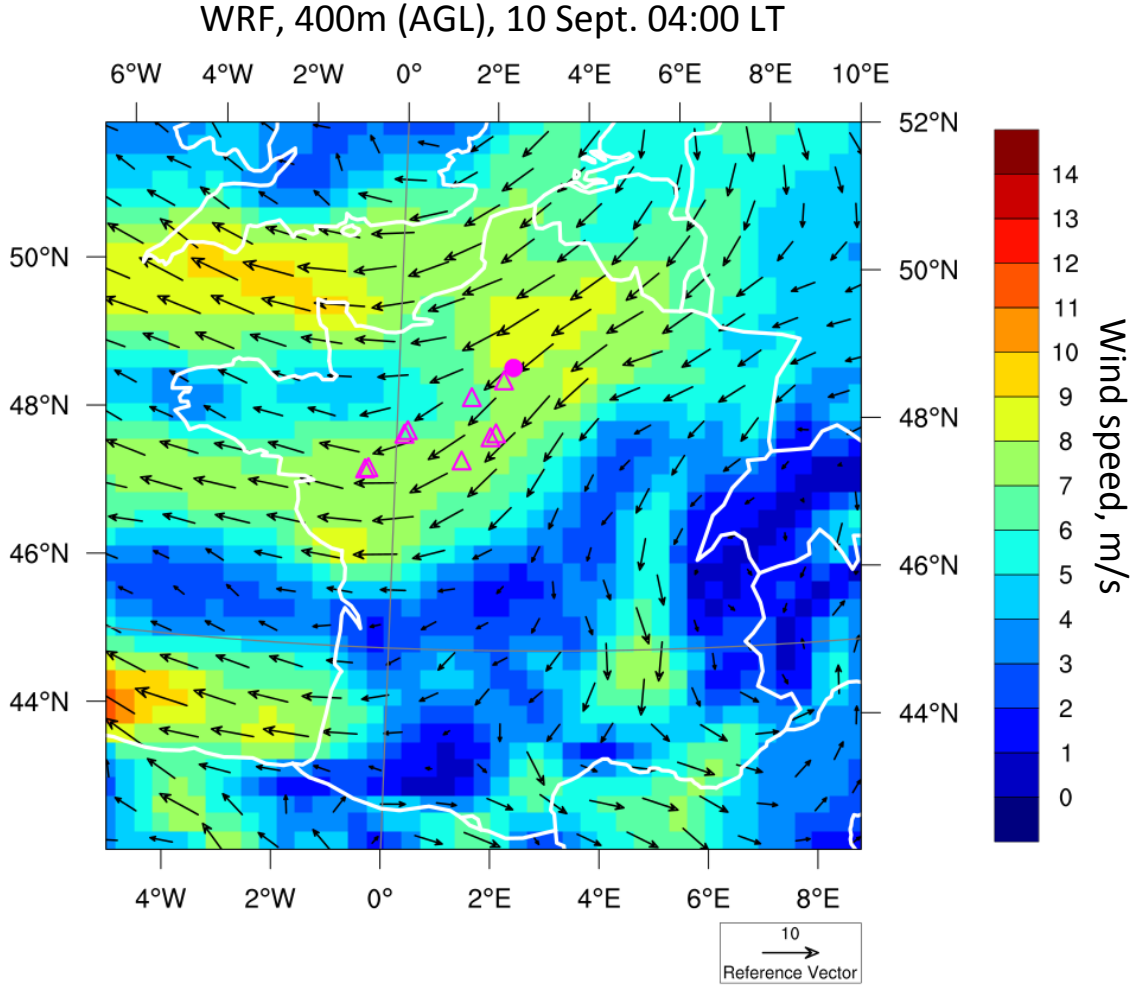


FIGURE 3.8 – Regional extent of the Nocturnal Low Level Jet simulated by WRF on 10 Sept. 2014 at 04:00 LT at 400 m. The magenta dot represents the Paris location and the triangles are the surface stations downwind of Paris shown on Fig.2.1. This figure is a zoom of the domain used for the WRF simulation on the France region. Geophysical and national boundaries are in white.

We use FLEXPART-WRF to predict when the *ozone poor* RL (located over Paris in the NLLJ) is entrained into the “next-day” boundary layer. To do this, we track the altitude of particles predicted by FLEXPART-WRF compared to the PBL height to track when air in the NLLJ is mixed into the morning/daytime convective PBL. The percentage of particles in the free troposphere (blue curve) and the boundary layer height for each FLEXPART-WRF release are shown in Fig. 3.9 (panels a and b). We count particles as located in free troposphere if they are above the FLEXPART-WRF calculated PBL height. Particles are counted as entrained in the PBL if they are below the FLEXPART-WRF predicted PBL height. At the beginning of the FLEXPART-WRF run, 100% of the particles are located in the free troposphere (i.e. above the NBL in Paris upon release). We define the *entrainment time* as the time when 50% of particles have entered the PBL from the free troposphere (dashed line). For the first FLEXPART-WRF release (21:30-2:30 LT, Fig. 3.9a), the entrainment time is 10:15 LT. For the second FLEXPART-WRF release (4:30-9:30 LT, Fig. 3.9b), the entrainment time is slightly later at 10:30 LT. Rather than being controlled by the exact FLEXPART-WRF release time, the entrainment time is

controlled by PBL dynamics in the morning hours. As a result, both runs have similar predicted *entrainment times* despite quite different release times.

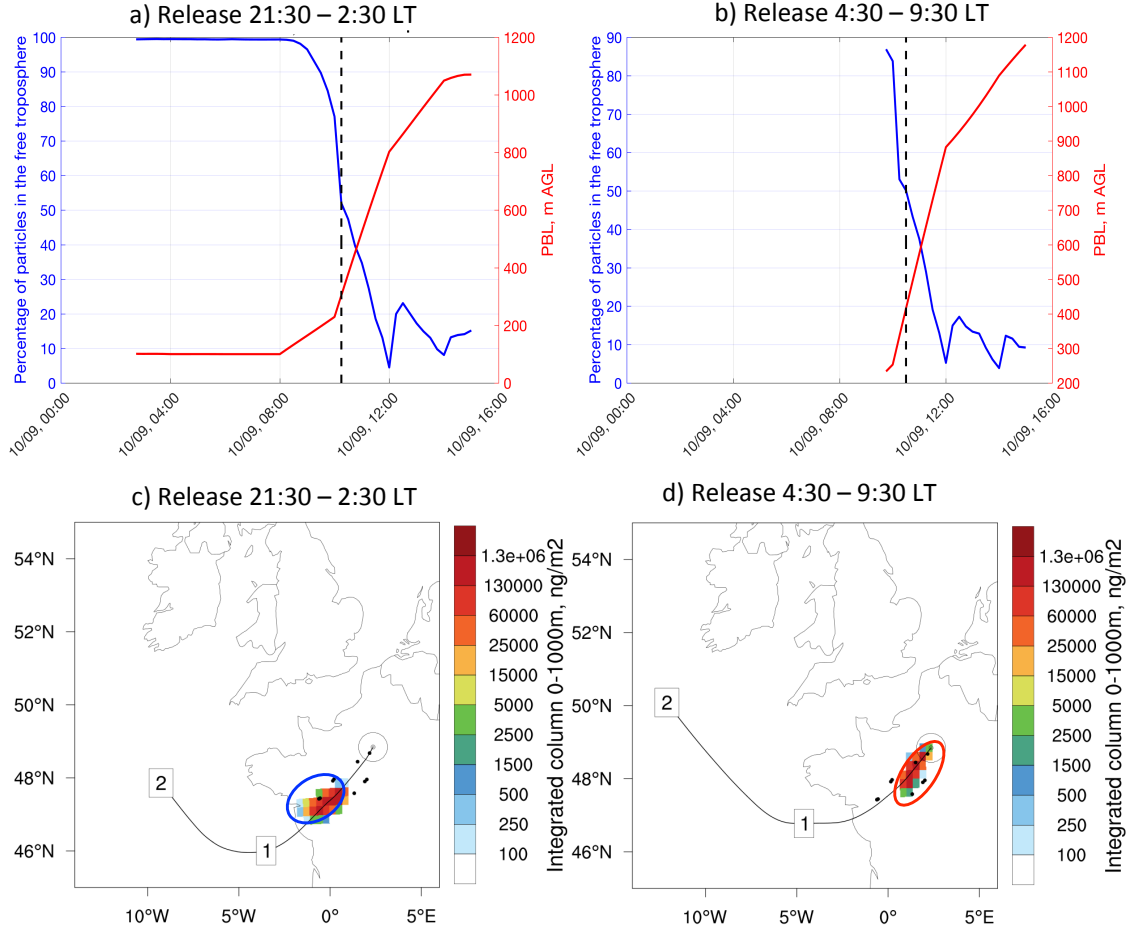


FIGURE 3.9 – Top : The fraction of particles (in %) predicted by FLEXPART-WRF to be in the free troposphere as a function of time (blue) for the release from 21:30–2:30 LT (Fig. 3.9a) and from 04:30–9:30 LT (Fig. 3.9b). PBL height predicted by FLEXPART-WRF (red). The black dashed line shows the entrainment times for each release. Bottom : Map of the 0–1 km column for each FLEXPART-WRF release. Black dots show the location of ozone monitoring surface stations used, circles show stations predicted to be impacted by transport of air from Paris above the NBL for FLEXPART-WRF release.

To identify the surface stations that are influenced by downward mixing of air contained in the NLLJ, maps of the location of particles (0–1 km column) predicted by FLEXPART-WRF are shown at the respective entrainment times (Fig. 3.9, panels c and d). Black dots (Fig. 3.9) show the surface stations that have ozone monitoring data available for the day before, during, and after this NLLJ event (9–11 Sept. 2014). For the first FLEXPART-WRF run, 4 AIRPL stations are predicted to be impacted in the Pays de La Loire region (Fig. 3.9c, blue circle). For the second FLEXPART-WRF run, 5 LIGAIR and AIRPARIF stations are predicted to be impacted in the Centre Val de Loire and Ile de France regions (Fig. 3.9d, red circle). We note that these predictions are limited by the quality of the WRF forecast for the NLLJ, which has lower wind speeds than observed. Despite this, we next evaluate if we can identify an impact on surface ozone concentrations due to downward mixing of the *ozone poor* layer ($\sim 40 \mu\text{g.m}^{-3}$ located in the NLLJ over Paris on the morning of 10 Sept. 2014).

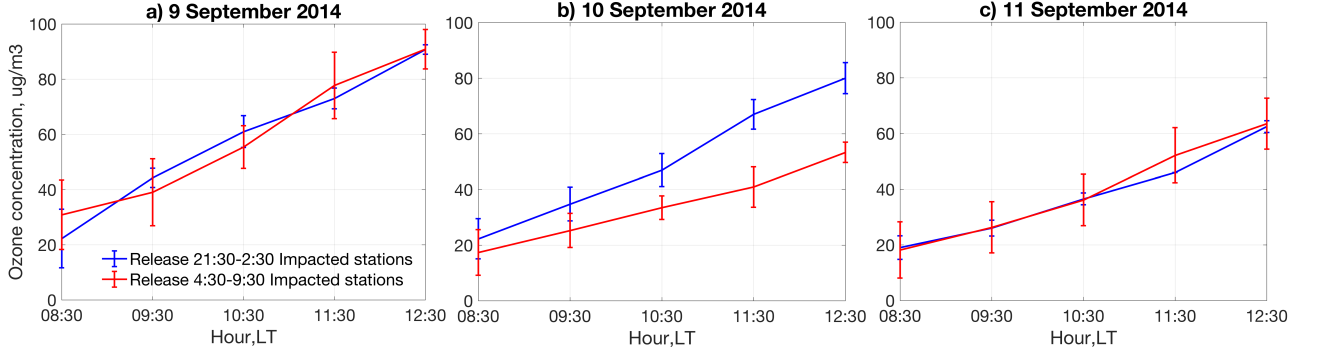


FIGURE 3.10 – Average surface ozone concentrations in the morning on 9,10,11 Sept. 2014 at stations circled in blue and red on Fig. 3.9 (bottom panels). We use the same color scheme for the release from 21:30–2:30 LT (blue) and the release from 04:30–9:30 LT (red).

The average temporal evolution of surface ozone concentrations from 08:30–12:30 LT is shown in Fig. 3.10 for the stations predicted to be impacted for FLEXPART-WRF run 1 (release 21:30–2:30 LT, blue curves) and FLEXPART-WRF run 2 (4:30–9:30 LT, red curves). We note that here we represent stations predicted to be impacted by the *ozone poor* RL (average $\sim 50 \mu\text{g.m}^{-3}$ ozone in NLLJ over Paris, early morning of 10 Sept. 2014) in red on the three figures. The stations impacted by a higher ozone RL airmass (located in the NLLJ with average $\sim 80 \mu\text{g.m}^{-3}$ ozone) are shown in blue. On 9 and 11 Sept. 2014 (Fig. 3.10a and 3.10c), surface ozone concentration throughout the morning are similar at both groups of stations. However, on 10 Sept. 2014 (Fig. 3.10b), the surface ozone concentrations are lower for stations impacted by downward mixing of the *ozone poor* RL (Fig. 3.10b, red curve). This represents a $\sim 25 \mu\text{g.m}^{-3}$ reduction in ozone compared to other stations (in blue) at 12:30 LT, a value similar to the $33 \mu\text{g.m}^{-3}$ ozone reduction found in Paris (see Section 3.2.4.2). In addition, the rate of ozone increase in the morning between 10:30 LT and 12:30 LT is much slower for stations influenced by *ozone poor* RL ($10 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ compared to $16.5 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$). We explore three other possible explanations for the difference in surface ozone on 10 Sept. 2014 in the morning : photochemistry, emissions, and meteorology. First, all surface stations are chosen either urban either suburban to expect similar NO_x concentrations and photochemical regimes. Second, these are all week days and emissions should be similar on all three days. Finally, similar surface temperatures (not shown here) and meteorological conditions were recorded at the two groups of surface stations. These factors make it unlikely that the difference on ozone build up in the morning can be explained by differences in photochemistry, emissions, or meteorology. We therefore conclude that the difference in surface ozone between 10:30 LT and 12:30 LT can only be due to ozone introduced into the daytime convective boundary layer through downward mixing of the *ozone poor* RL on “next-day” daytime surface ozone.

3.2.6 Conclusions and perspectives

In this paper, we present measurements from the VEGILOT campaign from Sept. 2014 in the center of Paris. These include ozone, aerosol, and wind Lidar data, which have been

combined with in situ air quality and meteorological monitoring measurements in Paris and the surrounding area in France. We show ozone variability within and above the boundary layer in Paris during a two day IOP (9-10 Sept. 2014). During the day, ozone is well-mixed within the boundary layer. At night, ozone concentrations above and below the NBL differ, but are more similar during the occurrence of the NLLJ on the night of 9–10 Sept. 2014.

We show an *ozone poor* RL was measured above the NBL early in the morning on 10 Sept. 2014. This air is co-located with the presence of a NLLJ that transports air from Paris to the southwest within France. We track air transport in the NLLJ using the regional model WRF and the Lagrangian model FLEXPART-WRF. The *ozone poor* layer is mixed downward during convective PBL development and results in lower “next day” surface ozone concentrations in Paris and downwind (southwest in France) during the morning and early afternoon.

This study also emphasizes the role of nocturnal jets to redistribute residual ozone layers at the regional scales. Given the impact of their re-incorporation on daytime surface ozone, this implies it is necessary to monitor both vertical profiles of ozone and wind fields and assimilate these vertical profiles in chemical transport models to improve forecasts of "next-day" ozone pollution. In addition, our dataset is an ideal case for future 1D and 3D chemical transport model studies that quantitatively assess the respective roles of photochemical production of ozone in the boundary layer and vertical mixing of an *ozone poor* residual layer in determining surface ozone concentrations in Paris and the surrounding regions.

3.2.7 Acknowledgments

The VEGILOT project was funded by the Observatoire des Sciences de l’Univers (OSU Ecce Terra) in the framework of the IDEX SUPER program CONVERGENCE (SUPER-203-R-CSE-11) and is coordinated by UPMC and MNHN. The authors thank the air quality monitoring networks AIRPARIF, LIGAIR, AIRPL and the meteorological stations network Meteo-France for providing ozone, nitrogen dioxide and meteorological measurements.

Chapitre 4

Modélisation à une dimension de l’ozone à Paris

Sommaire

4.1	Introduction	88
4.2	Développement de PACT 1D	88
4.2.1	Description du modèle	88
4.2.2	Mécanismes chimiques : KPP	90
4.2.3	Mécanismes dynamiques	91
4.3	Simulation PACT 1D appliquée au cas d’étude VEGILOT	91
4.3.1	Description	92
4.3.1.1	Concentrations initiales	92
4.3.1.2	Constantes de photolyse	92
4.3.1.3	Aérosols	93
4.3.1.4	Emissions	93
4.3.1.5	Paramètres physiques	94
4.3.2	Résultats	95
4.3.2.1	Variation temporelle de l’ozone	95
4.3.2.2	Variation temporelle des NO_x et des O_x	96
4.3.2.3	Quantification du transport et de la chimie sur la variabilité de l’ozone en surface : premiers résultats et perspectives	97
4.3.3	Conclusions	99

4.1 Introduction

Les modèles de chimie-transport à une dimension sont des outils pratiques pour faire des tests de sensibilité et rendre compte de l'influence du transport vertical au sein de la couche limite atmosphérique. Récemment, Geyer and Stutz (2004) ont développé un modèle de chimie-transport à une dimension (NCAT) pour étudier les contributions de la chimie et du transport vertical dans la formation des NO_3 , N_2O_5 , O_3 et NO_x au sein de la couche limite nocturne. Ils ont montré que ce modèle reproduisait les évolutions verticales de ces espèces observées au cours de la campagne instrumentale TEXAQS 2000 à Houston (Stutz et al., 2004).

Afin de mieux quantifier le rôle du transport vertical et de la chimie dans la couche limite, nous avons, à notre tour, décidé de développer un modèle de chimie transport à une dimension : PACT 1D "The Platform for Atmospheric Chemistry and Transport" (Thomas, et al., in preparation, 2018). L'objectif principal de ce modèle est de quantifier les contributions de la chimie et du transport vertical pour comprendre l'évolution spatiale et temporelle des polluants au sein de la couche limite atmosphérique.

Au cours du chapitre 3, nous avons montré que le transport vertical jouait un rôle prépondérant dans l'évolution de l'ozone en surface le lendemain matin. Le but de ce chapitre sera donc de quantifier cette contribution grâce à des simulations PACT 1D pour expliquer la variabilité de l'ozone à Paris. L'utilisation d'un modèle de chimie transport à une dimension est ici justifiée puisque l'on a montré au chapitre 3 que le transport vertical était prédominant au cours de la journée dans la couche limite à l'inverse de la nuit où l'advection par les jets nocturnes prédomine et explique le transport de l'ozone.

Dans le cadre de ce chapitre, nous commencerons par décrire de manière générale le fonctionnement du modèle puis détaillerons la simulation appliquée pour le cas d'étude de la campagne VEGILOT et enfin conclurons avec les premiers résultats d'analyse.

4.2 Développement de PACT 1D

4.2.1 Description du modèle

PACT 1D repose sur l'équation de continuité mentionnée au chapitre 1 :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial u \cdot n}{\partial x} - \frac{\partial v \cdot n}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial n}{\partial z} \right) + P - L - F_d \quad (4.1)$$

Si l'on ne tient pas compte de l'advection horizontale, l'équation se résume à :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial n}{\partial z} \right) + P - L - F_d \quad (4.2)$$

En entrée du modèle, les paramètres sont récapitulés dans le tableau suivant :

TABLE 4.1 – Entrées du modèle PACT 1D

Simulation	Chimie	Physique
- Durée - Niveaux - Pas de temps	- Constantes de photolyse - Profils de concentrations initiales - Emissions - Concentration et rayon des aérosols - Coefficients d'absorption avec les aérosols	- K_z - Température - Pression - Humidité relative - Coefficients de déposition

En sortie du modèle, on obtient :

TABLE 4.2 – Sorties du modèle PACT 1D

Chimie	Physique
- Concentrations (z,t) - Constantes de réaction (z,t) - Vitesses de réaction (z,t)	- Flux de transport vertical (z,t) - Flux de déposition (t)

La structure générale de PACT 1D est présentée ci dessous :

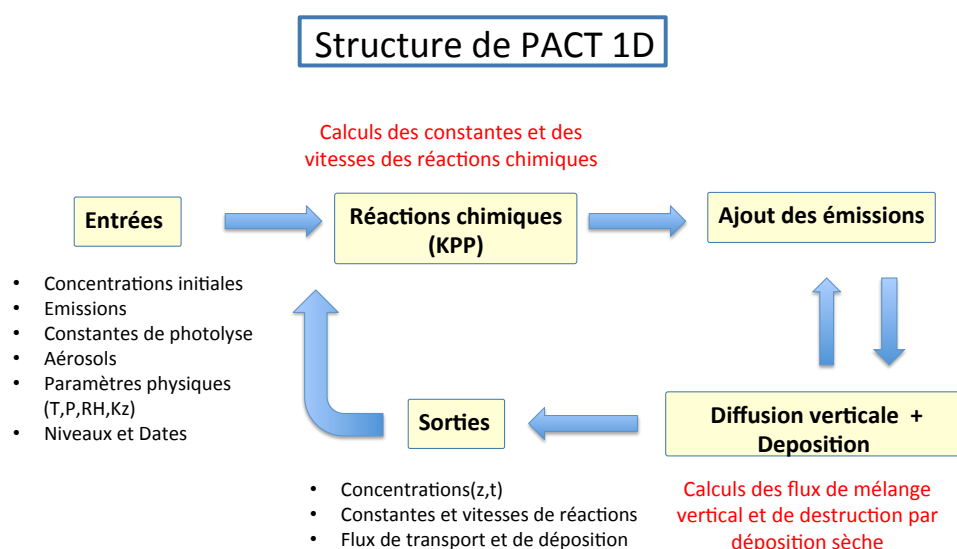


FIGURE 4.1 – Structure générale de PACT 1D

Il est possible en entrée du modèle de choisir quels mécanismes interviennent dans la simulation : soit uniquement chimiques, soit uniquement dynamiques, soit les deux, avec ou sans émission. Dans les sous sections suivantes, nous développerons plus en détails les mécanismes chimiques et physiques mis en jeu.

4.2.2 Mécanismes chimiques : KPP

Pour mettre en place les mécanismes de réactions chimiques dans PACT 1D, nous faisons appel au pré-processeur cinétique KPP version 2.2.3 : Kinetic PreProcessor (Sandu and Sander, 2006). Ce pré processeur prend en entrée :

- Un mécanisme chimique : Regional Atmospheric Chemistry Mechanism 2 (RACM2)
- Un langage de calcul : Matlab
- Un modèle d'intégration numérique : Rosenbrock
- Un fichier directeur : Chem_driver.m

Le rôle du mécanisme chimique est de définir le nombre d'espèces fixes et variables, les équations de réactions chimiques associées ainsi que les constantes de réaction pour chaque réaction chimique. Dans notre cas, nous avons choisi RACM2 (Goliff et al., 2013) car il s'agit d'un mécanisme chimique en phase gazeuse utilisé pour faire des simulations dans des conditions rurales comme polluées depuis la surface de la Terre jusqu'à la haute troposphère. La simulation de l'ozone dans la couche limite urbaine est donc appropriée avec ce mécanisme. De plus, il s'agit d'une version améliorée de RACM1 (Stockwell et al., 1997) qui inclut de nouvelles espèces et de nouvelles réactions notamment pour les composés aromatiques ainsi que des améliorations dans les calculs de constantes de réactions.

Le langage de calcul est important car c'est dans ce langage que seront définies les variables globales, leurs indices ainsi que les sous-routines pour calculer par exemple les constantes de réactions. Dans notre cas, nous avons choisi Matlab et avons ainsi écrit l'ensemble de PACT 1D dans ce langage.

Le modèle d'intégration numérique, dans notre cas Rosenbrock, permet de calculer à chaque nouveau pas de temps et niveau dans le modèle les concentrations des espèces ainsi que leur constantes de réaction.

Enfin, le fichier directeur, appelé Chem_driver.m dans PACT 1D, est essentiel car c'est ce fichier qui appelle le modèle d'intégration numérique à chaque pas de temps. Il donne en entrée les paramètres physiques (Température, Pression, etc ...) et chimiques (concentration) à l'instant t et récupère en sortie les concentrations et les constantes de réaction à l'instant $t+1$.

Un schéma global du fonctionnement de KPP est donné dans la figure ci dessous :

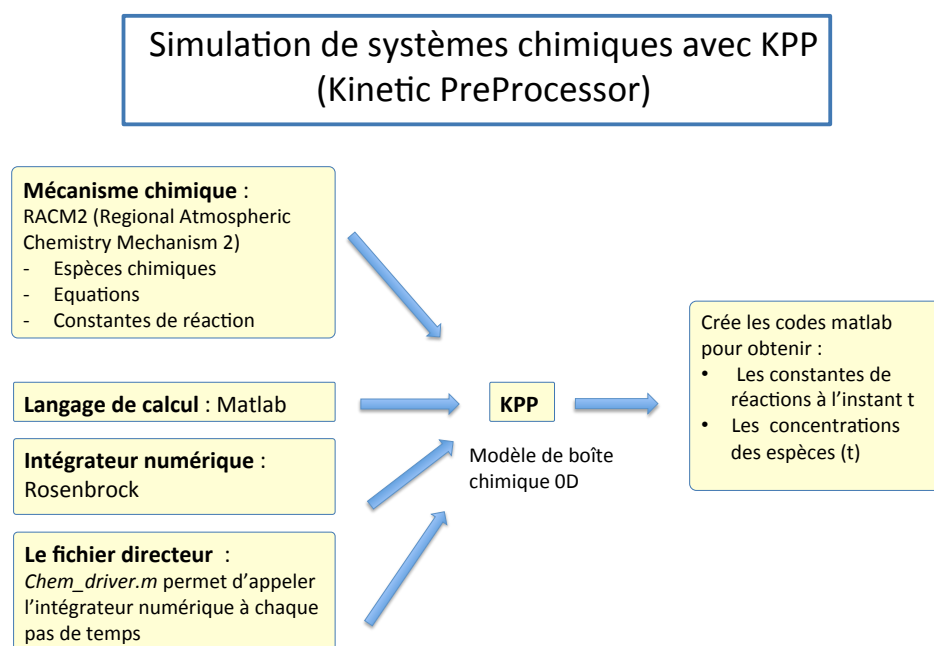


FIGURE 4.2 – Structure générale de KPP (Kinetic PreProcessor)

4.2.3 Mécanismes dynamiques

Les mécanismes dynamiques mis en jeu dans PACT 1D sont : le mélange vertical par diffusion et la destruction physique par déposition sèche au niveau de la surface. Le calcul de la diffusion verticale se fait en utilisant la méthode de Crank Nicolson. On distingue dans la diffusion le terme de diffusion turbulente et celui de diffusion moléculaire calculé au niveau de la surface. Le calcul du flux de déposition sèche F_d se réalise au sein de la diffusion verticale en utilisant la formule de la vitesse moléculaire moyenne $\langle v \rangle$ d'un gaz à une température donnée, la concentration du gaz N_g et la probabilité α qu'une molécule soit absorbée par le sol :

$$F_d = \alpha \frac{N_g}{4} \langle v \rangle \quad (4.3)$$

Dans la prochaine section, nous présentons une simulation PACT 1D réalisée pour quantifier les processus physiques et chimiques au cours de la POI de 36 heures du 09/10 Sept. 2014 présentée au chapitre précédent.

4.3 Simulation PACT 1D appliquée au cas d'étude VEGILOT

Au cours du chapitre précédent, nous avons montré que le mélange vertical était un facteur important pour expliquer la variation en surface de l'ozone au cours de la matinée à l'échelle locale et régionale. La réincorporation d'une couche résiduelle pauvre en ozone ralentit la production d'ozone surfacique tandis que celle d'une couche résiduelle riche en ozone l'accélère. Pour approfondir cette analyse, nous reprenons les observations chimiques

et dynamiques de la période d'observation intensive (POI) du 09/10 Septembre 2014 de la campagne VEGILOT et utilisons PACT 1D pour quantifier l'influence de la chimie et du transport vertical sur l'évolution temporelle de l'ozone au sein de la couche limite urbaine.

4.3.1 Description

Cette simulation est réalisée sur une durée de 33 heures du 09 Septembre 2014, 08:00 LT au 10 Septembre 2014, 16:00 LT. 114 niveaux verticaux allant de 0 à 2050 m sont inclus dans le modèle dont 6 en dessous de 1 m et 103 en dessous de 1 km, ordre de grandeur de la couche limite atmosphérique. La résolution verticale est de 5 m entre 10 m et 150 m, de 10 m entre 150 m et 750 m, de 50 m entre 750 m et 950 m, puis de 100 m entre 1050 m et 2050 m. Ce nombre important de niveaux est choisi de telle sorte à représenter au mieux les phénomènes de surface (déposition, titration, diffusion moléculaire) ainsi que ceux au sein de la couche limite comme le mélange vertical.

La simulation est réalisée en prenant en compte tous les processus et les émissions de polluants primaires. Le pas de temps chimique auquel on obtient les résultats en sortie est de 30 s. Le pas de temps interne de KPP est de 10 s, tandis que celui de la diffusion verticale est de 30/500 s. Les choix des entrées que j'ai implantées dans le modèle sont décrites dans les prochaines sous sections.

4.3.1.1 Concentrations initiales

Les concentrations initiales de l'ozone sont obtenues à partir du profil vertical de l'ozone observé par le LIDAR le 9 Septembre à 08:00 LT. Les concentrations initiales de NO₂ et NO sont obtenues à partir des mesures in-situ du réseau de qualité de l'air en Ile-de-France AIRPARIF aux stations Paris13 et à la Tour Eiffel. Comme nous ne disposons pas d'autres mesures de concentrations à Paris, nous initialisons les composés organiques volatils (COVs) et autres espèces chimiques avec les sorties du modèle global MOZART-4 accessibles en ligne (<https://www2.acom.ucar.edu/gcm/mozart>). MOZART-4 (Emmons et al., 2010) est un modèle global de chimie-transport principalement utilisé dans la troposphère. Il fournit les concentrations des espèces chimiques toutes les 6 heures sur 56 niveaux et avec une résolution horizontale de 1.9° x 2.5°.

4.3.1.2 Constantes de photolyse

Les constantes de photolyse en entrées du modèle sont obtenues à partir du modèle radiatif Tropospheric Ultraviolet Visible radiation version 5.2 (TUV 5.2) développé par le Centre National de la Recherche Atmosphérique (NCAR, United States) et téléchargeable en ligne (<https://www2.acom.ucar.edu/modeling/tuv-download>). Les constantes de photolyse sont calculées pour un lieu, une altitude et une date donnée à partir du flux actinique calculé par TUV et des surfaces d'absorption et du rendement quantique précisés en entrée pour chaque longueur d'onde. On obtient alors la formule suivante :

$$J = \int \phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) F(\theta, \lambda) d\lambda \quad (4.4)$$

où J est la constante de photolyse (s^{-1}), ϕ est le rendement quantique, σ est la surface d'absorption (cm^2), F est le flux actinique ($photons/s/cm^2/nm$), λ est la longueur d'onde (nm), T la température (K), et θ l'angle que fait le soleil par rapport au zénith.

Nous avons rajouté la réaction de photolyse du benzaldéhyde et des autres composés aromatiques non présente dans la version originelle de TUV mais présente dans le mécanisme chimique RACM2. On écrit cette réaction sous la forme :



4.3.1.3 Aérosols

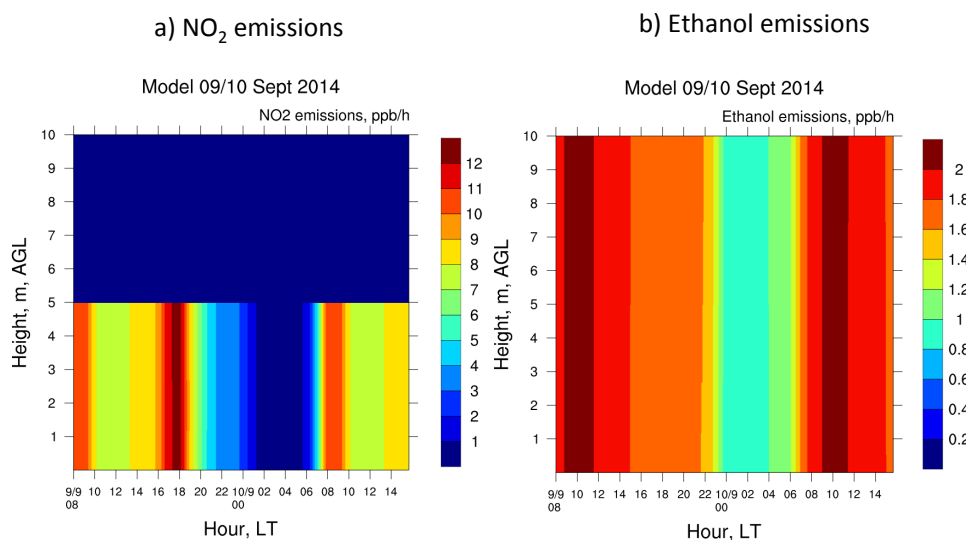
Nous avons défini les propriétés des aérosols en entrée du modèle afin d'introduire les réactions hétérogènes non présentes dans RACM2. Les données sur les aérosols concernent le rayon de l'aérosol et sa concentration. Nous avons choisi un profil uniforme pour la simulation avec des aérosols de rayon 75 nm et de concentration 10 000 molec. cm^{-3} . Ces données sont importantes car elles influent sur les réactions hétérogènes des particules avec HNO_3 , HNO_4 , HO_2 , $HONO$, N_2O_5 , NO_2 , NO_3 et O_3 . La probabilité que ces réactions aient lieu est précisée en entrée par des coefficients d'absorption entre les particules et chaque espèce mentionnée.

4.3.1.4 Emissions

Les émissions de CO , SO_2 , $COVs$ et NO_x sont obtenues à partir de l'inventaire d'émissions local AIRPARIF pour l'année 2010. Ces émissions ($t.an^{-1}$) sont celles du mois de Septembre émises par Paris intra muros et sont répertoriées en différents secteurs : Energie, Industriel, Résidentiel et Transport. Cet inventaire d'émission est public (<https://www.airparif.asso.fr/etat-air/air-et-climat-commune-choisir>) mais la modulation mensuelle nécessite un accord préalable avec AIRPARIF.

Dans le modèle, les émissions de NO_x sont partagées à 10% en émissions de NO_2 et 90% en émissions de NO . La répartition des émissions de chaque COV pour chaque secteur est effectuée à partir de la spécialisation des émissions des polluants au Royaume-Uni réalisée par Team et al. (2008). La variation horaire des émissions de l'ensemble des polluants considérés dans le modèle est obtenue à partir de Van der Gon et al. (2011).

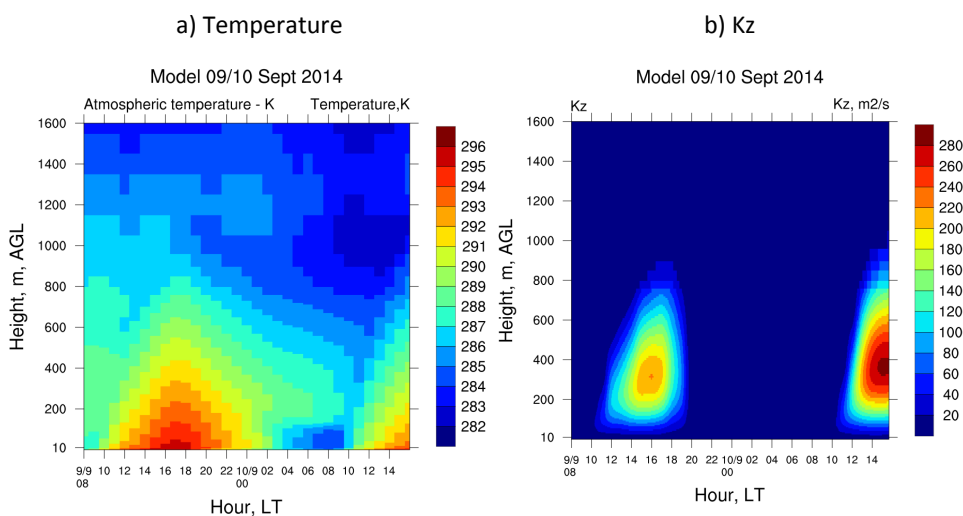
Un exemple de variation des émissions de NO et NO_2 sur les dix premiers mètres est donnée dans la figure ci dessous. Les émissions liées au transport (prépondérantes pour les NO_x) sont émises sur les 5 premiers mètres tandis que les émissions liées aux autres secteurs sont émises sur les 50 premiers mètres.

FIGURE 4.3 – Emissions de NO_2 et de l'éthanol dans PACT 1D

4.3.1.5 Paramètres physiques

Les paramètres physiques pris en entrées de PACT 1D sont : la température (K), la pression (Pa), l'humidité relative (%) et le coefficient de diffusion verticale K_z (m^2/s). Les profils de l'ensemble de ces paramètres sont mis en entrées du modèle pour chaque niveau et chaque heure de la simulation PACT 1D. Entre 15 m et 2050 m, les profils de ces paramètres sont obtenus à partir de la simulation WRF mentionnée au chapitre 3. Entre 0 m et 15 m, les valeurs de température, pression et humidité relative sont interpolées jusqu'à la surface avec les mesures météorologiques de la station Montsouris. Les coefficients de diffusion sont interpolés de façon à être nuls à la surface.

Les profils de température et de coefficient de diffusion en entrées de PACT 1D sont présentés sur la figure ci dessous.

FIGURE 4.4 – Profils de température et de K_z en entrées dans PACT 1D

4.3.2 Résultats

Nous présentons les résultats de deux simulations PACT 1D réalisées avec les entrées présentées précédemment. Les deux simulations sont réalisées avec les processus de chimie et de transport vertical. L'une des simulations est réalisée en imposant la concentration d'ozone au dessus de la couche limite atmosphérique par celle observée par le LIDAR ozone. L'autre est réalisée sans contrainte au dessus de la couche limite. La comparaison de ces deux simulations permettra de quantifier l'impact d'une couche résiduelle pauvre en ozone, observée la nuit du 09-10 Septembre par le LIDAR ozone, sur la variabilité de l'ozone en surface. Les variations temporelles de NO_x et de O_3 sont aussi comparées aux observations de AIRPARIF à la surface et à la Tour Eiffel afin de mieux comprendre les processus de production de l'ozone en surface pendant la campagne Végilot.

4.3.2.1 Variation temporelle de l'ozone

La variation temporelle d'ozone sur les deux premiers kilomètres de l'atmosphère est présentée Fig.4.5. La couche limite atmosphérique observée par les LIDARs est représentée par la courbe noire. Dans un premier temps, nous avons simulé le profil d'ozone avec PACT 1D sans contrainte au dessus de la couche limite (Fig.4.5.a). En l'absence de contrainte, on constate que PACT 1D ne simule pas correctement la couche résiduelle d'ozone observée par le LIDAR (Fig.4.5.c). Celle-ci est beaucoup plus riche en ozone que dans la réalité et ceci s'explique par l'absence d'advection dans PACT 1D. La couche résiduelle initiale est riche en ozone et impose donc une couche d'ozone en altitude riche en ozone sur l'ensemble de la simulation. La couche résiduelle nocturne pauvre en ozone du 09 au 10 Septembre 2014 est mal reproduite dans la simulation sans contrainte d'ozone. Celle-ci contient en moyenne deux fois plus d'ozone que dans la réalité vers 400 m d'altitude entre 04:00 et 10:00 du matin le 10 Septembre. L'ozone contenu dans les couches limites du 09 et 10 Septembre est également plus élevé de 10 ppb en moyenne par rapport aux observations LIDAR.

Dans un second temps, pour comprendre l'influence de la couche résiduelle sur l'ozone en surface, nous avons simulé le profil d'ozone avec PACT 1D en imposant l'ozone au dessus de la couche limite par l'ozone observé par le LIDAR ozone (Fig.4.5.b). Les couches résiduelles sont donc ici correctement reproduites. On constate que l'évolution de l'ozone au sein de la couche limite modélisée par PACT 1D est représentative de la réalité. Seules les valeurs absolues d'ozone dans la couche limite le 09 Septembre vers 18h sont inférieures (~ 50 ppb) à celles observées par le LIDAR (~ 60 ppb). Ceci peut s'expliquer par une différence dans les concentrations de NO_x simulées par PACT 1D par rapport à la réalité. C'est ce que nous verrons plus en détails dans la sous section suivante.

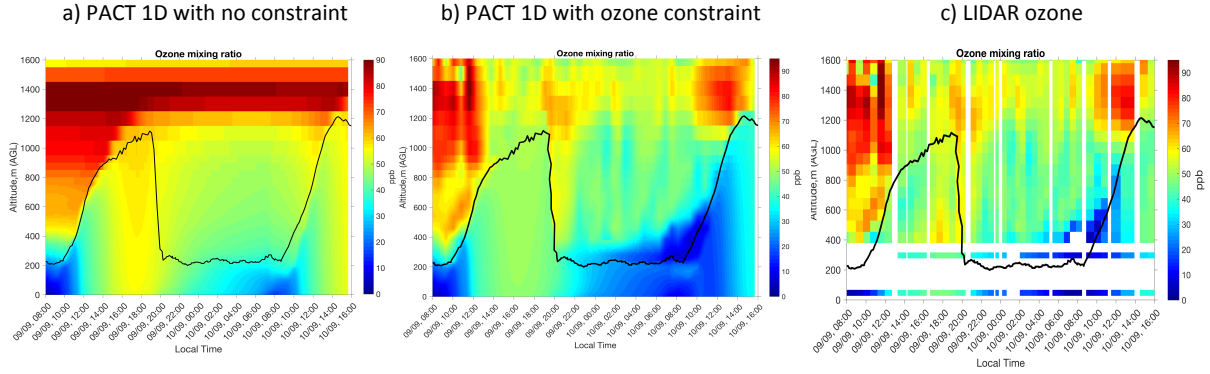


FIGURE 4.5 – Profil d’ozone simulé par PACT 1D sans contrainte au dessus de la couche limite (a), simulé par PACT 1D avec la contrainte d’ozone observé par le LIDAR au dessus de la couche limite (b), et observé par le LIDAR ozone (c) pendant les 09-10 Septembre 2014 de la campagne VEGILOT. La couche limite atmosphérique calculée au chapitre 3 à partir des LIDARS aérosol et Doppler est décrite par la courbe noire.

4.3.2.2 Variation temporelle des NO_x et des O_x

Dans cette sous-section, nous présentons les résultats de NO_2 , NO et O_x simulés par PACT 1D (bleu et rouge) et observés par AIRPARIF (vert) à la surface.

Fig.4.6.a montre l’évolution de NO_2 à la surface. Il est intéressant de remarquer que l’évolution de NO_2 est bien décrite par le modèle pour les deux simulations comparée à celle observée par AIRPARIF. Seuls les maxima sont environ 7 ppb plus élevés avec PACT 1D que ceux observés par AIRPARIF le 10 au matin vers 10:00 et les minima le 10 Septembre vers 04:00 sont également 5 ppb (simulation sans contrainte) à 10 ppb (simulation avec contrainte) plus élevés. Ceci peut s’expliquer par le fait que l’inventaire des émissions de NO_x choisi en entrée de PACT 1D et moyenné sur l’ensemble du mois de Septembre ne représente pas exactement les émissions de NO_x les 9 et 10 Septembre 2014. A l’avenir, un travail supplémentaire avec des tests de sensibilité sur les émissions sera réalisé pour représenter au mieux les concentrations de NO_2 observées dans la réalité. Les variations temporelles de NO à la surface (Fig.4.6.b) simulées par PACT 1D sont quant à elles bien reproduites par rapport à la réalité.

Les variations surfaciques de O_x sur la figure Fig.4.7 simulées par PACT 1D avec la contrainte d’ozone au dessus de la couche limite (rouge) sont plus représentatives de la réalité que celles simulées avec PACT 1D sans contrainte d’ozone au dessus de la couche limite (bleu). Seules les valeurs absolues d’ O_x entre 2:00 et 10:00 le 10 Septembre sont supérieures à celles observées par AIRPARIF (vert). Ceci s’explique par les fortes valeurs de NO_2 simulées par PACT 1D à ce moment là. La plus grande différence entre les O_x simulés par les deux simulations est vers 11h30 le 10 Sept. avec des valeurs 20 ppb plus élevées pour la simulation sans contrainte au dessus de la couche limite. Une telle différence n’est pas liée à une différence de processus chimique puisque l’on prend en compte l’ensemble $\text{NO}_2 + \text{O}_3$. A cette heure là, elle peut être liée à la réincorporation de la couche résiduelle au sein de la couche limite qui ainsi apporte de l’ozone présent en altitude et modifie la concentration en O_x . Un futur travail sur la quantification du transport vertical, dont les premiers résultats sont présentés dans la prochaine section,

sera nécessaire pour comprendre cette différence entre les deux simulations.

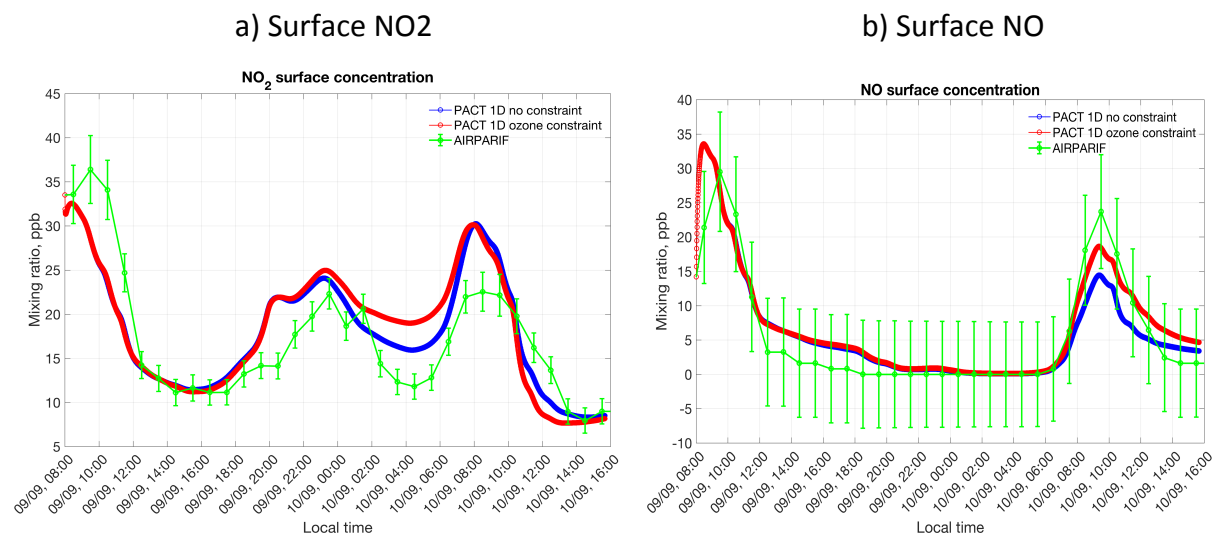


FIGURE 4.6 – Variations temporelles de NO_2 et NO simulées par PACT 1D et observées par AIRPARIF à la surface (a,b)

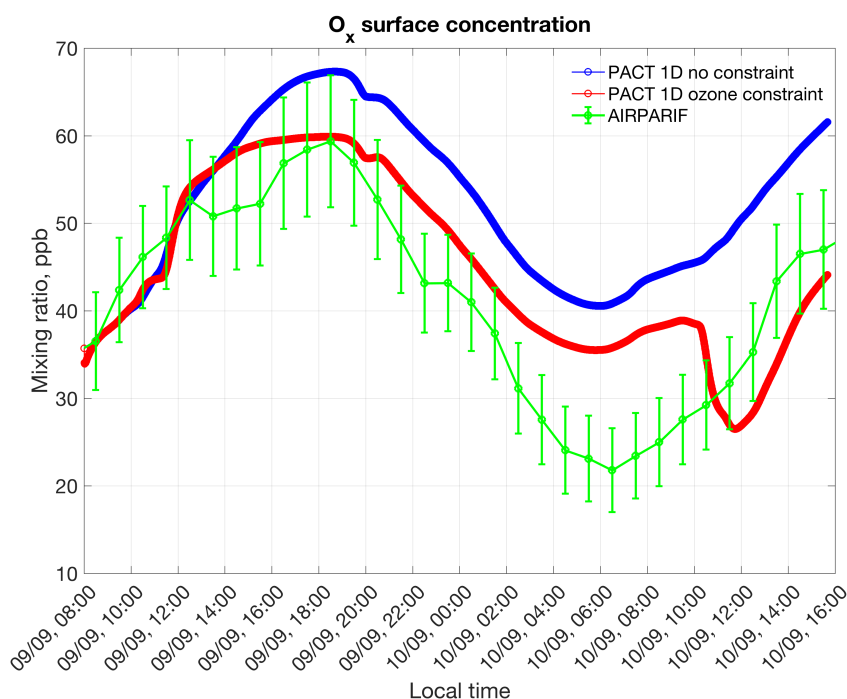


FIGURE 4.7 – Variations temporelles de O_3 simulées par PACT 1D et observées par AIRPARIF à la surface

4.3.2.3 Quantification du transport et de la chimie sur la variabilité de l'ozone en surface : premiers résultats et perspectives

Pour quantifier l'influence de la couche résiduelle sur l'ozone en surface, nous décrivons les variations temporelles de l'ozone à la surface (Fig.4.8.a) et à la Tour Eiffel (Fig.4.8.b) pour chacune de ces deux simulations et les comparons aux observations d'AIRPARIF.

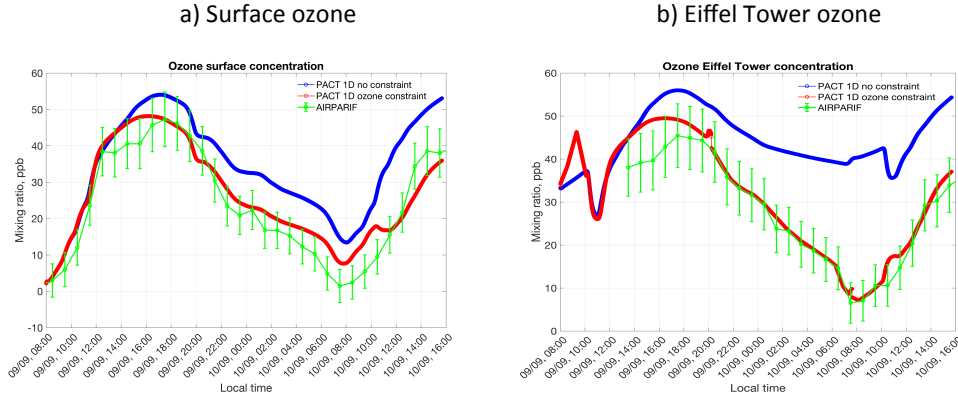


FIGURE 4.8 – Variations temporelles de l'ozone simulées par PACT 1D et observées par AIRPARIF aux stations Paris13 (a) et Tour Eiffel (b).

A la surface (Fig.4.8.a), l'ozone simulé par PACT 1D en l'absence de contrainte au dessus de la couche limite (bleu) est en moyenne ~ 10 ppb plus élevé que celui simulé par PACT 1D avec la contrainte de l'ozone (rouge) et celui observé par AIRPARIF (vert). La simulation avec la contrainte d'ozone au dessus de la couche limite est, quant à elle, représentative des observations AIRPARIF. L'écart le plus important entre les deux simulations est de plus de 20 ppb et a lieu vers 11:00 le 10 Septembre. Les pentes de l'ozone en surface entre 08:30 et 12:30 le matin du 10 Septembre varient également entre la simulation où l'on a imposé la couche résiduelle pauvre en ozone observée par le LIDAR ozone et celle où aucune contrainte n'est imposée au dessus de la couche limite. Dans le premier cas, la pente de l'ozone est de 2.1 ppb/h tandis qu'elle est de 7.7 ppb/h dans le deuxième cas. Une telle différence de pente et de concentration entre les deux simulations le 10 Sept. au matin ne peut être liée à une différence de NO_x puisque nous avons montré à la section précédente que les concentrations de NO_x en surface étaient comparables entre les deux simulations.

A la Tour Eiffel (Fig.4.8.b), on constate que la simulation avec contrainte (rouge) reproduit parfaitement la concentration d'ozone observée par AIRPARIF (vert) à la Tour Eiffel. A l'inverse, dans le cas de la simulation sans contrainte (bleu), les concentrations d'ozone sont toujours supérieures à celles observées par AIRPARIF (vert) à partir du 9 Sept. vers 14h. La nuit, la Tour Eiffel est contenue dans la couche résiduelle et est donc contrainte dans le cas de la simulation avec contrainte. Mais vers 10h, le 10 Sept. matin, la Tour Eiffel est dans la couche limite et la différence de concentration entre les simulations est à son maximum (30 ppb). L'ozone simulé par la simulation sans contrainte au dessus de la couche limite est ensuite environ 20 ppb supérieur jusque la fin de la simulation. C'est donc le 10 Sept. au matin, à la surface comme à la Tour Eiffel, que la différence entre les deux simulations est la plus grande.

A cette heure-ci, nous avons montré, lors du chapitre 3, que le mélange vertical et la réincorporation de la couche limite jouent un rôle prépondérant. Pour quantifier ce propos, nous nous intéresserons, dans un travail futur, à la variation temporelle des flux calculés à la surface pour l'ozone pour les deux simulations PACT 1D. En effet, grâce

à PACT 1D, nous avons accès à la variation temporelle du flux de transport vertical et de déposition et à la variation temporelle de la production nette chimique d’ozone. La comparaison de ces flux en surface permettra de quantifier l’impact de la chimie et du transport vertical sur la variabilité de l’ozone en surface pendant la campagne Végilot. Une différence importante des flux de transport vertical entre les deux simulations le 10 Sept. au matin permettra notamment de conclure que le mélange vertical et la réincorporation de la couche résiduelle jouent un rôle important le matin et expliquent la différence de pente et de concentration de l’ozone en surface entre les deux simulations.

Il sera également intéressant de comparer les flux surfaciques entre le 9 et 10 Sept. matin pour justifier une production plus importante d’ozone en surface le 9 Sept. matin. On s’attend à un flux de transport vertical plus positif le 9 Sept. matin en raison de la présence d’une couche résiduelle qui est plus riche en ozone que celle du 10 Septembre et qui en s’incorporant dans la couche limite augmente donc plus rapidement la production d’ozone.

4.3.3 Conclusions

Deux simulations PACT 1D avec les mêmes entrées et les mêmes mécanismes sont réalisées pour quantifier l’influence du transport et de la chimie sur la variabilité en surface de l’ozone. L’une des simulations est réalisée sans contrainte d’ozone au dessus de la couche limite tandis que l’autre est réalisée en imposant la concentration d’ozone au dessus de la couche limite par celle mesurée par le LIDAR. Pour la deuxième simulation, l’ozone dans la couche résiduelle est parfaitement reproduit tandis que pour la première simulation, l’ozone en altitude est imposé, en l’absence d’advection, par la couche résiduelle initiale très riche en ozone : la couche résiduelle faible en ozone le 10 Sept. est donc mal reproduite.

Les deux simulations réalisées avec PACT 1D reproduisent la variabilité temporelle des NO_x à la surface lorsqu’on les compare aux observations de AIRPARIF. En revanche, la variabilité temporelle des O_x et de l’ozone ne sont représentatives de la réalité que lorsqu’elles sont réalisées avec la simulation pour laquelle on a imposé la concentration d’ozone observée par le LIDAR au dessus de la couche limite. En effet, les concentrations simulées par la simulation sans contrainte au dessus de la couche limite sont généralement supérieures à celles simulées par l’autre simulation, et plus particulièrement le 10 Sept. matin. La pente de l’ozone surfacique le 10 Septembre au matin entre 8:30 et 12:30 est ~ 4 fois plus basse dans la simulation avec la contrainte en ozone au dessus de la couche limite qu’en l’absence de contrainte.

Afin d’expliquer cette différence entre les deux simulations le 10 Sept. matin, un travail futur sur les flux de transport vertical et de chimie pour l’ozone en surface sera réalisé. Il permettra de quantifier le rôle joué respectivement par le mélange vertical et la chimie sur la production de l’ozone en surface lors de la campagne VEGILOT. Il permettra également de mieux comprendre l’impact du transport et de la réincorporation de la couche résiduelle sur la variabilité de l’ozone en surface le matin lorsque la couche limite se développe.

Conclusions et perspectives

Cette thèse portait sur l'élucidation de la variabilité de l'ozone en surface et de son gradient vertical dans la partie basse de la troposphère en milieu urbain. Des mesures approfondies à partir d'une étude statistique et d'une campagne instrumentale ont été utilisées pour répondre à cet enjeu.

Tout d'abord, nous avons étudié les variations saisonnières de l'ozone sur les trois premiers kilomètres de l'atmosphère grâce à une analyse statistique de quatre années de mesures LIDAR (2011-2014). Au total, 230 profils d'ozone ont été obtenus à partir du LIDAR ozone de la plateforme d'observation instrumentale QUALAIR localisée dans le centre de Paris. La comparaison avec les mesures in-situ d'AIRPARIF à la Tour Eiffel a montré que les mesures du LIDAR ozone moyennées sur les 500 premiers mètres sont représentatives de la variabilité de l'ozone proche de la surface. Ensuite, nous avons montré, à l'aide des colonnes troposphériques de NO_2 calculées par le SAOZ, que la titration de l'ozone est responsable du gradient positif d'ozone dans la couche limite l'hiver. L'été, c'est le mélange vertical, intense à cette saison, qui explique le gradient quasi nul d'ozone au sein de la couche limite. Enfin, nous avons calculé les colonnes intégrées d'ozone sur les trois premiers kilomètres à partir des profils du LIDAR ozone et qui peuvent être comparées aux mesures satellites. Le rapport entre la concentration moyenne d'ozone sur les trois premiers kilomètres, obtenue en divisant la colonne intégrée par trois kilomètres, et la concentration moyenne d'ozone dans la couche de surface urbaine (0-300 m) est toujours inférieur à 1 quelle que soit la saison. Ce résultat renforce le fait que les mesures d'ozone par satellites ne sont pas représentatives de la variabilité de l'ozone en surface. Dans une future étude, il sera intéressant de poursuivre le travail sur les mesures de colonnes intégrées d'ozone obtenues à partir du LIDAR et sur les mesures satellites pour des jours de mesures en commun. Il pourra s'agir de traiter les données satellites (IASI + GOME 2) entre 2011 et 2014 afin de faire une étude comparative plus systématique, soit de manière générale, soit pour un cas de pollution à l'ozone.

Si l'analyse statistique a permis d'estimer les mécanismes qui gouvernent la variation saisonnière de l'ozone dans la partie basse de la troposphère, elle ne permet pas d'établir de manière précise l'influence du transport sur le profil vertical de l'ozone. Pour répondre à cette problématique, nous avons analysé les résultats d'une campagne instrumentale (VEGILOT) organisée à Paris en Septembre 2014. Grâce à des mesures en continu d'ozone,

de champs de vent et de turbulence au sein de la couche limite atmosphérique, nous avons montré que la présence d'une couche résiduelle faible en ozone, le 10 Sept. 2014 à Paris, peut diminuer de moitié l'augmentation de l'ozone en surface le matin, par rapport au jour précédent. Pour vérifier la validité de ce résultat à l'échelle régionale, nous avons utilisé le modèle lagrangien de dispersion de particules, FLEXPART-WRF, afin d'évaluer l'impact du transport de cette couche résiduelle faible en ozone sur les régions au sud-ouest de Paris. Les résultats ont montré que l'ozone mesuré par les stations de surface impactées par le transport de cette couche résiduelle faible en ozone est plus faible qu'aux stations impactées par le transport d'une couche résiduelle plus riche en ozone. Il en résulte que le transport horizontal régional la nuit et le transport vertical avec la réincorporation de la couche résiduelle à l'échelle locale le matin sont des paramètres importants pour expliquer la variabilité de l'ozone en surface le jour suivant. Il est donc crucial que les modèles de qualité de l'air prennent en compte l'influence du transport de l'ozone la nuit par les jets nocturnes pour mieux prévoir la pollution à l'ozone les jours suivants à l'échelle régionale.

Au cours de l'étude précédente, les contributions respectives de la chimie et du transport vertical pour expliquer la formation de l'ozone, la journée, en milieu urbain, n'ont pu être quantifiées. Pour répondre à cette problématique, nous avons décidé de développer, au cours de ce travail de thèse, un modèle de chimie transport à une dimension (PACT 1D). Deux simulations avec les mêmes entrées et les mêmes mécanismes de chimie et de transport ont été appliquées au cas d'étude de la campagne VEGILOT. L'une des simulations est réalisée sans contrainte d'ozone au dessus de la couche limite : la couche résiduelle est mal reproduite par le modèle et plus riche en ozone le 10 Septembre 2014 que dans la réalité ; l'autre est réalisée avec la contrainte d'ozone observée par le LIDAR ozone au dessus de la couche limite : la couche résiduelle du 10 Sept. faible en ozone est correctement reproduite. La comparaison entre les deux simulations a montré que l'ozone en surface est plus faible et augmente ~ 4 fois moins vite le 10 Septembre matin avec la deuxième simulation. Une étude future sur la comparaison des flux de chimie et de transport d'ozone à la surface permettra de quantifier les rôles respectifs de la chimie et du mélange vertical sur la variabilité de l'ozone en surface les 9 et 10 Septembre 2014.

Les premiers résultats obtenus avec PACT 1D ont été décrits dans cette thèse et ont permis de mieux comprendre les processus responsables de l'évolution verticale de l'ozone à Paris. A l'avenir, il serait judicieux de mieux contraindre les concentrations de NO_2 dans le modèle PACT 1D soit en réalisant des tests de sensibilité sur les émissions de NO_x soit en exploitant les mesures de colonnes troposphériques de NO_2 mesurées par le SAOZ pour valider les profils verticaux de NO_2 simulés par PACT 1D. Une meilleure contrainte des NO_2 permettrait ainsi de mieux représenter les gradients de NO_2 et de O_3 .

Dans cette étude, nous avons aussi montré que le mélange vertical est prédominant la journée au sein de la couche limite. Dans cette thèse, nous n'avons pu estimer les coefficients de diffusivité K_z autrement que par le modèle dynamique WRF. A l'avenir, il serait intéressant de continuer à déployer des instruments pour mesurer la turbulence comme le LIDAR Doppler ou le radar Curie de la station QUALAIR. Ces mesures de

turbulence et d'énergie cinétique permettraient de paramétrer le mélange vertical de manière plus fine à partir d'observations et non d'un modèle. Des estimations plus précises de coefficients de diffusion dans la couche limite urbaine seraient une grande avancée quand on sait que l'îlot de chaleur urbain modifie la turbulence atmosphérique et représente une difficulté supplémentaire pour paramétrer la dispersion atmosphérique des polluants dans les modèles de qualité de l'air actuels.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons enfin montré qu'il est important de mesurer et d'étudier le profil vertical de l'ozone sur les premiers kilomètres au dessus de la surface pour quantifier la contribution de la chimie et du transport. A l'avenir, il faut continuer à organiser des campagnes de mesures de champs d'ozone à trois dimensions et de dynamique atmosphérique en altitude, en particulier pour mieux comprendre l'influence des jets nocturnes sur l'évolution de l'ozone en milieu urbain. Cela poserait la question du déploiement d'un réseau d'observation des profils de vent et d'ozone dans la basse troposphère et de leur assimilation pour améliorer les modèles de prévision de la qualité de l'air.

Bibliographie

- Ancellet, G., Ravetta, F., 1998. Compact airborne lidar for tropospheric ozone : description and field measurements. *Appl. Opt.* 37 (24), 5509–5521.
URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-37-24-5509>
- Ancellet, G., Ravetta, F., 2003. On the usefulness of an airborne lidar for O₃ layer analysis in the free troposphere and the planetary boundary layer. *J. Environ. Monit.* 5, 47–56.
URL <http://dx.doi.org/10.1039/B205727A>
- Ancellet, G., Ravetta, F., 2005. Analysis and validation of ozone variability observed by lidar during the ESCOMPTE-2001 campaign. *Atmospheric Research* 74 (1), 435–459.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.10.003>
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34 (12), 2063–2101.
URL [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Baas, P., Bosveld, F., Klein Baltink, H., Holtslag, A., 2009. A climatology of nocturnal low-level jets at Cabauw. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 48 (8), 1627–1642.
URL <https://doi.org/10.1175/2009JAMC1965.1>
- Banta, R., Newsom, R., Lundquist, J., Pichugina, Y., Coulter, R., Mahrt, L., 2002. Nocturnal low-level jet characteristics over Kansas during CASES-99. *Boundary-Layer Meteorology* 105 (2), 221–252.
URL <https://doi.org/10.1023/A:1019992330866>
- Banta, R. M., Mahrt, L., Vickers, D., Sun, J., Balsley, B. B., Pichugina, Y. L., Williams, E. J., 2007. The very stable boundary layer on nights with weak low-level jets. *Journal of the Atmospheric Sciences* 64 (9), 3068–3090.
URL <https://doi.org/10.1175/JAS4002.1>
- Banta, R. M., Pichugina, Y. L., Brewer, W. A., 2006. Turbulent velocity-variance profiles in the stable boundary layer generated by a nocturnal low-level jet. *Journal of the Atmospheric Sciences* 63 (11), 2700–2719.
URL <https://doi.org/10.1175/JAS3776.1>
- Banta, R. M., Pichugina, Y. L., Newsom, R. K., 2003. Relationship between low-level jet properties and turbulence kinetic energy in the nocturnal stable boundary layer.

- Journal of the Atmospheric Sciences 60 (20), 2549–2555.
URL [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(2003\)060<2549:RBLJPA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(2003)060<2549:RBLJPA>2.0.CO;2)
- Banta, R. M., Senff, C. J., Alvarez, R. J., Langford, A. O., Parrish, D. D., Trainer, M. K., Darby, L. S., Hardesty, R. M., Lambeth, B., Neuman, J. A., et al., 2011. Dependence of daily peak O₃ concentrations near Houston, Texas on environmental factors : Wind speed, temperature, and boundary-layer depth. *Atmospheric Environment* 45 (1), 162–173.
URL <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.030>
- Banta, R. M., Senff, C. J., White, A. B., Trainer, M., McNider, R. T., Valente, R. J., Mayor, S. D., Alvarez, R. J., Hardesty, R. M., Parrish, D., Fehsenfeld, F. C., 1998. Daytime buildup and nighttime transport of urban ozone in the boundary layer during a stagnation episode. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 103 (D17), 22519–22544.
URL <http://dx.doi.org/10.1029/98JD01020>
- Barlow, J. F., 2014. Progress in observing and modelling the urban boundary layer. *Urban Climate* 10, 216–240.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212095514000558>
- Beekmann, M., Ancellet, G., Blonsky, S., De Muer, D., Ebel, A., Elbern, H., Hendricks, J., Kowol, J., Mancier, C., Sladkovic, R., et al., 1997. Regional and global tropopause fold occurrence and related ozone flux across the tropopause. *Journal of Atmospheric Chemistry* 28 (1), 29–44.
- Beekmann, M., Vautard, R., 2010. A modelling study of photochemical regimes over Europe : robustness and variability. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (20), 10067.
URL <https://www.atmos-chem-phys.net/10/10067/2010/>
- Bell, M. L., Peng, R. D., Dominici, F., 2006. The exposure-response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations. *Environmental health perspectives*, 532–536.
URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1440776/>
- Berntsen, T. K., Myhre, G., Stordal, F., Isaksen, I. S., 2000. Time evolution of tropospheric ozone and its radiative forcing. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 105 (D7), 8915–8930.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/1999JD901139/full>
- Brioude, J., Arnold, D., Stohl, A., Cassiani, M., Morton, D., Seibert, P., Angevine, W., Evan, S., Dingwell, A., Fast, J. D., et al., 2013. The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART-WRF version 3.1. *Geoscientific Model Development* 6 (6), 1889–1904.
URL <https://www.geosci-model-dev.net/6/1889/2013/>

- Chameides, W., Walker, J. C., 1973. A photochemical theory of tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research* 78 (36), 8751–8760.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/JC078i036p08751/full>
- Chen, F., Dudhia, J., 2001. Coupling an advanced land surface–hydrology model with the Penn State–NCAR MM5 modeling system. Part I : Model implementation and sensitivity. *Monthly Weather Review* 129 (4), 569–585.
URL [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(2001\)129<0569:CAALSH>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(2001)129<0569:CAALSH>2.0.CO;2)
- Constantin, D.-E., Merlaud, A., Van Roozendael, M., Voiculescu, M., Fayt, C., Hendrick, F., Pinardi, G., Georgescu, L., 2013. Measurements of tropospheric NO₂ in Romania using a zenith-sky mobile DOAS system and comparisons with satellite observations. *Sensors* 13 (3), 3922–3940.
URL <http://www.mdpi.com/1424-8220/13/3/3922>
- Cooper, O., Parrish, D., Stohl, A., Trainer, M., Nédélec, P., Thouret, V., Cammas, J.-P., Oltmans, S., Johnson, B., Tarasick, D., et al., 2010. Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America. *Nature* 463 (7279), 344–348.
URL <http://www.nature.com/nature/journal/v463/n7279/full/nature08708.html>
- Cooper, O. R., Parrish, D., Ziemke, J., Balashov, N., Cupeiro, M., Galbally, I., Gilge, S., Horowitz, L., Jensen, N., Lamarque, J.-F., et al., 2014. Global distribution and trends of tropospheric ozone : An observation-based review. *Elementa : Science of the Anthropocene* 2 (1), 000029.
URL <https://www.elementalscience.org/articles/29>
- Corsmeier, U., Kalthoff, N., Kolle, O., Kotzian, M., Fiedler, F., 1997. Ozone concentration jump in the stable nocturnal boundary layer during a LLJ-event. *Atmospheric Environment* 31 (13), 1977–1989.
URL [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00358-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00358-5)
- Crutzen, P. J., 1974. Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air. *Tellus* 26 (1-2), 47–57.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.2153-3490.1974.tb01951.x/full>
- Cuesta, J., Eremenko, M., Liu, X., Dufour, G., Cai, Z., Höpfner, M., von Clarmann, T., Sellitto, P., Foret, G., Gaubert, B., Beekmann, M., Orphal, J., Chance, K., Spurr, R., Flaud, J.-M., 2013. Satellite observation of lowermost tropospheric ozone by multispectral synergism of IASI thermal infrared and GOME-2 ultraviolet measurements over Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (19), 9675–9693.
URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/9675/2013/>
- Daum, P. H., Kleinman, L. I., Springston, S. R., Nunnermacker, L., Lee, Y.-N., Weinstein-Lloyd, J., Zheng, J., Berkowitz, C. M., 2004. Origin and properties of plumes of high

- ozone observed during the Texas 2000 Air Quality Study (TexAQS 2000). *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 109 (D17).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2003JD004311/full>
- Daum, P. H., Kleinman, L. I., Springston, S. R., Nunnermacker, L. J., Lee, Y.-N., Weinstein-Lloyd, J., Zheng, J., Berkowitz, C. M., 2003. A comparative study of O₃ formation in the Houston urban and industrial plumes during the 2000 Texas Air Quality Study. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 108 (D23), n/a–n/a, 4715.
URL <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD003552>
- Dentener, F., Stevenson, D., Cofala, J., Mechler, R., Amann, M., Bergamaschi, P., Raes, F., Derwent, R., 2005. The impact of air pollutant and methane emission controls on tropospheric ozone and radiative forcing : CTM calculations for the period 1990-2030. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (7), 1731–1755.
URL <http://www.atmos-chem-phys.net/5/1731/2005/acp-5-1731-2005.html>
- Dieudonné, E., 2012. Multi-instrumental analysis of the influence of boundary layer depth variability on the vertical distribution of nitrogen oxides in Paris region. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France, in French.
- Dieudonné, E., Ravetta, F., Pelon, J., Goutail, F., Pommereau, J.-P., 2013. Linking NO₂ surface concentration and integrated content in the urban developed atmospheric boundary layer. *Geophysical Research Letters* 40 (6), 1247–1251.
URL <http://dx.doi.org/10.1002/grl.50242>
- Dirksen, R. J., Boersma, K. F., Eskes, H. J., Ionov, D. V., Bucsela, E. J., Levelt, P. F., Kelder, H. M., 2011. Evaluation of stratospheric NO₂ retrieved from the Ozone Monitoring Instrument : Intercomparison, diurnal cycle, and trending. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 116 (D8).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2010JD014943/full>
- Dudhia, J., 1989. Numerical study of convection observed during the winter monsoon experiment using a mesoscale two-dimensional model. *Journal of the Atmospheric Sciences* 46 (20), 3077–3107.
URL [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1989\)046<3077:NS0C0D>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1989)046<3077:NS0C0D>2.0.CO;2)
- Ebel, A., Friedrich, R., Rodhe, H., 1993. Tropospheric Modelling and Emission Estimation : Generation of European Emission Data for Episodes (GENEMIS) Project. EUROTRAC Annual report.
- Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., et al., 2010. Description and evaluation of the model for ozone and related chemical tracers, version 4 (MOZART-4). Geoscientific Model Development.
- URL <https://doi.org/10.5194/gmd-3-43-2010>

- EPA, U. S., 2013. Final report : Integrated science assessment of ozone and related photochemical oxidants. Tech. Rep. EPA/600/R-10/076F, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
URL <https://cfpub.epa.gov/ncea/isa/recordisplay.cfm?deid=247492>
- Fast, J. D., Easter, R. C., 2006. A Lagrangian particle dispersion model compatible with WRF. In : 7th Annual WRF User's Workshop. Citeseer, pp. 19–22.
URL <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.460.2420&rep=rep1&type=pdf>
- Fiscus, E. L., Booker, F. L., Burkey, K. O., 2005. Crop responses to ozone : uptake, modes of action, carbon assimilation and partitioning. *Plant, Cell & Environment* 28 (8), 997–1011.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-3040.2005.01349.x/full>
- Flamant, C., Pelon, J., Flamant, P. H., Durand, P., 1997. Lidar determination of the entrainment zone thickness at the top of the unstable marine atmospheric boundary layer. *Boundary-Layer Meteorology* 83 (2), 247–284.
URL <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1000258318944>
- Gaudel, A., Cooper, O., Ancellet, G., Barret, B., Boynard, A., Burrows, J., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Cuesta, J., Cuevas, E., et al., 2018. Tropospheric ozone assessment report : Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elem Sci Anth* 6 (1).
URL <http://doi.org/10.1525/elementa.291>
- Gettelman, A., Holton, J. R., Rosenlof, K. H., 1997. Mass fluxes of O₃, CH₄, N₂O and CF₂Cl₂ in the lower stratosphere calculated from observational data. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 102 (D15), 19149–19159.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/97JD01014/full>
- Geyer, A., Stutz, J., 2004. Vertical profiles of NO₃, N₂O₅, O₃, and NO_x in the nocturnal boundary layer : 2. Model studies on the altitude dependence of composition and chemistry. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 109 (D12).
URL <https://doi.org/10.1029/2003JD004211>
- Goliff, W. S., Stockwell, W. R., Lawson, C. V., 2013. The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2. *Atmospheric Environment* 68, 174–185.
URL <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.038>
- Gryparis, A., Forsberg, B., Katsouyanni, K., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Samoli, E., Medina, S., Anderson, H. R., Niciu, E. M., et al., 2004. Acute effects of ozone on mortality from the "air pollution and health : a European approach" project. *American journal of respiratory and critical care medicine* 170 (10), 1080–1087.
URL <http://www.atsjournals.org/doi/abs/10.1164/rccm.200403-3330C>

- Haagen-Smit, A. J., 1952. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Industrial & Engineering Chemistry* 44 (6), 1342–1346.
URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50510a045>
- Hanna, S., 1984. Applications in air pollution modeling. In : *Atmospheric turbulence and air pollution modelling*. Springer, pp. 275–310.
- Hauglustaine, D., Brasseur, G. P., 2001. Evolution of tropospheric ozone under anthropogenic activities and associated radiative forcing of climate. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 106 (D23), 32337–32360.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2001JD900175/full>
- Hey, J. V., Coupland, J., Foo, M. H., Richards, J., Sandford, A., Oct 2011. Determination of overlap in lidar systems. *Appl. Opt.* 50 (30), 5791–5797.
URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-50-30-5791>
- Hong, S.-Y., Dudhia, J., Chen, S.-H., 2004. A revised approach to ice microphysical processes for the bulk parameterization of clouds and precipitation. *Monthly Weather Review* 132 (1), 103–120.
URL [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(2004\)132<0103:ARATIM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(2004)132<0103:ARATIM>2.0.CO;2)
- Hong, S.-Y., Noh, Y., Dudhia, J., 2006. A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Monthly Weather Review* 134 (9), 2318–2341.
URL <https://doi.org/10.1175/MWR3199.1>
- Hu, X.-M., Klein, P. M., Xue, M., Zhang, F., Doughty, D. C., Forkel, R., Joseph, E., Fuentes, J. D., 2013. Impact of the vertical mixing induced by low-level jets on boundary layer ozone concentration. *Atmospheric Environment* 70, 123–130.
URL <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.12.046>
- IPCC, Stocker, T., Qin, D., Plattner, G., Tignor, M., Allen, S., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, B., Midgley, B., 2013. IPCC, 2013 : climate change 2013 : the physical science basis. contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Tech. rep., IPCC.
- Isaksen, I. S., Hov, Ø., 1987. Calculation of trends in the tropospheric concentration of O₃, OH, CO, CH₄ and NO_x. *Tellus B* 39 (3), 271–285.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.1987.tb00099.x/abstract>
- Janjić, Z. I., 1994. The step-mountain eta coordinate model : Further developments of the convection, viscous sublayer, and turbulence closure schemes. *Monthly Weather Review* 122 (5), 927–945.
URL [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1994\)122<0927:TSMECM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1994)122<0927:TSMECM>2.0.CO;2)
- Jeffries, H. E., Crouse, R., 1990. Scientific and technical issues related to the application of incremental reactivity. University of North Carolina, Department of Environmental Sciences.

- Jiang, X., Wiedinmyer, C., Chen, F., Yang, Z.-L., Lo, J. C.-F., 2008. Predicted impacts of climate and land use change on surface ozone in the Houston, Texas, area. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 113 (D20).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2008JD009820/full>
- Jiménez, P. A., Dudhia, J., González-Rouco, J. F., Navarro, J., Montávez, J. P., García-Bustamante, E., 2012. A revised scheme for the WRF surface layer formulation. *Monthly weather review* 140 (3), 898–918.
URL <https://doi.org/10.1175/MWR-D-11-00056.1>
- Kalabokas, P., Papayannis, A., Tsaknakis, G., Ziomas, I., 2012. A study on the atmospheric concentrations of primary and secondary air pollutants in the Athens basin performed by DOAS and DIAL measuring techniques. *Science of The Total Environment* 414, 556–563.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711012897>
- Kim, Y., Sartelet, K., Raut, J.-C., Chazette, P., 2013. Evaluation of the Weather Research and Forecast/urban model over Greater Paris. *Boundary-Layer Meteorology* 149 (1), 105–132.
URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s10546-013-9838-6>
- Kim, Y., Sartelet, K., Raut, J.-C., Chazette, P., 2015. Influence of an urban canopy model and PBL schemes on vertical mixing for air quality modeling over Greater Paris. *Atmospheric Environment* 107, 289–306.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015001302>
- Klein, A., Ancellet, G., Ravetta, F., Thomas, J. L., Pazmino, A., 2017. Characterizing the seasonal cycle and vertical structure of ozone in Paris, France using four years of ground based LIDAR measurements in the lowermost troposphere. *Atmospheric Environment* 167 (Supplement C), 603 – 615.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017305186>
- Klein, P. M., Hu, X.-M., Xue, M., 2014. Impacts of mixing processes in nocturnal atmospheric boundary layer on urban ozone concentrations. *Boundary-layer meteorology* 150 (1), 107–130.
URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s10546-013-9864-4>
- Krupa, S. V., Manning, W. J., 1988. Atmospheric ozone : formation and effects on vegetation. *Environmental Pollution* 50 (1-2), 101–137.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026974918890187X>
- Kuang, S., Newchurch, M., Burris, J., Wang, L., Buckley, P. I., Johnson, S., Knupp, K., Huang, G., Phillips, D., Cantrell, W., 2011. Nocturnal ozone enhancement in the lower troposphere observed by lidar. *Atmospheric Environment* 45 (33), 6078–6084.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.038>

- Kumer, V.-M., Reuder, J., Furevik, B. R., 2014. A comparison of lidar and radiosonde wind measurements. *Energy Procedia* 53, 214–220.
URL <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.230>
- Kusaka, H., Kimura, F., 2004. Coupling a single-layer urban canopy model with a simple atmospheric model : Impact on urban heat island simulation for an idealized case. *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II* 82 (1), 67–80.
URL <http://doi.org/10.2151/jmsj.82.67>
- Lambert, J., Granville, J., Van Roozendaal, M., Müller, J., Goutail, F., Pommereau, J., Sarkissian, A., Johnston, P., Russell III, J., 2000. Global behavior of atmospheric NO₂ as derived from the integrated use of satellite, ground-based network and balloon observations. In : *Atmospheric Ozone, XIX Quadrennial Ozone Symposium*, Sapporo, Hokkaido, Japan. pp. 3–8.
- Lambert, J., Granville, J., Van Roozendaal, M., Sarkissian, A., Goutail, F., Müller, J., Pommereau, J., Russell III, J., 1999. A climatology of NO₂ profile for improved air mass factors for ground-based vertical column measurements. In : *Proceedings of the 5th European Symposium Strat. Ozone*, Saint Jean de Luz. p. 703.
- Langford, A., Senff, C., Alvarez, R., Banta, R., Hardesty, R., Parrish, D., Ryerson, T., 2011. Comparison between the TOPAZ Airborne Ozone Lidar and In Situ Measurements during TexAQS 2006. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 28 (10), 1243–1257.
URL <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-10-05043.1>
- Langford, A., Tucker, S., Senff, C., Banta, R., Brewer, W., Alvarez, R., Hardesty, R., Lerner, B., Williams, E., 2010. Convective venting and surface ozone in Houston during TexAQS 2006. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 115 (D16).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2009JD013301/full>
- Lee, S.-M., Fernando, H. J., Princevac, M., Zajic, D., Sinesi, M., McCulley, J. L., Anderson, J., 2003. Transport and diffusion of ozone in the nocturnal and morning planetary boundary layer of the Phoenix valley. *Environmental Fluid Mechanics* 3 (4), 331–362.
URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1023680216173>
- Liu, S., Trainer, M., Fehsenfeld, F., Parrish, D., Williams, E., Fahey, D. W., Hübler, G., Murphy, P. C., 1987. Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 92 (D4), 4191–4207.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/JD092iD04p04191/full>
- Madronich, S., 1993a. The atmosphere and UV-B radiation at ground level. In : *Environmental UV photobiology*. Springer, pp. 1–39.
URL https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-2406-3_1

- Madronich, S., 1993b. UV radiation in the natural and perturbed atmosphere. Lewis Publisher, Boca Raton.
- Mayer, H., 1999. Air pollution in cities. *Atmospheric Environment* 33 (24), 4029–4037.
URL [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00144-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00144-2)
- McGee, T. J., Twigg, L., Hoegy, W., Burris, J. F., Heaps, W. S., Sumnicht, G., Hostetler, C. A., 2005. Arotal : results from two arctic campaigns. In : *Fourth International Asia-Pacific Environmental Remote Sensing Symposium 2004 : Remote Sensing of the Atmosphere, Ocean, Environment, and Space*. International Society for Optics and Photonics, pp. 121–129.
URL <http://dx.doi.org/10.1117/12.578959>
- Menut, L., Flamant, C., Pelon, J., Flamant, P. H., 1999. Urban boundary-layer height determination from lidar measurements over the Paris area. *Applied Optics* 38 (6), 945–954.
URL <https://doi.org/10.1364/AO.38.000945>
- Menut, L., Vautard, R., Flamant, C., Abonne, C., Beekmann, M., Chazette, P., Flamant, P., Gombert, D., Guédalia, D., Kley, D., Lefebvre, M., Lossec, B., Martin, D., Mégie, G., Perros, P., Sicard, M., Toupance, G., 2000. Measurements and modelling of atmospheric pollution over the Paris area : an overview of the ESQUIF Project. *Ann. Geophys.* 18, 1467–1481.
- Mlawer, E. J., Taubman, S. J., Brown, P. D., Iacono, M. J., Clough, S. A., 1997. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres : RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 102 (D14), 16663–16682.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/97JD00237/full>
- Monks, P., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., et al., 2009. Atmospheric composition change—global and regional air quality. *Atmospheric Environment* 43 (33), 5268–5350.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009007109>
- Monks, P. S., 2005. Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chemical Society Reviews* 34 (5), 376–395.
URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2005/cs/b307982c>
- Monks, P. S., Archibald, A., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G., et al., 2015. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (15), 8889–8973.
URL <http://www.atmos-chem-phys.net/15/8889/2015/acp-15-8889-2015.html>
- Morris, G. A., Ford, B., Rappenglück, B., Thompson, A. M., Mefferd, A., Ngan, F., Lefer, B., 2010a. An evaluation of the interaction of morning residual layer and afternoon

- mixed layer ozone in Houston using ozonesonde data. *Atmospheric Environment* 44 (33), 4024–4034.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.057>
- Morris, G. A., Ford, B., Rappenglück, B., Thompson, A. M., Mefferd, A., Ngan, F., Lefer, B., 2010b. An evaluation of the interaction of morning residual layer and afternoon mixed layer ozone in Houston using ozonesonde data. *Atmospheric Environment* 44 (33), 4024 – 4034.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009005032>
- Neu, U., Künzle, T., Wanner, H., May 1994. On the relation between ozone storage in the residual layer and daily variation in near-surface ozone concentration — a case study. *Boundary-Layer Meteorology* 69 (3), 221–247.
URL <https://doi.org/10.1007/BF00708857>
- Newell, R. E., Thouret, V., Cho, J. Y. N., Stoller, P., Marengo, A., Smit, H. G., 03 1999. Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere. *Nature* 398, 316 EP –.
URL <http://dx.doi.org/10.1038/18642>
- Oltmans, S., Lefohn, A., Harris, J., Galbally, I., Scheel, H., Bodeker, G., Brunke, E., Claude, H., Tarasick, D., Johnson, B., et al., 2006. Long-term changes in tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 40 (17), 3156–3173.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231006001233>
- Pal, S., Haeffelin, M., 2015. Forcing mechanisms governing diurnal, seasonal, and interannual variability in the boundary layer depths : Five years of continuous lidar observations over a suburban site near Paris. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 120 (23).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2015JD023268/full>
- Pal, S., Xueref-Remy, I., Ammoura, L., Chazette, P., Gibert, F., Royer, P., Dieudonné, E., Dupont, J.-C., Haeffelin, M., Lac, C., Lopez, M., Morille, Y., Ravetta, F., 2012. Spatio-temporal variability of the atmospheric boundary layer depth over the Paris agglomeration : An assessment of the impact of the urban heat island intensity. *Atmospheric Environment* 63, 261 – 275.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101200917X>
- Parrish, D. D., Law, K. S., Staehelin, J., Derwent, R., Cooper, O. R., Tanimoto, H., Volz-Thomas, A., Gilge, S., Scheel, H.-E., Steinbacher, M., Chan, E., 2012. Long-term changes in lower tropospheric baseline ozone concentrations at northern mid-latitudes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (23), 11485–11504.
URL <https://www.atmos-chem-phys.net/12/11485/2012/>
- Pelon, J., Mallet, M., Mariscal, A., Goloub, P., Tanré, D., Bou Karam, D., Flamant, C., Haywood, J., Pospichal, B., Victori, S., 2008. Microlidar observations of biomass burning aerosol over Djougou (Benin) during African monsoon multidisciplinary analysis special

- observation period 0 : Dust and biomass-burning experiment. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 113 (D23).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2008JD009976/epdf>
- Piters, A., Boersma, K., Kroon, M., Hains, J., Van Roozendaal, M., Wittrock, F., Abuhasan, N., Adams, C., Akrami, M., Allaart, M., et al., 2012. The Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide measuring Instruments (CINDI) : design, execution, and early results. *Atmospheric Measurement Techniques*.
URL <http://www.atmos-meas-tech.net/5/457/2012/>
- Platt, U., Stutz, J., 2008. Differential absorption spectroscopy. In : *Differential Optical Absorption Spectroscopy*. Springer, pp. 135–174.
- Pommereau, J. P., Goutail, F., 1988. O₃ and NO₂ ground-based measurements by visible spectrometry during Arctic winter and spring 1988. *Geophysical Research Letters* 15 (8), 891–894.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/GL015i008p00891/full>
- Reich, P. B., Amundson, R. G., 1985. Ambient levels of ozone reduce net photosynthesis in tree and crop species. *Science(Washington)* 230 (4725), 566–570.
URL https://www.researchgate.net/profile/Peter_Reich2/publication/6030126_Ambient_levels_of_ozone_reduce_net_photosynthesis_in_tree_and_crop_species/links/55221a050cf2a2d9e14525f2.pdf
- Royal Society, 2008. Ground-level ozone in the 21st century : future trends, impacts and policy implications. Royal Society.
URL https://royalsociety.org/~media/Royal_Society_Content/policy/publications/2008/7925.pdf
- Ryerson, T., Andrews, A., Angevine, W., Bates, T., Brock, C., Cairns, B., Cohen, R., Cooper, O., Gouw, J., Fehsenfeld, F., et al., 2013. The 2010 California research at the Nexus of air quality and climate change (CalNex) field study. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 118 (11), 5830–5866.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jgrd.50331/full>
- Safieddine, S., Boynard, A., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Pfister, G., Quennehen, B., Thomas, J. L., Raut, J.-C., Law, K. S., Klimont, Z., et al., 2014. Summertime tropospheric ozone assessment over the Mediterranean region using the thermal infrared IASI/MetOp sounder and the WRF-Chem model. *Atmospheric chemistry and physics* 14, 10119–10131.
URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00997874/>
- Safieddine, S., Clerbaux, C., George, M., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Coheur, P.-F., Wespes, C., Loyola, D., Valks, P., Hao, N., 2013. Tropospheric ozone and nitrogen dioxide measurements in urban and rural regions as seen by IASI and GOME-2. *Journal*

- of Geophysical Research : Atmospheres 118 (18).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jgrd.50669/full>
- Sandu, A., Sander, R., 2006. Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (1), 187–195.
URL <https://www.atmos-chem-phys.net/6/187/2006/>
- Sarrat, C., Lemonsu, A., Masson, V., Guedalia, D., 2006. Impact of urban heat island on regional atmospheric pollution. *Atmospheric Environment* 40 (10), 1743–1758.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005010885>
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.-E., Joffre, S., Rasmussen, A., Tercier, P., 2000. Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment* 34 (7), 1001–1027.
URL [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00349-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00349-0)
- Senff, C., Alvarez, R., Hardesty, R., Banta, R., Langford, A., 2010. Airborne lidar measurements of ozone flux downwind of Houston and Dallas. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 115 (D20).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2009JD013689/full>
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Huang, X.-Y., Wang, W., Powers, J. G., 2008. A description of the Advanced Research WRF Version 3. Tech. rep., NCAR.
- Solomon, P., Cowling, E., Hidy, G., Furiness, C., 2000. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe. *Atmospheric Environment* 34 (12-14), 1885 – 1920.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004537>
- Stevenson, D., Dentener, F., Schultz, M., Ellingsen, K., Van Noije, T., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C., Bell, N., et al., 2006. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 111 (D8).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2005JD006338/full>
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 102 (D22), 25847–25879.
URL <https://doi.org/10.1029/97JD00849>
- Stohl, A., Bonasoni, P., Cristofanelli, P., Collins, W., Feichter, J., Frank, A., Forster, C., Gerasopoulos, E., Gäggeler, H., James, P., et al., 2003. Stratosphere-troposphere exchange : A review, and what we have learned from STACCATO. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 108 (D12).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2002JD002490/full>

- Stohl, A., Hittenberger, M., Wotawa, G., 1998. Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large-scale tracer experiment data. *Atmospheric Environment* 32 (24), 4245–4264.
URL [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00184-8)
- Stull, R., 1988. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1988).
- Stutz, J., Alicke, B., Ackermann, R., Geyer, A., White, A., Williams, E., 2004. Vertical profiles of NO_3 , N_2O_5 , O_3 , and NO_x in the nocturnal boundary layer : 1. Observations during the Texas Air Quality Study 2000. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 109 (D12).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2003JD004209/full>
- Sullivan, J., McGee, T., Sumnicht, G., Twigg, L., Hoff, R., 2014. A mobile differential absorption lidar to measure sub-hourly fluctuation of tropospheric ozone profiles in the Baltimore-Washington, DC region. *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (10), 3529.
URL <http://www.atmos-meas-tech.net/7/3529/2014/>
- Sullivan, J. T., Rabenhorst, S. D., Dreessen, J., McGee, T. J., Delgado, R., Twigg, L., Sumnicht, G., 2017. Lidar observations revealing transport of O_3 in the presence of a nocturnal low-level jet : Regional implications for "next-day" pollution. *Atmospheric Environment* 158, 160–171.
URL <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.039>
- Szopa, S., Balkanski, Y., Schulz, M., Bekki, S., Cugnet, D., Fortems-Cheiney, A., Turquety, S., Cozic, A., Déandreis, C., Hauglustaine, D., et al., 2013. Aerosol and ozone changes as forcing for climate evolution between 1850 and 2100. *Climate Dynamics* 40 (9-10), 2223–2250.
URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s00382-012-1408-y>
- Tack, F., Hendrick, F., Goutail, F., Fayt, C., Merlaud, A., Pinardi, G., Hermans, C., Pommereau, J.-P., Van Roozendaal, M., 2015. Tropospheric nitrogen dioxide column retrieval from ground-based zenithi-sky DOAS observations. *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (6), 2417–2435.
URL <http://www.atmos-meas-tech.net/8/2417/2015/>
- Team, U. E. I., Dore, C., Watterson, J., Murrells, T., Passant, N., Hobson, M., Choudrie, S., Thistlethwaite, G., Wagner, A., Jackson, J., et al., 2008. *UK emissions for air pollutants 1970 to 2006*. Department for Environment Food and Rural Affairs, UK.
URL <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.456.4787&rep=rep1&type=pdf>
- Toledo, D., Córdoba-Jabonero, C., Gil-Ojeda, M., 2014. Cluster analysis : a new approach applied to lidar measurements for atmospheric boundary layer height estimation. *Jour-*

- nal of Atmospheric and Oceanic Technology 31 (2), 422–436.
URL <http://dx.doi.org/10.1175/JTECH-D-12-00253.1>
- Tong, N. Y. O., Leung, D. Y. C., Liu, C.-H., 2010. A review on ozone evolution and its relationship with boundary layer characteristics in urban environments. *Water, Air, & Soil Pollution* 214 (1), 13–36.
URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-0438-5>
- Tucker, S. C., Banta, R. M., Langford, A. O., Senff, C. J., Brewer, W. A., Williams, E. J., Lerner, B. M., Osthoff, H. D., Hardesty, R. M., 2010. Relationships of coastal nocturnal boundary layer winds and turbulence to Houston ozone concentrations during TexAQS 2006. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 115 (D10).
URL <https://doi.org/10.1029/2009JD013169>
- Tucker, S. C., Senff, C. J., Weickmann, A. M., Brewer, W. A., Banta, R. M., Sandberg, S. P., Law, D. C., Hardesty, R. M., 2009. Doppler lidar estimation of mixing height using turbulence, shear, and aerosol profiles. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 26 (4), 673–688.
URL <http://dx.doi.org/10.1175/2008JTECHA1157.1>
- Van der Gon, H., Hendriks, C., Kuenen, J., Segers, A., Visschedijk, A., 2011. Description of current temporal emission patterns and sensitivity of predicted aq for temporal emission patterns. EU FP7 MACC deliverable report D_D-EMIS_1 3.
- Van Roozendaal, M., Hendrick, F., 2012. Recommendations for NO₂ column retrieval from NDACC zenith-sky UV-VIS spectrophotometers. Tech. rep., tech. rep., Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC).
URL http://ndacc-uvvis-wg.aeronomie.be/tools/NDACC_UVVIS-WG_NO2settings_v4.pdf
- Vautard, R., Menut, L., Beekmann, M., Chazette, P., Flamant, P. H., Gombert, D., Guédalia, D., Kley, D., Lefebvre, M.-P., Martin, D., et al., 2003. A synthesis of the Air Pollution Over the Paris Region (ESQUIF) field campaign. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 108 (D17).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2003JD003380/full>
- Vautard, R., Szopa, S., Beekmann, M., Menut, L., Hauglustaine, D. A., Rouil, L., Roemer, M., 2006. Are decadal anthropogenic emission reductions in Europe consistent with surface ozone observations? *Geophysical Research Letters* 33 (13).
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2006GL026080/full>
- Velasco, E., Márquez, C., Bueno, E., Bernabé, R., Sánchez, A., Fentanes, O., Wöhrnschimmel, H., Cárdenas, B., Kamilla, A., Wakamatsu, S., et al., 2008. Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmospheric chemistry and Physics* 8 (12), 3061–3079.
URL <https://doi.org/10.5194/acp-8-3061-2008>

- Veselovskii, I., Goloub, P., Podvin, T., Bovchaliuk, V., Derimian, Y., Augustin, P., Fourmentin, M., Tanre, D., Korenskiy, M., Whiteman, D., et al., 2016. Retrieval of optical and physical properties of African dust from multiwavelength Raman lidar measurements during the SHADOW campaign in Senegal. *Atmos. Chem. Phys* 16, 7013–7028. URL www.atmos-chem-phys.net/16/7013/2016/
- Walters, C. K., Winkler, J. A., Shadbolt, R. P., van Ravensway, J., Bierly, G. D., 2008. A long-term climatology of southerly and northerly low-level jets for the central united states. *Annals of the Association of American Geographers* 98 (3), 521–552. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00045600802046387>
- Wang, X., Mauzerall, D. L., 2004. Characterizing distributions of surface ozone and its impact on grain production in China, Japan and South Korea : 1990 and 2020. *Atmospheric Environment* 38 (26), 4383–4402. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004004182>
- WHO, 2003. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide : report on a WHO working group, Bonn, Germany 13–15 January 2003.
- WHO, 2005. WHO air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide-global update-summary of risk assessment [eb/ol].(20050405)[20120508].
- Wild, O., 2007. Modelling the global tropospheric ozone budget : exploring the variability in current models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (10), 2643–2660. URL <https://doi.org/10.5194/acp-7-2643-2007>
- Wu, S., Mickley, L. J., Jacob, D. J., Logan, J. A., Yantosca, R. M., Rind, D., 2007. Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 112 (D5). URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2006JD007801/full>
- Zhang, J., Rao, S. T., 1999. The role of vertical mixing in the temporal evolution of ground-level ozone concentrations. *Journal of Applied Meteorology* 38 (12), 1674–1691. URL <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0450%281999%29038%3C1674:TR0VMI%3E2.0.CO%3B2>

Table des figures

1.1	Bilan de l’ozone troposphérique	24
1.2	Variations annuelle et journalière en été de l’ozone	27
1.3	Evolution diurne de la couche limite atmosphérique	29
1.4	Instruments de la station QUALAIR	34
2.1	Localisations des instruments utilisés pour l’analyse statistique	47
2.2	Variation saisonnière des gradients verticaux d’ozone et de NO ₂ à la surface	49
2.3	Variation saisonnière de NO ₂ à la surface	50
2.4	Heures de mesures du LIDAR ozone	51
2.5	Comparaison des mesures LIDAR et Tour Eiffel	53
2.6	Représentation statistique des mesures LIDAR et Tour Eiffel	54
2.7	Variation saisonnière des profils verticaux d’ozone (0-3 km)	56
2.8	Profils verticaux d’ozone l’été	58
3.1	Profils d’ozone et de vent horizontal les 9-10 Sept. 2014	66
3.2	Concentration d’ozone à la surface les 9-10 Sept. 2014	67
3.3	Concentration d’ozone à la surface à l’échelle régionale les 9,10,11 Sept. 2014	67
3.4	Localisations des instruments utilisés dans l’étude sur VEGILOT	71
3.5	Profil de l’ozone et du champs de vent dans la couche limite à Paris	76
3.6	Observations chimiques et météorologiques à Paris	77
3.7	Comparaison du jet nocturne modélisé par WRF avec celui observé par le LIDAR à Paris	82
3.8	Etendue régionale du jet nocturne	83
3.9	Impact du transport d’ozone à l’échelle régionale	84
3.10	Concentrations d’ozone à la surface à l’échelle régionale les 9,10,11 Sept. 2014	85
4.1	Structure générale de PACT 1D	89
4.2	Structure générale de KPP (Kinetic PreProcessor)	91
4.3	Emissions de NO ₂ et de l’éthanol dans PACT 1D	94
4.4	Profils de température et de K _z dans PACT 1D	94
4.5	Profils d’ozone simulés par PACT 1D	96
4.6	Concentrations de NO ₂ et NO simulées à la surface par PACT 1D	97
4.7	Concentration de O _x simulée à la surface par PACT 1D	97

4.8 Concentrations d’ozone à la surface et à la Tour Eiffel simulées par PACT 1D 98

