



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *05/02/2018* par :

David Nizar JAIDAN

**Étude des processus d'import et d'export de la pollution gazeuse et
particulaire au-dessus du Bassin Méditerranéen dans le cadre du projet
ChArMEx**

JURY

GÉRARD ANCELLET
DIDIER HAUGLUSTAINE
BERTRAND BESSAGNET
PHILIPPE RICAUD
FRANÇOIS DULAC
KARINE SARTELET
JEAN-LUC ATTIE
LAAZIZ EL AMRAOUI

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur

École doctorale et spécialité :

SDU2E : Océan, Atmosphère, Climat

Unité de Recherche :

Centre National de Recherches Météorologiques - CNRM (UMR 3589)

Directeur(s) de Thèse :

Jean-Luc ATTIE et Laaziz El AMRAOUI

Rapporteurs :

Gérard ANCELLET, Didier HAUGLUSTAINE et Bertrand BESSAGNET

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mes directeurs de thèse, Jean-Luc Attié et Laaziz El Amraoui, qui ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse de doctorat. Ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je remercie également Gérard Ancellet, Didier Hauglustaine et Bertrand Bessagnet, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle.

Je tiens à remercier Philippe Ricaud, François Dulac et Karine Sartelet pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour leur participation scientifique qui m'a énormément aidé à parfaire mon travail de recherche.

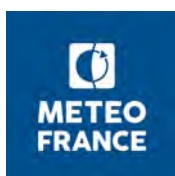
Je remercie chaleureusement Régina Zbinden, Jonathan Guth, Béatrice Josse, Joachim Arteta, Matthieu Joly et Serge Planton pour leurs conseils.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Météo-France et la région d'Occitanie qui ont financé ce travail de thèse par l'attribution d'un contrat doctoral.

Un grand merci à mes collègues des équipes PLASMA et COMETS, avec qui j'ai passé de bons moments : Yannick, Laura, Maxence, Yann, Iris, Samuel, Rachid, Bojan, Yasmine, Fred, Thierno, Edouard, Mathieu, Guillaume, Françoise, Sophie, Virginie et Eric.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers mes parents et ma famille qui m'ont soutenu tout au long de ces années et m'ont toujours encouragé à faire ce que je souhaitais et donner le meilleur de moi-même.

Enfin, Je dois avouer que cette thèse n'aurait pas vu le jour sans le soutien, la patience et les encouragements de mon épouse. La venue au monde de mon fils, Raphaël, avec sa joie de vivre et ses progrès qui m'ont donnée le courage de finaliser ce travail de thèse.



Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier les phénomènes d'import et d'export de la pollution gazeuse et particulaire au-dessus du Bassin Méditerranéen (BM). Ce travail consiste dans un premier temps à étudier l'évolution de l'ozone (O_3) de surface dans un contexte de changement climatique au-dessus du BM entre 2000 et 2100, en exploitant les sorties issues de 13 modèles participant à l'exercice ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project). Nous avons montré que l'ozone de surface diminue entre 2000 et 2030 (2100) pour 3 RCPs (Representative Concentration Pathway) : -14% (-38%) pour le RCP2.6, -9% (-24%) pour le RCP4.5 et -10% (-29%) pour le RCP6.0, alors que pour le scénario RCP8.5, l'ozone de surface reste stable au cours du XXIème siècle. Dans un second temps, nous avons identifié les sources et les chemins de transport de l' O_3 et du monoxyde de carbone (CO) représentatifs des différentes régions du BM : l'Est, l'Ouest et le Centre entre 2012 et 2014, en utilisant une approche statistique qui combine des observations de surface et des rétro-trajectoires issues du modèle HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Trajectory). En général, l' O_3 et le CO sont transportés, respectivement, depuis l'Europe continentale et l'Europe de l'Est vers le BM. Finalement, nous avons étudié les phénomènes d'import et d'export de la pollution au-dessus du BM, en utilisant le modèle MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle) et le modèle HYSPLIT, et en exploitant les observations récoltées lors des deux campagnes de mesures TRAQA (TRANsport à longue distance et Qualité de l'Air) (été 2012) et GLAM (Gradient in Longitude of Atmospheric constituents above the Mediterranean basin) (août 2014) réalisées dans le cadre du programme ChArMEx (The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment). Nous avons mis en évidence le transport à longue distance des masses d'air enrichies en O_3 et l'impact du Mistral sur le mélange des masses d'air. Le bilan d' O_3 et de CO a été aussi réalisé sur le BM pour l'année 2012 à partir des simulations du modèle MOCAGE. Les résultats montrent que le CO est importé vers le BM pendant le printemps et l'été alors que l' O_3 est importé vers le BM durant la période janvier-juin puis exporté le reste de l'année.

Abstract

The objective of this thesis is to study the import and the export processes of gaseous and particulate air pollution over the Mediterranean Basin (MB). Firstly, we investigated the evolution of surface ozone (O_3) over the MB over the time period 2000-2100 in a context of climate change, using the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) outputs from 13 models. Compared to the reference period (2000), we found a net decrease in the ensemble mean surface O_3 over the MB in 2030 (2100) for 3 RCPs (Representative Concentration Pathway) : -14% (-38%) for RCP2.6, -9% (-24%) for RCP4.5 and -10% (-29%) for RCP6.0. For the RCP8.5 scenario, the ensemble mean surface O_3 is almost constant over the MB from 2000 to 2100. Secondly, we identified the geographical sources and the transport pathways of polluted air masses inducing high levels of surface O_3 and carbon monoxide (CO) concentrations in different regions of the MB, representative of the west, the center and the east of the MB between 2012 and 2014, using several backward trajectory statistical analyses combining in situ measurements and back trajectories obtained from the HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model. In general, O_3 and CO are transported to the MB from continental Europe and Eastern Europe, respectively. Finally, we studied the import and export processes of pollution over the MB using the chemical transport model MOCAGE (MOdele de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle) and the HYSPLIT model. We also investigated in situ measurements carried out during both TRAQA (TRAnsport à longue distance et Qualité de l'Air) (2012) and GLAM (Gradient in Longitude of Atmospheric constituents above the Mediterranean basin) (2014) field campaigns performed within the framework of the ChArMEx (The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) program. We highlighted the long-range transport of air masses rich in O_3 and the impact of the Mistral wind on the air mass mixing. The budget of O_3 and CO was also performed over the MB for the year 2012 using the MOCAGE model simulations. We found that the MB is an import area for CO during the spring-summer period, whilst tropospheric O_3 is imported to the MB during the January-June period and exported the

rest of the year.

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte scientifique	7
1.1 Pollution gazeuse et particulaire de l’atmosphère	7
1.1.1 Composition de l’atmosphère	7
1.1.2 Polluants gazeux	9
1.1.3 Aérosols	17
1.2 Pourquoi s’intéresser au Bassin Méditerranéen ?	21
1.2.1 Le Bassin Méditerranéen	21
1.2.2 Source des polluants	21
1.2.3 Le programme MISTRALS	23
1.2.4 Le projet ChArMEx	25
1.3 Présent et futur du système climatique	26
1.3.1 Effet de serre	26
1.3.2 Changement climatique	27
1.3.3 Forçage radiatif	29
1.3.4 Les scénarios RCPs	31
2 Outils de modélisation	37
2.1 Modélisation numérique de l’atmosphère	37
2.1.1 Les modèles numériques de l’atmosphère	37
2.1.2 Le projet ACCMIP	40

2.1.3	Le modèle de chimie transport MOCAGE	43
2.1.4	Modélisation des masses d'air	48
2.2	Modélisation statistique	50
2.2.1	Classification des masses d'air	50
2.2.2	Modèle statistique sources-récepteur orienté	53
2.3	Les observations in situ	58
2.3.1	Les observations de surface Air Quality e-Reporting	58
2.3.2	Les observations aéroportées dans le cadre du programme ChArMEx	59
3	Évolution future de l'ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen	63
3.1	Résumé de l'article en français	63
3.2	Article I	66
4	Transport de la pollution gazeuse au-dessus du Bassin Méditerranéen	116
4.1	Résumé de l'article en français	116
4.2	Article II	118
5	Import et export de l'ozone et du monoxyde de carbone au-dessus du Bassin Méditerranéen	157
5.1	Simulations numériques	158
5.1.1	Configuration des simulations MOCAGE	158
5.1.2	Évaluation des simulations MOCAGE	159
5.1.3	MOCAGE et les campagnes de mesures aéroportées ChArMEx . . .	167
5.2	Périodes d'Observations Intensives dans le cadre des campagnes TRAQA et GLAM	177
5.2.1	Pollution lors d'épisodes de Mistral pendant la campagne TRAQA .	177
5.2.2	Épisodes de pollution pendant la campagne de mesures GLAM . . .	198
5.3	L'ozone et le monoxyde de carbone sur le Bassin Méditerranéen pour l'année 2012	205

5.4	Bilan de l’ozone et du monoxyde de carbone sur le Bassin Méditerranéen pour l’année 2012	207
5.4.1	Évolution du bilan de l’ozone	208
5.4.2	Évolution du bilan du monoxyde de carbone	209
5.5	Conclusion	211
	Conclusion générale et perspectives	213
	Appendices	239
A	The GLAM airborne campaign across the Mediterranean Basin	240

Liste des acronymes

ACCMIP Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project.

AGCM Atmospheric Global Circulation Model.

AOGCM Atmospheric Oceanic Global Circulation Model.

AQeR Air Quality e-Reporting.

AROME the Application of Research to Operations at Mesoscale.

ARPEGE Action de Recherche Petite Echelle Grande Echelle.

CCM Chemistry Climate Model.

CGCM Chemistry General Circulation Model.

CMIP5 the Coupled Model Intercomparison Project Phase 5.

CNRM Centre National de la Recherche Météorologique.

CTM Chemistry Transport Model.

CWT Concentration Weighted Trajectory.

GCM General Circulation Model.

GES Gaz à Effet de Serre.

GIEC Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat.

GLAM Gradient in Longitude of Atmospheric constituents above the Mediterranean basin.

IFS the Integrated Forecasting System.

IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change.

MOCAGE MOdèle de Chimie Atmosphérique de Grande Échelle.

POI Périodes d'Observations Intensives.

PSCF Potential Source Contribution Function.

RACM Regional Atmospheric Chemistry Mechanism.

RCPs Representative Concentration Pathways.

REPROBUS Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere.

SRES Special Report on Emissions Scenarios.

TRAQA TRAnsport à longue distance et Qualité de l'Air.

Introduction

Cette thèse s'intéresse au transport et au bilan actuels en région méditerranéenne de deux espèces régulières importantes pour la qualité de l'air, l'ozone (O_3) et le monoxyde de carbone (CO), et à l'impact du changement climatique sur l'ozone en surface au 21ème siècle.

Selon le dernier rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé publié en 2016 (Organization et al., 2016), plus de neuf personnes sur dix à travers le monde respirent un air ambiant trop pollué. La pollution atmosphérique est devenue ainsi le quatrième facteur de décès prématuré dans le monde, derrière les risques métaboliques, les risques alimentaires et le tabac. Selon les dernières données de la Banque mondiale datant du 8 septembre 2016 (Bank, 2016), 5,5 millions de personnes sont décédées de maladies causées par la pollution de l'air, soit quatre fois plus que le Sida. Ce nombre de morts équivaut à la population d'un pays comme le Danemark ou la Norvège. Outre les pertes en vies humaines, la pollution atmosphérique entraîne un manque à gagner de centaines de milliards de dollars pour l'économie mondiale. Dans l'hexagone, une étude de l'Agence Nationale de Santé Publique (Pascal et al., 2016) a évalué à environ 50.000 par an le nombre de victimes de la pollution atmosphérique, soit 9% de la mortalité nationale. Un rapport du Sénat de 2015 (Aichi, 2015) estimait que la pollution de l'air coûtait plus de 100 milliards d'euros à l'état français. La pollution de l'air est donc un enjeu majeur de santé publique, ce dont les autorités sont pleinement conscientes. Cependant, la sensibilisation à la pollution de l'air reste un sujet délicat et est difficile à appréhender car malheureusement les victimes de la pollution de l'air sont invisibles tout comme la pollution.

Les principaux polluants atmosphériques ayant une incidence sur la santé humaine en Eu-

rope sont les particules fines (PM pour Particulate Matter), l'ozone (O_3) troposphérique et le dioxyde d'azote (NO_2). Dans la troposphère, l'ozone est un polluant atmosphérique et un gaz à effet de serre (Forster et al., 2007) qui n'est pas directement émis mais produit chimiquement dans l'atmosphère à partir de réactions chimiques complexes. L' O_3 résulte généralement de la transformation photochimique de certains polluants dans l'atmosphère comme les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et les composés organiques volatils (COVs). Par conséquent, l' O_3 est qualifié d'espèce secondaire. Ainsi formé, l' O_3 est un oxydant puissant, qui agresse les membranes biologiques en pénétrant facilement dans les poumons jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. L'effet de l' O_3 sur la santé dépend de sa concentration, et de la durée d'exposition. Il perturbe la photosynthèse et conduit à une baisse de rendement des cultures.

Les aérosols atmosphériques, fines particules liquides ou solides en suspension dans l'atmosphère, sont caractérisés par une large gamme de tailles et de compositions chimiques. Ils sont usuellement répertoriés en fonction de leurs tailles : PM10 pour les particules de taille inférieure ou égale à $10 \mu m$ et PM2.5 pour les particules de taille inférieure ou égale à $2,5 \mu m$. Les particules fines ont un fort impact sur la santé humaine, particulièrement lors des pics de pollution où elles peuvent provoquer des maladies cardiovasculaires et pulmonaires. Les aérosols peuvent affecter le système nerveux central et causer des cancers. Leur effet létal est reconnu dans la législation européenne.

Le CO résulte de combustions incomplètes. Même si les concentrations usuelles sont trop faibles dans l'air pour pouvoir avoir un impact sur la santé, il peut induire des maladies cardiaques et des dommages au système nerveux. Il peut aussi causer des intoxications à fortes teneurs. Le CO participe à la formation de l' O_3 . Certains polluants sont directement émis dans l'air (primaires), tandis que d'autres sont issus de réactions impliquant d'autres polluants (secondaires) tels l' O_3 et certaines particules fines. Plusieurs polluants atmosphériques comme le méthane (CH_4) et l' O_3 sont aussi des gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique. Ces divers polluants, qu'ils soient gazeux ou particulaires, naturels ou anthropiques, primaires ou secondaires, ont des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement (Pope III et al., 1991; Dockery et al., 1993; McKee,

1993; Raub et al., 2000; Bell et al., 2004; Kappos et al., 2004; Bell et al., 2007; Kampa and Castanas, 2008). Ces polluants peuvent être émis ou produits localement comme ils peuvent être transportés loin de leur zone de production ou d'émission. Le transport et la dispersion de la pollution dépendent de plusieurs paramètres dont les conditions météorologiques et la topographie locale comme l'altitude et les reliefs propres à chaque région. Ainsi, les différentes régions du globe ne sont pas égales face à l'impact de la pollution atmosphérique. Certaines zones sont plus impactées que d'autres, comme c'est le cas du Bassin Méditerranéen, considéré comme l'une des régions les plus sensibles du globe à la pollution et aux conséquences du réchauffement climatique (Lelieveld et al., 2002; Giorgi and Lionello, 2008), du fait de sa position entre l'Europe, l'Afrique et l'Asie. Il est entouré de montagnes et de hauts plateaux. Ces reliefs montagneux favorisent la formation de vents violents qui contribuent au transport de la pollution continentale vers le Bassin Méditerranéen (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001; Lelieveld et al., 2002; Duncan et al., 2008). La population méditerranéenne connaît elle aussi une explosion démographique, avec plus de littoralisation et d'urbanisation. L'accumulation d'une multitude de phénomènes rend donc l'étude de la pollution méditerranéenne complexe et difficile à cerner.

Le temps de vie chimique de l'O₃ est de quelques jours dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère libre et couche limite), ce qui lui permet d'être transporté sur des distances allant de quelques kilomètres à plusieurs centaines de kilomètres (Akimoto, 2003; Wild et al., 2012). Les particules fines proviennent essentiellement d'Afrique (Moulin et al., 1998; Kubilay et al., 2000; Goudie and Middleton, 2001) sous forme de poussières désertiques et aussi d'Europe sous forme de pollution anthropique (Menut et al., 2015). Tandis que le CO peut être transporté depuis l'Europe ou l'Amérique du Nord en traversant l'Océan Atlantique. Il s'avère donc nécessaire d'avoir une connaissance suffisante des différentes sources de polluants atmosphériques. La sensibilité de la région méditerranéenne aux changements climatiques et aux pressions anthropiques fait l'objet d'un vaste programme de recherche nommé MISTRALS (Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales; <http://www.mistrals-home.org/>) s'étalant sur la décennie 2010-2020.

C'est un programme d'observations et de recherches dédié à l'étude et à la compréhension du fonctionnement du Bassin Méditerranéen et de son environnement. Il a ainsi pour mission de coordonner 8 programmes interdisciplinaires de recherche sur le Bassin Méditerranéen au sein duquel on trouve le projet international ChArMEx (The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) qui a pour objectif de dresser un bilan actuel et d'anticiper l'évolution future de l'environnement atmosphérique du Bassin Méditerranéen et de ses impacts sur le climat régional et la qualité de l'air. Le projet ChArMEx repose sur une approche intégrée observation-modélisation. La stratégie expérimentale déploie plusieurs moyens d'observations : des stations de surface multi-instrumentées, des mesures en voilier à la surface de la mer, et des mesures aéroportées (avions, ballons dérivants et ballons sondes).

Ce travail de thèse se situe dans le cadre du projet ChArMEx. Il consiste à quantifier les phénomènes d'import et d'export de la pollution gazeuse et particulaire et à comprendre les modes d'échanges de ces polluants entre la troposphère libre et la couche limite au-dessus du Bassin Méditerranéen. Il vise à apporter des éléments de réponses à un certain nombre de questions :

- Quel est l'impact du climat futur sur l'ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen ?
- Quelles sont les régions sources et les chemins de transport des polluants impactant la qualité de l'air dans le Bassin Méditerranéen ?
- Quels sont les processus dynamiques qui influencent la variabilité d'O₃, de CO et des aérosols dans la basse troposphère lors des deux campagnes de mesures de ChArMEx dans lesquelles le CNRM a été impliqué, TRAQA et GLAM ?
- Quel est le bilan d'O₃ et de CO sur le Bassin Méditerranéen ?

Ce travail s'appuie sur des observations in situ au sol et aéroportées. Il fait ainsi appel à un large panel d'outils techniques et méthodologiques. Le manuscrit est organisé en deux parties comme suit :

- (i) une première partie est consacrée à la présentation des diverses thématiques et des outils techniques et méthodologiques nécessaires à la construction des travaux scientifiques

développés par la suite. Cette partie est divisée en deux chapitres.

★ Le chapitre I aborde le contexte scientifique : les différents polluants étudiés et leurs caractéristiques, le Bassin Méditerranéen et les projets d'études qui lui sont associés, et enfin les différentes projections climatiques dans le futur.

★ Le chapitre II décrit les outils et les méthodes utilisées lors de cette thèse.

(ii) la seconde partie porte essentiellement sur les résultats obtenus lors de ce travail de thèse. Elle est divisée en trois chapitres, dont chacun répond à un certain nombre de questions inscrites dans le cadre du projet ChArMEx.

★ Le chapitre III (sous forme d'un article scientifique) présente l'évolution future de l'O₃ de surface sur le Bassin Méditerranéen dans un contexte de changement climatique à partir de résultats de modèles (ACCMIP).

★ Le chapitre IV (sous forme d'un article scientifique) présente l'étude des chemins de transport des polluants CO et O₃ sur le Bassin Méditerranéen entre 2012 et 2014 ainsi que leurs origines basées sur 3 ans d'observations en reliant les observations in-situ au sol de la base de données européenne de qualité de l'air (AQeR, ex-AIRBASE) disponibles de 2012 à 2014 pour Majorque, Malte et Chypre, à des rétro-trajectoires (modèle HYSPLIT) grâce à des modèles statistiques (PSCF et CWT).

★ Le chapitre V présente l'analyse des phénomènes d'import et d'export des espèces polluantes sur le Bassin Méditerranéen, en utilisant les simulations du modèle MOCAGE, le modèle HYSPLIT et les observations issues des campagnes expérimentales ChArMEx (TRAQA et GLAM). Le bilan d'O₃ et de CO a été aussi réalisé sur le Bassin Méditerranéen pour l'année 2012 à partir des simulations du modèle MOCAGE.

Chapitre 1

Contexte scientifique

Dans ce chapitre nous allons présenter le contexte scientifique dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, il est divisé en 3 sections : (I) les différents polluants atmosphériques, leurs origines et leurs effets sur l'environnement et la santé humaine, (II) la pollution atmosphérique au-dessus du Bassin Méditerranéen et les raisons pour lesquelles on s'intéresse à cette région du globe et (III) le changement climatique et les scénarios représentatifs de l'évolution du climat futur dans la perspective d'étudier l'évolution future de l'ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen.

1.1 Pollution gazeuse et particulaire de l'atmosphère

1.1.1 Composition de l'atmosphère

L'atmosphère est la mince couche gazeuse qui entoure notre planète. Bien que son épaisseur soit environ 10 fois plus fine que le rayon de la terre, elle a un rôle essentiel dans la présence de la vie sur Terre en particulier en filtrant les rayonnements solaires. L'atmosphère est principalement composée d'azote à 76.74%, 19.61% d'oxygène, 1.96% d'argon et de vapeur d'eau à 0.33% en moyenne, et d'une grande variété d'autres composés chimiques appelés constituants mineurs dont la concentration varie de quelques ppm (parties par million de volume) à quelques dizaines de ppt (parties par milliard de volume).

La température de l'atmosphère est caractérisée par son évolution en fonction de l'altitude. Les minima et maxima de la température définissent des limites entre les différentes couches de l'atmosphère comme le montre le profil type de la température atmosphérique sur la Figure. 1.1) :

La troposphère est la couche atmosphérique située entre la surface terrestre et une altitude (tropopause) qui varie selon la saison et la latitude entre 8 km aux pôles et 15 km au-dessus de l'Équateur. La température décroît avec l'altitude de $6^{\circ}\text{C}/\text{km}$ en moyenne jusqu'à son minimum à la tropopause. La troposphère représente 85% de la masse totale de l'atmosphère. Elle est le siège de plusieurs processus météorologiques et climatiques tels que le cycle de l'eau, la formation des nuages et l'effet de serre. La couche la plus basse de la troposphère appelée couche limite atmosphérique est caractérisée par des transferts d'énergie entre la surface et l'atmosphère. Les polluants émis au sol se mélangent avec l'air proche de la surface que nous respirons. Même présents en très petites quantités, ces polluants sont néfastes pour la santé humaine, ainsi que la végétation. Il est donc important de quantifier l'impact des activités humaines sur la composition de l'atmosphère.

La stratosphère est la couche atmosphérique située au-dessus de la troposphère et s'étend de la tropopause à la stratopause à environ 50 km d'altitude. Elle est caractérisée par la couche d'ozone qui protège la vie sur Terre en absorbant la plus grande partie du rayonnement ultraviolet émis par le Soleil. Par conséquent, la température y croît régulièrement avec l'altitude. Au plus haut point de la stratosphère (la stratopause), la température avoisine 270 Kelvin (K). La stratosphère est dynamiquement stable, à cause de l'absence de convection régulière ou de turbulences associées à cette couche de l'atmosphère. L'un des problèmes majeurs associé à cette couche et auquel l'humanité fait face actuellement est la destruction de la couche d'ozone au-dessus des deux pôles terrestres, liée aux activités humaines.

La mésosphère est située entre la stratopause à 50 km et la mésopause à 90 km, la température y décroît régulièrement avec l'altitude. C'est à la mésopause qu'on trouve les températures les plus basses de l'atmosphère terrestre (-173°C). Cette couche est considérée comme une zone de transition entre l'environnement atmosphérique classique et



FIGURE 1.1: Représentation schématique de la structure verticale moyenne de l'atmosphère. Tiré de <http://www.meteo.fr/>.

l'environnement spatial.

La thermosphère est une zone atmosphérique située au-dessus de la mésopause entre 85 km et 600 km d'altitude. Elle est caractérisée par une forte croissance de la température avec l'altitude.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à la couche la plus basse de l'atmosphère (la troposphère) telle qu'on l'a définie dans cette section, qui est constituée de plusieurs polluants qui se mélangent avec l'air que nous respirons.

1.1.2 Polluants gazeux

1.1.2.1 L'ozone troposphérique

Dans la troposphère, l'ozone (O_3) est un polluant atmosphérique et un gaz à effet de serre qui n'est pas directement émis mais produit chimiquement dans l'atmosphère à partir de réactions chimiques complexes. Par conséquent, l' O_3 est qualifié d'espèce secondaire. C'est une espèce relativement stable, son temps de vie chimique étant typiquement de l'ordre de une à quelques semaines. L'oxydation photochimique du monoxyde de car-

bone (CO), du méthane (CH₄) et des composés organiques volatils (COVs), en présence d'oxydes d'azote (NO_x) reste la source majeure de la production d'ozone, aussi bien à l'échelle locale et régionale que globale. Ces composés constituent donc ce qu'on appelle les précurseurs chimiques de l'ozone. Les plus fortes concentrations d'ozone troposphérique sont souvent observées pendant l'été à cause des réactions chimiques qui se produisent sous l'effet du rayonnement solaire. Les pics de pollution peuvent être aussi observés lors d'épisodes de forte circulation automobile, mais surtout sous des conditions météorologiques particulières qui favorisent la production photochimique de l'O₃, comme des températures élevées et des vents faibles (Meleux et al., 2007; Jacob and Winner, 2009; Im et al., 2011)

1.1.2.2 Bilan de l'ozone troposphérique à l'échelle globale

À l'échelle globale, la distribution spatiale et temporelle de l'ozone troposphérique est régie par quatre principaux processus : production et perte chimiques, le dépôt sec au sol et l'échange troposphère-stratosphère. Plusieurs études de modélisation se sont intéressées au bilan global de l'ozone troposphérique durant la période contemporaine (2000), en estimant les 4 processus (Fig. 1.2). La charge globale de l'O₃ troposphérique estimée varie aux alentours de 340 Tg/an. Parmi les estimations qui ont été fournies, on cite deux études multi-modèles de référence : 344 ± 39 Tg/an estimé par Stevenson et al. (2006) et 337 ± 23 Tg/an estimé par Young et al. (2013). Malgré les incertitudes liées au calcul de ces processus, les observations par satellites fournissent des résultats similaires à ceux donnés par les modèles, variant entre 319 et 351 Tg/an (Fig. 1.2). Les estimations de la production et de la perte chimique représentent respectivement 5110 ± 606 et 4668 ± 727 Tg/an pour Stevenson et al. (2006), et 4877 ± 853 et 4260 ± 645 Tg/an pour Young et al. (2013). Par conséquent, ces processus chimiques (production et perte chimiques) sont les termes qui dominent le bilan de manière à contrôler les niveaux d'ozone troposphérique. La troposphère libre abrite l'essentiel de la production et de la perte chimique de l'ozone. La distribution spatiale de ces processus chimiques varie considérablement selon la localisation des émissions des précurseurs d'ozone. Le dépôt sec au sol varie aux alentours de 1000 Tg/an, ce qui fait de ce processus le puits le plus important d'ozone. Le dépôt sec

1.1. POLLUTION GAZEUSE ET PARTICULAIRE DE L'ATMOSPHERE

Burden	Production	Loss	Deposition	STE	Reference
Tg	Tg yr ⁻¹	Tg yr ⁻¹	Tg yr ⁻¹	Tg yr ⁻¹	
Modelling Studies					
337 ± 23	4877 ± 853	4260 ± 645	1094 ± 264	477 ± 96	Young et al. (2013); ACCMIP
323	N/A	N/A	N/A	N/A	Archibald et al. (2011)
330	4876	4520	916	560	Kawase et al. (2011)
312	4289	3881	829	421	Huijnen et al. (2010)
334	3826	3373	1286	662	Zeng et al. (2010)
324	4870	4570	801	502	Wild and Palmer (2008)
314	N/A	N/A	1035	452	Zeng et al. (2008)
319	4487	3999	N/A	500	Wu et al. (2007)
372	5042	4507	884	345	Horowitz (2006)
349	4384	3972	808	401	Liao et al. (2006)
344 ± 39	5110 ± 606	4668 ± 727	1003 ± 200	552 ± 168	Stevenson et al. (2006); ACCENT
314 ± 33	4465 ± 514	4114 ± 409	949 ± 222	529 ± 105	Wild (2007) (post-2000 studies)
N/A	N/A	N/A	N/A	515	Hsu and Prather (2009)
N/A	N/A	N/A	N/A	655	Hegglin and Shepherd (2009)
N/A	N/A	N/A	N/A	383–451	Clark et al. (2007)
Observational Studies					
333	N/A	N/A	N/A	N/A	Fortuin and Kelder (1998)
327	N/A	N/A	N/A	N/A	Logan (1999)
325	N/A	N/A	N/A	N/A	Ziemke et al. (2011); 60S–60N
319–351	N/A	N/A	N/A	N/A	Osterman et al. (2008); 60S–60N
N/A	N/A	N/A	N/A	449 (192–872)	Murphy and Fahey (1994)
N/A	N/A	N/A	N/A	510 (450–590)	Gettelman et al. (1997)
N/A	N/A	N/A	N/A	500 ± 140	Olsen et al. (2001)

FIGURE 1.2: Tableau issu du rapport IPCC (Myhre et al., 2013) synthétisant les estimations des termes du bilan global de l'ozone troposphérique : Production et perte chimiques (Loss), dépôt sec (Deposition) et échange stratosphère-troposphère (STE) données par des modèles et des observations satellites pour l'année 2000. L'accent est mis sur les études de modélisation publiées depuis l'AR4 (IPCC fourth assessment report) (Solomon et al., 2007). Toutes les incertitudes représentent 1 écart-type (68% d'intervalle de confiance).

d’ozone est plus important sur les surfaces continentales et végétales (Fowler et al., 2001), que sur les océans où la vitesse de dépôt est négligeable (Wesely and Hicks, 2000). Le transport des masses d’air entre la stratosphère et la troposphère par mélange vertical et horizontal, appelé aussi échange troposphère-stratosphère, apporte à la troposphère aux alentours de 500 Tg/an (Fig. 1.2), ce qui représente moins de 10% du terme source du bilan global de l’ozone troposphérique.

Le rapport d’évaluation de l’ozone troposphérique TOAR (Tropospheric Ozone Assessment Report; <http://www.igacproject.org/activities/TOAR>) est une activité qui fait partie du projet international IGAC (International Global Atmospheric Chemistry), qui a pour mission de fournir à la communauté scientifique une évaluation de la distribution de l’ozone troposphérique ainsi que les tendances à long terme, afin d’étudier l’impact de l’ozone sur le climat, la santé et l’environnement. La base de données TOAR est constituée d’un vaste réseau d’observations de l’ozone de surface ainsi que de mesures collectées en utilisant plusieurs moyens d’observations (mesures aéroportées et ballons sondes) qui permettent d’avoir une vue globale de la distribution de l’ozone troposphérique.

Les résultats du rapport montrent une nette augmentation de l’ozone de surface depuis l’année 2000 sur pour plusieurs sites loin de la pollution locale ainsi que pour un grand nombre de sites très pollués en Asie de l’Est. Les moyens d’observations déployés (ballons sondes, satellites et avions) à travers la région tropicale (depuis l’Amérique du sud jusqu’à l’ouest de l’Océan Pacifique) montrent une augmentation de la colonne troposphérique d’ozone depuis les années 90. Le rapport indique aussi que la charge d’ozone troposphérique mesurée à partir des différentes données satellitaires est de 296 Tg \pm 4% pour la période 2014-2016.

1.1.2.3 Impact de l’ozone sur la santé humaine et la végétation

L’ozone ainsi formé est un oxydant puissant, qui agresse les membranes biologiques. Même à très faible concentration, l’ozone peut être dangereux pour les voies respiratoires supérieures et les poumons (Bell et al., 2005). Généralement la gravité de l’ozone sur la santé dépend de sa concentration, et de la durée d’exposition. Même une très courte

exposition à une concentration relativement faible peut entraîner de graves lésions permanentes, voire la mort. L'ozone impacte aussi sur la végétation en diminuant la productivité des cultures (Ashmore, 2005). Les récentes réglementations européennes sur la pollution ont fortement contribué à l'amélioration de la qualité de l'air en Europe (Dabanc, 2008). Ainsi une baisse des concentrations de nombreux polluants a été observée. Par contre, ce changement ne concerne pas l'ozone qui atteint encore des concentrations élevées, notamment dans les zones surpeuplées (Guerreiro, 2013).

1.1.2.4 Les précurseurs de l'ozone

1.1.2.4.1 Les oxydes d'azote

La famille des oxydes d'azote NO_x regroupe deux espèces chimiques : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). À l'échelle globale, les émissions anthropiques des NO_x dominent les sources naturelles. L'origine anthropique des NO_x provient essentiellement des installations de combustion (pétrole, charbon, gaz et biomasse) et de procédés industriels (fabrication de métaux, ciment). Dans certains milieux urbains comme l'Ile-de-France, le trafic routier reste la source de NO_x la plus importante avec une contribution de plus de 50%, les moteurs diesel en émettant une grande quantité (Carteret et al., 2014). Par ailleurs, l'origine naturelle des NO_x vient essentiellement des éclairs et des émissions par les sols (Olivier et al., 1998). Les NO_x , et en particulier le dioxyde d'azote NO_2 , sont des gaz nocifs pour la santé humaine, et pour le système respiratoire en particulier (Weinmayr et al., 2010). Les NO_x sont des précurseurs de l'ozone. Au travers d'un cycle catalytique, ils sont responsables d'une production nette d'ozone et leur élimination dans la troposphère se fait en grande partie par l'oxydation en acide nitrique HNO_3 . Les NO_x ont un temps de vie chimique relativement court, typiquement de l'ordre de la journée. Les concentrations des NO_x dans la troposphère varient de quelques dizaines de ppt (10^{-12}) en milieu rural à des concentrations de l'ordre d'une centaine de ppbv (10^{-9}) en milieu urbain. Cette grande variabilité dans les concentrations des NO_x est due principalement à leur temps de vie associé à l'hétérogénéité spatiale des sources d'émissions.

1.1.2.4.2 Les composés organiques volatiles

Les composés organiques volatiles (COVs) regroupent une grande variété de composés (typiquement plusieurs milliards d'espèces) aux caractéristiques très variables (Kesselmeier and Staudt, 1999). Les COVs sont essentiellement des hydrocarbures d'origine primaire, liés aux activités biogéniques et anthropogéniques, et en proportion qui dépend du milieu considéré. À l'échelle globale, les sources naturelles représentent 90% des hydrocarbures émis dans la troposphère. Les COVs ont un temps de vie qui varie de quelques heures pour les espèces les plus réactives comme l'isoprène à plusieurs années pour les COVs les moins réactifs comme le méthane CH_4 . Les COVs peuvent être impliqués dans des réactions chimiques produisant in fine de l'ozone (Cohan et al., 2005). La plupart des COVs sont encore mal connus, par conséquent leur modélisation reste toujours délicate. Ils ont un impact direct sur la santé humaine avec des différences majeures en termes de toxicité entre les différents composés : d'une part, des effets aigus liés à une forte et courte exposition et d'autre part, des effets chroniques liés à une faible et longue exposition (Kampa and Castanas, 2008).

1.1.2.4.3 Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est un polluant atmosphérique qu'on retrouve particulièrement au sein des grandes zones urbaines et industrielles. Il est principalement émis par les activités de chauffage, l'agriculture ainsi que par le trafic automobile.

Le CO est un polluant qui altère la santé et l'environnement. Chez l'homme et les animaux, le CO se fixe sur l'hémoglobine du sang, avec une affinité 200 fois supérieure à celle de l'oxygène et affecte principalement le cerveau et le cœur. L'inhalation de CO à fortes concentrations entraîne des nausées et des vomissements. En cas d'exposition prolongée à des niveaux élevés, le CO peut avoir un effet asphyxiant mortel. Le CO participe aussi à l'acidification de l'air, des sols, et des cours d'eau, ce qui affecte les écosystèmes.

Le CO peut être impliqué dans des réactions chimiques produisant l'ozone troposphérique d'une part, d'autre part, Il se transforme en dioxyde de carbone (CO_2) et donc contribue à l'effet de serre.

Les concentrations maximales de monoxyde de carbone sont observées en période hivernale, en lien avec l'augmentation des émissions et les conditions météorologiques alors que les minima sont observés en été. Le cycle saisonnier de CO est principalement contrôlé par le radical OH (Novelli et al., 1992). Dans la troposphère, le CO peut être transporté sur de longues distances en raison de sa durée de vie (quelques mois) relativement longue. Ce qui fait de lui un bon traceur de polluants.

Les fortes concentrations de CO mesurées dans la couche limite au-dessus du bassin Méditerranéen proviennent principalement (60 à 80 %) de l'utilisation de combustibles fossiles en provenance d'Europe (Lelieveld et al., 2002).

Dans la troposphère, le CO influence l'abondance de OH ainsi que la durée de vie du méthane (Forster et al., 2007).

1.1.2.4.4 Le méthane

Le méthane est à la fois un gaz à effet de serre qui contribue au réchauffement climatique et aussi un précurseur permettant la formation de l'ozone troposphérique. Il constitue 90% du gaz naturel, qui est la troisième ressource énergétique utilisée après le pétrole et le charbon. Le méthane provient à 30% environ de sources d'origine naturelle, et à 70% de sources d'origine anthropique (Demeyer and Fievez, 2000). Il est directement lié aux activités humaines comme c'est le cas pour l'élevage ou l'agriculture. Sa durée de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de la décennie.

Depuis le début de la révolution industrielle, la contribution du méthane à l'augmentation de l'effet de serre est à peu près de 20%. Les concentrations atmosphériques en méthane ont plus que doublé. Au début des années 2000, le méthane s'est stabilisé mais il est reparti à la hausse depuis l'année 2007, avec une nette accélération en 2014 (Saunois et al., 2016). Seul le scénario le plus pessimiste des projections climatiques du GIEC (correspondant à une augmentation de la température de 4°C en 2100) donne des estimations similaires (Van Vuuren et al., 2011). Sur une période de 100 ans, le méthane aurait un potentiel de réchauffement global 25 fois supérieur à celui du CO₂, jusqu'ici en tête de liste des gaz à effet de serre et responsable à lui seul de 80% du réchauffement climatique observé.

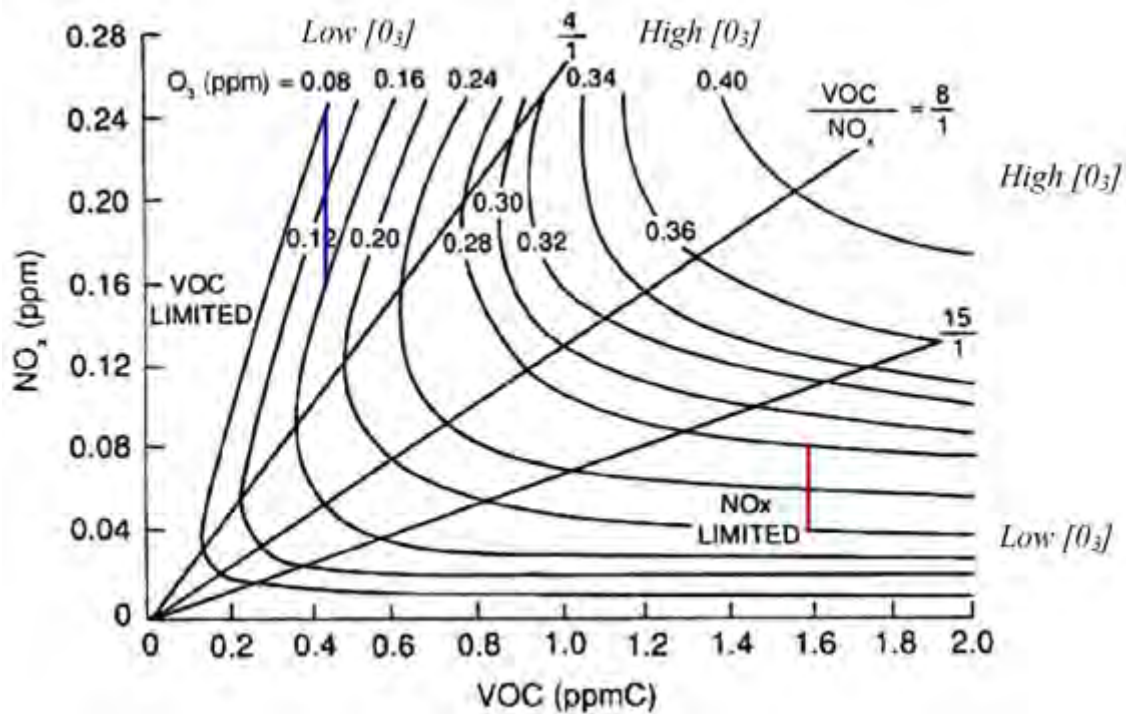


FIGURE 1.3: Diagramme isoplèthe, les concentrations d'ozone représentées en fonction des concentrations initiales de NO_x et de COVs. On distingue 2 domaines de variations de concentration en ozone : (1) un domaine situé en haut à gauche du diagramme où le rapport COVs/NO_x < 4, le régime est limité en COVs, les niveaux d'ozone diminuent lorsque les concentrations de NO_x augmentent (trait bleu) (2) un domaine situé en bas à droite du diagramme où le rapport COVs/NO_x > 15, les concentrations d'ozone augmentent avec celles des NO_x de façon quasi linéaire (trait rouge). Tiré de Dodge (1977).

Contrairement au CO₂, le méthane reste difficilement contrôlable et ces sources sont plus variées et nettement plus nombreuses.

1.1.2.5 Notion du régime chimique de l'ozone

La formation chimique d'ozone est un phénomène non linéaire. Le régime chimique est l'un des facteurs conditionnant la production chimique de l'ozone. En effet, la charge en COVs et en NO_x du milieu considéré joue un rôle déterminant et complexe dans la formation de l'ozone. Ainsi on distingue deux régimes chimiques, qu'on peut mettre en évidence grâce à un diagramme isoplèthe (Fig. 1.3) :

- le régime limité en NO_x dit « NO_x -limité», dans lequel on trouve des concentrations riches en COVs et faibles en NO_x (domaine situé en bas à droite du diagramme, tel que le rapport $\text{COVs}/\text{NO}_x > 15$) comme en milieu rural. Les concentrations d'ozone augmentent avec celles des NO_x de façon quasi linéaire (à niveau constant en COVs) et elles sont peu perturbées par les variations en COVs. C'est la zone du diagramme caractérisée par le trait rouge.

- le régime saturé en NO_x dit «COVs-limité» caractérisé par des concentrations élevées en NO_x et pauvres en COVs (domaine situé en haut à gauche du diagramme, le rapport $\text{COVs}/\text{NO}_x < 4$) comme en milieu urbain où le trafic routier est responsable de plus de la moitié des émissions de NO_x . Les niveaux d'ozone diminuent lorsque les concentrations de NO_x augmentent. C'est la zone du diagramme caractérisée par le trait bleu.

Dans la zone de transition entre les deux régimes (zone centrale du diagramme, $4 < \text{COVs}/\text{NO}_x < 15$), la production d'ozone dépend à la fois des concentrations de NO_x et de COVs. Leur diminution entraîne une diminution des concentrations d'ozone.

1.1.3 Aérosols

Les aérosols atmosphériques sont de fines particules liquides ou solides, en suspension dans l'atmosphère. Ils possèdent une taille de l'ordre du micromètre (μm), variant entre 0.001 et 100 μm . Leur durée de vie est de l'ordre de la semaine dans la troposphère (Kristiansen et al., 2016). Récemment, la communauté scientifique a commencé à s'intéresser de plus en plus à l'étude des aérosols atmosphériques qui jouent un rôle important dans la modification de la composition atmosphérique (Fuzzi et al., 2015). D'une part, ils sont considérés comme des polluants nocifs pour la santé humaine à la surface (Kampa and Castanas, 2008). D'autre part, ils jouent un rôle dans le changement climatique en intervenant sur le bilan radiatif terrestre (Haywood and Shine, 1995).

1.1.3.1 Composition chimique

La composition chimique des aérosols varie considérablement selon la source (marine, végétation, terrigène, volcanique, pollution urbaine ou industrielle...). Ils peuvent être

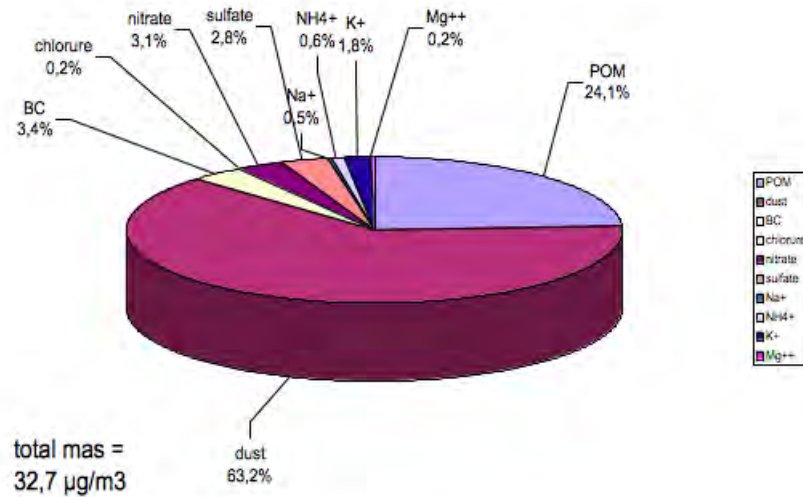


FIGURE 1.4: Composition chimique moyenne d'une population d'aérosols lors de la campagne AMMA (Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine) 2006 (Lebel et al., 2010). Tiré de <http://omer7a.obs-mip.fr/mallette/fiches/Chimie-des-aerosols>.

classés en fonction de leur nature (organique ou inorganique), de leur origine (anthropique ou naturelle), de leur source (primaire ou secondaire) ou de leur taille (distribution en masse ou en nombre). La Figure 1.4 illustre la complexité de la composition chimique moyenne d'une population d'aérosols : (1) des aérosols de matière organique particulaire (POM pour Particulate Organic Matter) qui regroupent tous les composés organiques, ainsi que du carbone suie (BC pour Black Carbon), (2) des aérosols inorganiques constitués principalement de sulfates, ainsi que de l'ammonium, du calcium, du potassium et du magnésium, (3) des éléments trace comme de l'aluminium et des métaux lourds comme le plomb, le chrome et le nickel.

1.1.3.2 Sources des aérosols

Le nombre et la variété des sources des aérosols atmosphériques sont importants. Ainsi, on peut distinguer deux types d'aérosols, l'un issu des sources naturelles et l'autre des sources anthropiques (liées aux activités humaines).

1.1.3.2.1 Sources anthropiques

Les aérosols émis par les activités humaines, aussi appelés aérosols de pollution, sont séparés en deux types :

a) **les aérosols primaires** sont directement émis dans l'atmosphère sous forme solide, sont constitués principalement de particules carbonées. Ils représentent de 20 à 30% des aérosols anthropiques (Masplet and Cachier, 1998).

b) **les aérosols secondaires** qui sont des aérosols physico-chimiques formés dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux. Leur production se fait par condensation des vapeurs émises associées à une oxydation photochimique.

Les aérosols anthropiques, du fait de leur taille submicronique, sont caractérisés par des temps de résidence dans l'atmosphère relativement longs. Ils peuvent donc persister dans l'atmosphère et être transportés sur de très longues distances, ce qui implique des interactions chimiques et radiatives plus nombreuses et plus durables.

1.1.3.2.2 Les sources naturelles

À l'échelle globale, les aérosols issus des sources naturelles sont beaucoup plus nombreux que les aérosols issus de sources anthropiques, avec surtout des gammes de tailles plus grandes. On peut séparer les sources naturelles en 4 sources distinctes :

Une source terrigène générée par l'érosion éolienne des sols où la quantité d'aérosols injectée dans l'atmosphère dépend de la vitesse du vent (Gillette et al., 1974). Cet aérosol est principalement constitué de fer, de manganèse, d'aluminium et de silicium.

Une source marine régie par deux mécanismes : (1) sous l'action des vagues déferlantes, des gouttelettes d'eau de grosse taille sont projetées dans l'atmosphère (phénomène de bubbling), (2) sous l'action du vent qui, à partir d'une certaine vitesse, arrache directement des petites gouttes à la surface des vagues, les sels marins solides se retrouvent donc dans l'atmosphère et constituent des aérosols (Fitzgerald, 1991). Au niveau global, ce type d'aérosol domine largement la composition des aérosols. Il est à l'origine de la formation des pluies sur les océans. On retrouve donc essentiellement du chlore et du sodium, mais aussi de grandes quantités de nitrates et de sulfates. Cependant, l'aérosol

marin ne contient qu'une faible part des composés organiques.

Une source volcanique : L'aérosol volcanique est injecté occasionnellement dans l'atmosphère, suite à la forte propulsion verticale générée par les éruptions volcaniques. C'est dans la stratosphère qu'on trouve la plupart des aérosols volcaniques, constitués principalement de métaux et de sulfates (Robock, 2000). Dans la troposphère, l'aérosol volcanique peut avoir un impact considérable sur la sûreté du trafic aérien et sur la qualité de l'air.

Une source biogénique d'aérosols secondaires qui proviennent des émissions directes d'hydrocarbures lourds via la végétation et aussi de l'oxydation atmosphérique d'hydrocarbures biogéniques comme l'isoprène. Les pollens et petits déchets végétaux sont aussi une source d'aérosols biogéniques primaires.

1.1.3.3 Impact des aérosols sur la santé

Les aérosols ont un fort impact sur la santé humaine, particulièrement lors des pics de pollution. Les effets des aérosols sont étroitement liés à leur taille et leur composition chimique, en particulier, les particules fines de tailles inférieures à $2.5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}) qui sont principalement des aérosols anthropiques. Elles pénètrent profondément dans le système respiratoire en atteignant les alvéoles pulmonaires (Laden et al., 2006). Contrairement aux particules fines, les aérosols de plus grande taille ne pénètrent pas aussi profondément dans le système respiratoire, néanmoins, ils ont aussi un fort impact sanitaire. Des études épidémiologiques (Anderson et al., 2001) estiment qu'une augmentation moyenne annuelle de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'aérosol de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ (PM₁₀) peut causer entre 5 et 10% de mortalité supplémentaire. D'une façon générale, les composés chimiques présents dans ces aérosols comme les métaux lourds et certains composés organiques comme les PCB (polychlorobiphényles) et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) sont toxiques avec des effets notamment cancérigènes.

1.2 Pourquoi s'intéresser au Bassin Méditerranéen ?

1.2.1 Le Bassin Méditerranéen

Le Bassin Méditerranéen, surnommé « laboratoire climatique de l'Europe » par la communauté scientifique, mobilise la recherche internationale. Cette région est considérée comme l'une des plus sensibles du globe aux conséquences du réchauffement du climat (Lelieveld et al., 2002; Giorgi and Lionello, 2008), du fait de sa position entre l'Europe, l'Afrique et l'Asie. Le Bassin Méditerranéen est affecté par différents types de pollution provenant de ces continents (Millán et al., 1996, 1997; Lelieveld et al., 2002; Schicker et al., 2010). Il est entouré de montagnes et de hauts plateaux, à l'exception du Nord-Est Africain (Fig. 1.5, à gauche). Ces reliefs montagneux favorisent la formation de vents violents comme le Mistral, le Bora, le Sirocco et l'Étésien (Fig. 1.5, à droite), qui contribuent au transport de la pollution continentale vers le Bassin Méditerranéen. La population méditerranéenne connaît aussi une explosion démographique. Ainsi la population des pays riverains est passée de 285 millions à 427 millions d'habitants en 30 ans (de 1970 à 2000) avec plus de littoralisation et d'urbanisation (Figure 1.6). De plus, d'ici 2050, le nombre d'habitants de la région méditerranéenne devrait atteindre entre 500 à 625 millions, la croissance étant principalement attendue au sud et à l'est du bassin méditerranéen. La croissance démographique entraîne souvent une augmentation des émissions de polluants et une réduction du couvert forestier au profit de l'expansion urbaine et de l'agriculture, ce qui détériore la qualité de l'air et aggrave les effets du changement climatique (Yearbook, 2013).

1.2.2 Source des polluants

Les sources locales de pollution sont variées et proviennent essentiellement des villes côtières (Barcelone, Marseille, Alger, Istanbul ou Le Caire) fortement urbanisées et très peuplées (Hodnebrog et al., 2011; Kanakidou et al., 2011; Im and Kanakidou, 2012) ou bien des feux de biomasse qui sévissent en été sur tout le pourtour méditerranéen (Sud-Est de la France, Grèce, Corse, etc.). La pollution, d'origine anthropique comme natu-

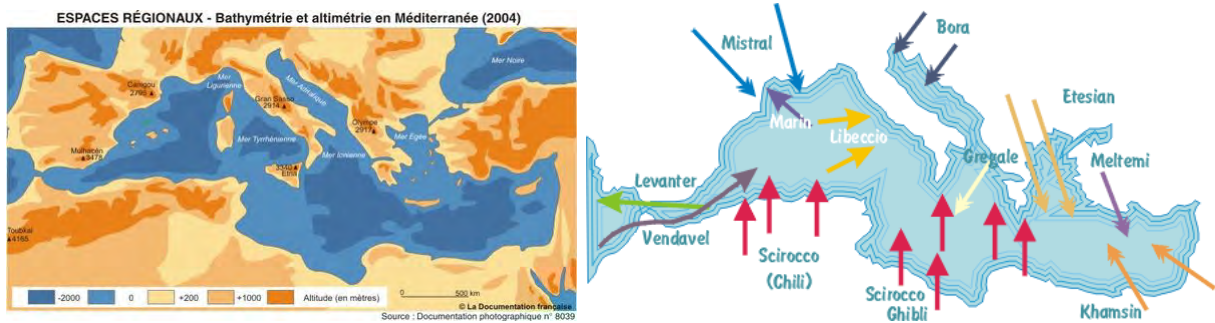


FIGURE 1.5: Relief montagneux entourant le Bassin Méditerranéen (à gauche). Principaux vents régionaux affectant la Méditerranée (à droite). Tiré de "Documentation photographique n 8039 : La Méditerranée en partage (auteur : Jacques Bethemont).

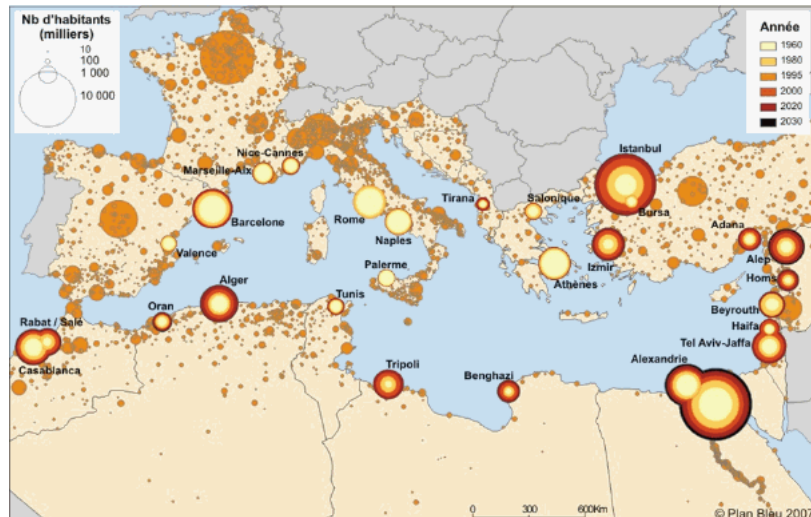


FIGURE 1.6: Croissance de la population des centres urbains et à proximité des zones littorales, dans la région méditerranéenne. Source : Plan Bleu d'après Géopolis 1998 et United Nations Population Division. World Urbanization Prospects : The 2005 Revision.

relle, affectant cette région peut aussi provenir de régions plus lointaines comme l'Europe continentale (Kallos et al., 1998, 2006; Pace et al., 2006), l'Asie, l'été durant la mousson asiatique (Lelieveld et al., 2002; Ricaud et al., 2014), l'Afrique par des poussières désertiques provenant du Sahara (Moulin et al., 1998; Kubilay et al., 2000; Goudie and Middleton, 2001) ou l'Amérique du Nord (Forster et al., 2001b; Stohl et al., 2003; Auvray and Bey, 2005; Cristofanelli and Bonasoni, 2009) par les vents d'ouest (Fig. 1.7). Une fois ces polluants transportés, ils stagnent sur le Bassin Méditerranéen, étant donné que ce dernier est entouré de reliefs. Cette pollution évolue sous l'effet d'un climat méditerranéen chaud, sec et ensoleillé l'été et humide l'hiver. Ainsi de nouvelles espèces chimiques apparaissent comme l'ozone qui atteint des concentrations très élevées en été sur le Bassin Méditerranéen. Ces différentes influences rendent la région méditerranéenne très sensible au changement climatique (Giorgi and Lionello, 2008). Pour toutes ces raisons, et bien d'autres de nature socio-économique, les scientifiques se pressent aujourd'hui au chevet de l'atmosphère méditerranéenne afin de dresser un bilan et aussi pour anticiper l'évolution future de l'environnement atmosphérique du Bassin Méditerranéen et de ses impacts sur le climat régional, la qualité de l'air et la bio-géochimie marine et continentale. Pour répondre à ces questions, plusieurs projets scientifiques ont été mis en place dans le cadre d'un grand programme multidisciplinaire appelé MISTRALS, au sein duquel on trouve le projet international ChArMEx auquel se rattachent ces travaux de thèse.

1.2.3 Le programme MISTRALS

Le programme MISTRALS (Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Scales) est un programme d'observations systématiques et de recherches dédié à l'étude et à la compréhension du fonctionnement du Bassin Méditerranéen et de son environnement. Il a ainsi pour mission de coordonner des programmes interdisciplinaires de recherche sur le Bassin Méditerranéen menés sur toute une décennie (2010-2020), allant de l'étude de l'atmosphère jusqu'aux sciences humaines et sociales. L'objectif ultime est de prédire l'évolution de l'environnement méditerranéen sous tous ses aspects, afin de proposer des mesures d'adaptation et d'atténuation. Le programme MISTRALS s'articule autour de

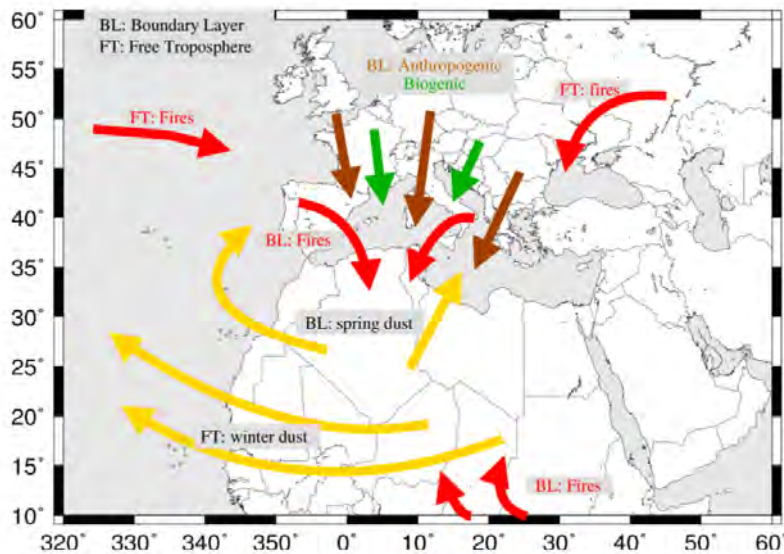


FIGURE 1.7: Synthèse des chemins de transport de tous les types d'aérosols sur le bassin méditerranéen. BL et FT représentent respectivement la Couche Limite (Boundary Layer : BL) et la Troposphère libre (Free Troposphere : FT). Tiré de Menut et al. (2015).

plusieurs programmes thématiques :

HyMeX¹ (Hydrological cycle in the Mediterranean eXperiment) vise à améliorer la compréhension du cycle de l'eau en Méditerranée, avec un intérêt particulier pour l'évolution de la variabilité climatique et pour la genèse et la prévisibilité des événements intenses associés au cycle de l'eau.

MERMeX² (Marine Ecosystem Response Mediterranean eXperiment) est centré sur les évolutions biogéochimiques qui vont s'opérer au sein de la Mer Méditerranée, du fait des changements naturels comme des impacts socio-économiques et sur la manière dont ils vont influencer sur les écosystèmes marins et la biodiversité.

ChArMEx³ (The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) a pour objectif de dresser un bilan actuel et d'anticiper l'évolution future de l'environnement atmosphérique du Bassin Méditerranéen et de ses impacts sur le climat régional, la qualité de l'air et la bio

1. <http://www.hymex.org/>

2. <http://mERMEX.pytheas.univ-amu.fr/>

3. <https://charmex.lsce.ipsl.fr/>

géochimie marine et continentale.

SICMED⁴ (Surfaces et Interfaces Continentales Méditerranéennes) vise l'étude des éco-anthropo-systèmes ruraux et péri-urbains sous contraintes, des conséquences de la variabilité climatique sur les cycles biogéochimiques et hydrologiques, et sur les mécanismes sociaux, économiques et biotechniques couplés aux cycles, afin d'optimiser les modes de gestion des systèmes.

PaleoMeX⁵ (Paleo Mediterranean eXperiment) est consacré à l'étude du changement climatique de l'aire méditerranéenne au cours de l'holocène, soit depuis 10 000 ans environ. De façon générale, il s'agit d'appréhender les interactions entre climat, sociétés et civilisations du monde méditerranéen sur cette période.

BioDivMex⁶ (BioDiversity of the Mediterranean eXperiment) s'attache au suivi de la biodiversité spécifique de la région méditerranéenne, de sa vulnérabilité aux pressions anthropiques et climatiques, qui exercent des impacts multiples, souvent néfastes, sur les habitats caractéristiques et in fine sur la diversité des communautés animales, végétales et microbiennes.

1.2.4 Le projet ChArMEx

Le projet ChArMEx fait partie des principaux programmes du chantier MISTRALS. Il vise à caractériser la pollution gazeuse et particulaire sur le Bassin Méditerranéen et son pourtour, afin de dresser un bilan identifiant les sources, les facteurs qui entrent en jeu ainsi que les conséquences sur l'environnement méditerranéen à court et à long terme. Il a aussi pour objectif d'approfondir notre compréhension du transport à grande distance de la pollution et aussi d'estimer l'évolution future de l'atmosphère dans un contexte de changement climatique sur le Bassin Méditerranéen en étudiant les interactions entre pollution atmosphérique et climat. Le projet ChArMEx repose sur une approche intégrée observation-modélisation. La stratégie expérimentale déploie plusieurs moyens d'observa-

4. <http://www.sicmed.net/>

5. <https://paleomex.lsce.ipsl.fr/>

6. <http://biodivmex.imbe.fr/spip.php?article31>

tions : des mesures aéroportées, des ballons dérivants, des ballons sondes, ainsi que des mesures depuis le sol sur plusieurs sites en France, en Italie et en Espagne, grâce à la mise en place d'instruments de mesures atmosphériques (lidars, radiomètres et mesures physico-chimiques in situ). Les mesures mises en place dans le cadre des différentes campagnes du projet ChArMEx peuvent être séparées en 2 catégories selon la durée d'observations :

Les **EOP** (Enhanced Observation Period) correspondant à des observations plus soutenues dans un nombre limité de stations ; de juin 2012 à juillet 2014, par exemple, a été déployé une station de fond au Cap Corse avec un suivi des gaz, des particules et du rayonnement...

Les **SOP** (Special Observation Period) correspondant à plusieurs campagnes d'observations intenses grâce à un déploiement couplé de ballons dérivants et d'avions. On peut citer 6 campagnes de mesures régionales avec des moyens aéroportés lourds effectuées dans le cadre du programme ChArMEx : TRAQA (Transport and Air Quality above the Mediterranean Sea ; juin et juillet 2012 ; Biagio et al. 2015), ADRIMED (Aerosol Direct Radiative Impact on the regional climate in the MEDiterranean region ; juin et juillet 2013 ; Mallet et al. 2016), SAF-MED (Secondary Aerosol Formation in the Mediterranean, Biagio et al. 2015) et SAFMED+ (en juillet-août 2013 et juin-juillet 2014, respectivement) et enfin la campagne GLAM (Gradient in Longitude of Atmospheric constituents above the Mediterranean basin ; août 2014 ; Ricaud et al. 2017). ChArMEx s'appuie par ailleurs sur l'exploitation de mesures spatiales et de modèles, voire de mesures in situ sur de longues périodes pour l'étude des tendances et de la variabilité. Un work package est dédié à l'étude des évolutions futures, sur la base de modélisations de scénarios.

1.3 Présent et futur du système climatique

1.3.1 Effet de serre

L'effet de serre est un processus naturel du climat terrestre. Il joue un rôle primordial dans la survie de la Terre. Sans lui, la température moyenne serait de -18°C au lieu de 15°C actuellement (Villeneuve and Richard, 2001). Cependant, l'augmentation de

l'effet de serre que le monde connaît actuellement pourrait conduire à un dérèglement climatique. L'effet de serre comprend un certain nombre de processus mettant en jeu des échanges thermiques entre le Soleil, l'atmosphère et la Terre (Fig. 1.8). Une grande partie du rayonnement solaire franchit directement l'atmosphère afin d'atteindre la surface du globe puis la réchauffer. La Terre renvoie à son tour cette énergie dans l'espace sous forme de rayonnement infrarouge. Les gaz à effet de serre (GES) absorbent par la suite ce rayonnement renvoyé par la Terre, en empêchant l'énergie de passer directement de la surface du globe vers l'espace, en réchauffant ainsi l'atmosphère. Le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Evolution du Climat (GIEC) a recensé plus d'une quarantaine de gaz à effet de serre (on Climate Change, 2007) parmi lesquels figurent : la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'Ozone (O_3) troposphérique, le protoxyde d'azote (N_2O), les hydrofluorocarbures (HFC), les perfluorocarbures (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF_6). La plupart des mesures prises pour limiter l'effet de serre passent par la réduction du CO_2 qui représente à lui seul près de 70% des émissions de GES d'origine anthropique, issues principalement de la combustion des énergies fossiles et de la biomasse (Van Vuuren et al., 2011). Il est suivi par le N_2O qui représente 16% des émissions, ce dernier provenant des activités agricoles, de la combustion de combustibles fossiles et aussi de certains procédés industriels. Le CH_4 représente 13% des émissions, il est aussi un précurseur d'ozone, essentiellement généré par l'agriculture. Une partie des émissions provient aussi de la production et de la distribution des énergies fossiles. En 2016, les concentrations de GES ont battu tous les records des 14 derniers millions d'années (Blunden et al., 2017). Ainsi, cette augmentation des GES a amplifié considérablement l'effet de serre au point d'entraîner un réchauffement global. Ce réchauffement affecte les tendances météorologiques de la planète, entraînant avec lui ce qu'on appelle le changement climatique (Moss et al., 2010).

1.3.2 Changement climatique

Notre planète a subi de grands changements climatiques. Son climat a constamment changé en raison de causes naturelles, et il ne compte pas s'arrêter dans le futur. Il y a 100

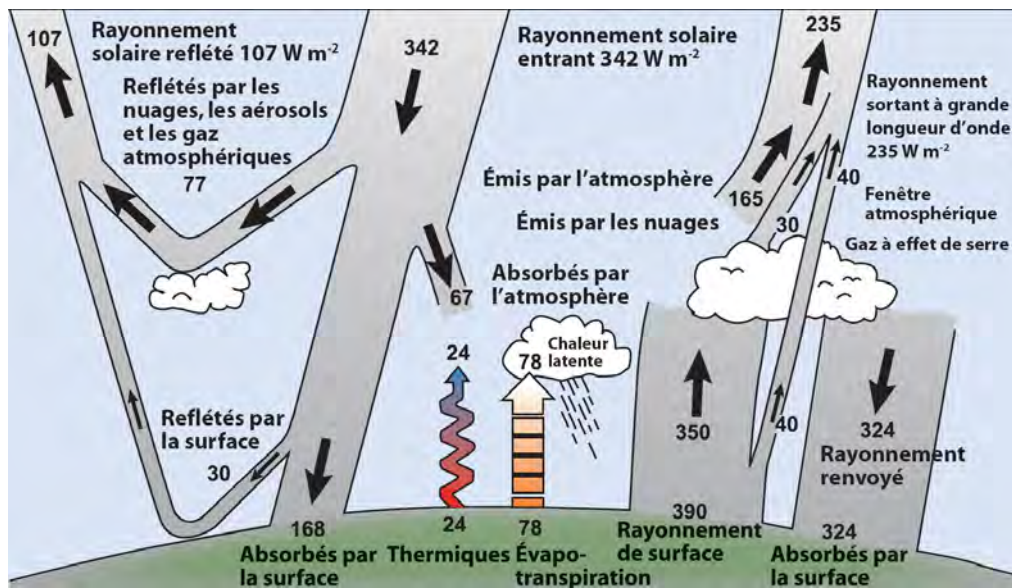


FIGURE 1.8: Schéma synthétisant le processus de l'effet de serre, et l'estimation de la moyenne annuelle globale du bilan énergétique terrestre. Source : Kiehl and Trenberth (1997).

millions d'années, des dinosaures vivaient sur Terre dans un environnement tropical. Il y a à peine 15 000 ans, une grande partie de l'hémisphère nord était couverte de glace, et la calotte glaciaire s'étendait jusqu'à la Mer du Nord. Le changement climatique est souvent caractérisé par un changement significatif de la température moyenne, un changement de la circulation atmosphérique et du cycle de l'eau, par conséquent de la couverture nuageuse et des précipitations. Le changement climatique actuel est, quant à lui, davantage la conséquence directe des activités de l'homme. Un seul siècle (XX^e) a été suffisant pour que la température terrestre moyenne augmente d'environ 0,75°C par amplification de l'effet de serre qui a donc entraîné un accroissement net de la quantité d'énergie retenue par l'atmosphère terrestre (Hansen, 2004). Contrairement à ce qu'on peut croire, les impacts associés à une augmentation de 1° C ou 2° C de la température moyenne mondiale entraîneront un changement climatique extrêmement dangereux pour l'humanité comme pour l'environnement : le GIEC a prédit qu'avec un réchauffement global de 2° C, les tendances météorologiques seront significativement modifiées, associées à une augmentation des événements météorologiques extrêmes tels que les cyclones tropicaux, les inondations, les glissements de terrain et autres tempêtes. Le changement climatique pourrait engen-

drer des conséquences irréversibles pour l'humanité et la vie sur Terre comme la fonte de la glace polaire, l'élévation du niveau de la mer, l'inondation des régions côtières et la diminution de la disponibilité d'eau douce (Rosenzweig et al., 2001).

1.3.3 Forçage radiatif

L'atmosphère terrestre se caractérise par sa capacité à absorber l'énergie sous forme de chaleur et à en émettre. Ainsi pour quantifier l'état d'équilibre du système climatique, la notion du forçage radiatif est communément utilisée. Le bilan radiatif représente l'équilibre entre le rayonnement solaire entrant et les émissions du rayonnement infrarouge sortant de l'atmosphère. Il est exprimé en watt par mètre carré ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$). Un forçage radiatif positif entraîne un réchauffement, tandis qu'un forçage radiatif négatif tend à refroidir. Le bilan radiatif peut être directement perturbé par l'évolution des concentrations atmosphériques de certaines espèces, principalement les GES qui absorbent le rayonnement infrarouge et diminuent son évacuation vers l'espace. D'autres facteurs peuvent affecter le bilan radiatif comme les éruptions volcaniques via les aérosols qui renvoient les rayons solaires à l'extérieur de l'atmosphère terrestre entraînant un refroidissement de la Terre par diminution du rayonnement solaire incident.

Dans les rapports du GIEC (Change, 2007), le bilan radiatif total actuel est comparé au début de l'ère industrielle (vers 1750), distinguant par différence les forçages anthropiques des forçages naturels (Fig. 1.9). L'activité humaine contribue à une évolution du forçage radiatif estimé à $+1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ avec une fourchette d'incertitude comprise entre $+0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ et $+2.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Les GES contribuent en grande partie à cette augmentation. À leur tête, on trouve le CO_2 responsable, à lui seul, de plus de $+1.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, suivi par le méthane et l'ozone troposphérique, tandis que la diminution de l'ozone stratosphérique a plutôt contribué à un léger refroidissement. L'ensemble des aérosols a un effet direct sur le forçage radiatif en absorbant le rayonnement infrarouge dans l'atmosphère, ce qui entraîne en général un refroidissement et donc un forçage radiatif négatif, sachant que certains aérosols entraînent un forçage radiatif positif. En réponse à l'activité humaine, la surface terrestre réfléchit davantage le rayonnement solaire depuis l'ère industrielle. Une

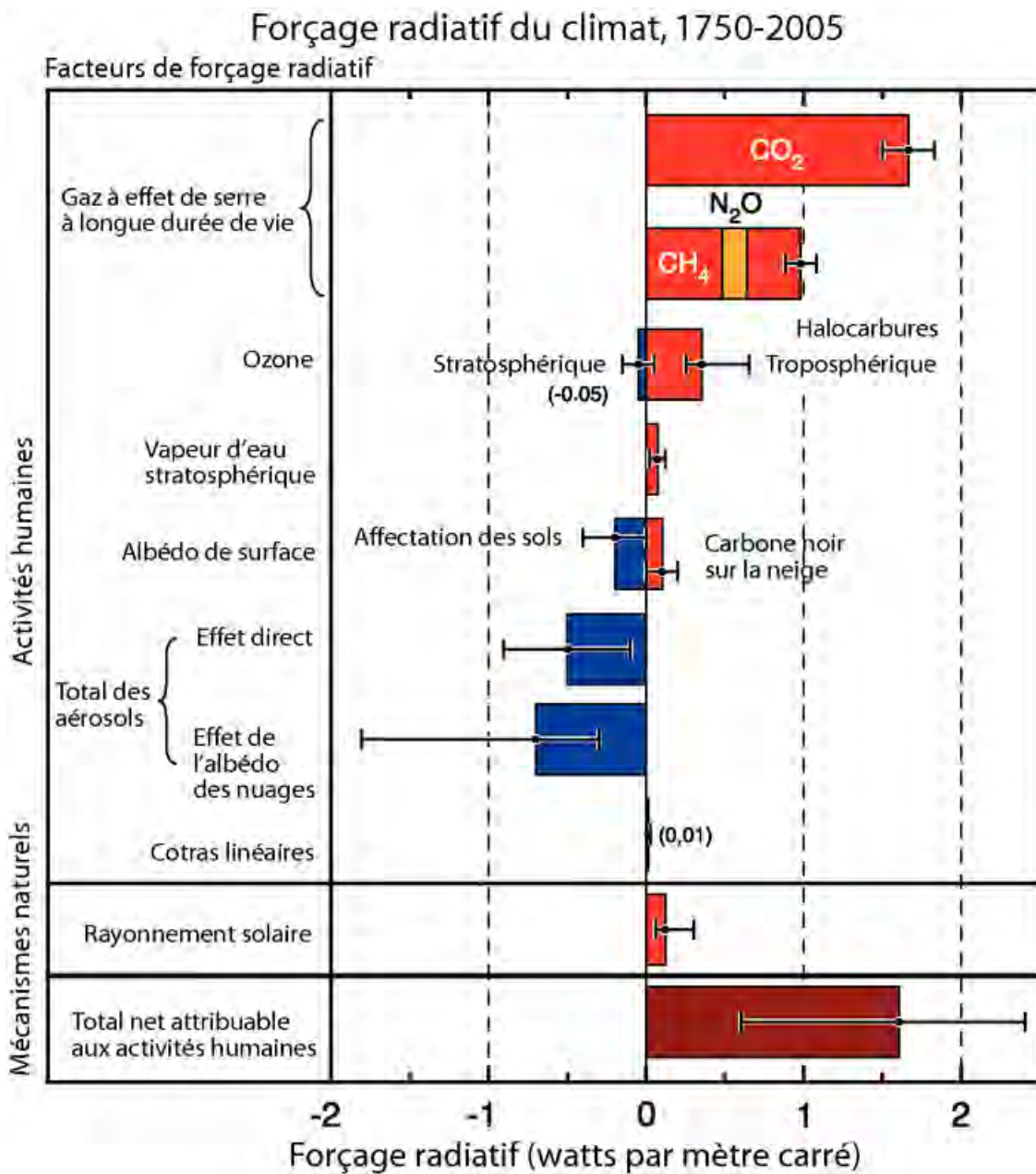


FIGURE 1.9: Résumé des principaux éléments du forçage radiatif du changement climatique. Les valeurs représentent les forçages entre le début de l'époque industrielle (vers 1750) et 2005. Le fin trait noir rattaché à chaque barre de couleur représente le degré d'incertitude correspondant à chaque élément de forçage. Tiré de Change (2007).

partie du changement dans le forçage radiatif est due au forçage naturel, souvent produit par des éruptions volcaniques ou par une variation dans les rayonnements émis par le Soleil. Un renforcement de l'activité solaire depuis l'ère industrielle a entraîné un léger forçage radiatif positif. Les éruptions volcaniques explosives peuvent générer un forçage négatif en injectant dans l'atmosphère d'importantes quantités de poussières et de gaz qui contribuent à rendre l'atmosphère plus opaque au rayonnement solaire.

1.3.4 Les scénarios RCPs

Le GIEC a été créé en 1988 par l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) afin d'évaluer les fondements scientifiques du changement climatique. Lors du 4^{ème} rapport d'évaluation du GIEC, publié en 2007 (Solomon et al., 2007), dans la perspective d'étudier et de décrire le climat futur à l'échelle du globe, le GIEC a établi des scénarios d'émissions de GES appelés SRES (Special Report on Emissions Scenarios ; Nakicenovic et al. 2000) afin de réaliser des projections climatiques représentatives du climat futur à l'aide de modèles climatiques. Ces scénarios se sont inspirés de modèles socio-économiques qui s'appuient sur l'évolution démographique, la consommation énergétique, les politiques publiques ainsi que l'utilisation des sols. Cependant, ces déterminants socio-économiques ainsi que la connaissance du système climatique évoluent en permanence, les pays émergents se développent beaucoup plus rapidement que ce qui a été estimé à l'époque. Les projections démographiques globales ont été revues à la baisse, de 14 milliards d'humains à 10 milliards à l'horizon 2100. L'adoption de politiques climatiques par la plupart des pays, comme l'atteste l'accord historique de Paris (avril 2016), signé par 196 pays, incluant les États-Unis qui se sont retirés récemment (juin 2017) n'était pas inclus dans les scénarios précédents. Le GIEC a donc décidé de définir de nouveaux scénarios pour mieux prendre en compte ce nouveau contexte, et permettre aux climatologues et aux économistes de ne plus travailler de manière séquentielle mais parallèle, afin de gagner en rapidité et en réactivité. Les climatologues pour effectuer des projections climatiques utilisant les scénarios comme entrée, et les économistes pour élaborer les scénarios socio-économiques, à partir de trajectoires

d'évolution des concentrations de GES. La démarche suivie pour la définition des scénarios pour le 5^{ème} rapport d'évaluation du GIEC est donc différente à celle du 4^{ème} rapport (Moss et al., 2010). Ces nouveaux scénarios ne sont pas définis par le GIEC lui-même mais ont été établis par la communauté scientifique pour répondre aux besoins du GIEC.

TABLE 1.1: Types de profils des différents RCPs.

Désignation	Forçage radiatif	Concentration	Forme du profil
RCP2.6	Pic à $\sim 3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ avant 2100 puis déclin	Pic à 490 équiv.-CO ₂ avant 2100 puis déclin	Pic puis déclin
RCP4.5	$\sim 4.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ au niveau de stabilisation après 2100	650 équiv.-CO ₂ (au niveau de stabilisation après 2100)	Stabilisation sans dépassement
RCP6.0	$\sim 6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ au niveau de stabilisation après 2100	850 équiv.-CO ₂ (au niveau de stabilisation après 2100)	Stabilisation sans dépassement
RCP8.5	$> 8.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ en 2100	$> 1\,370$ équiv.-CO ₂ en 2100	Hausse

Ces scénarios sont représentatifs d'évolution de concentration de GES, d'ozone et de précurseurs des aérosols en phase avec un accroissement du bilan énergétique, appelés Representative Concentration Pathways (RCPs). Les RCPs ont été sélectionnés par les scientifiques sur la base de 324 scénarios publiés. Au nombre de quatre, pour éviter un scénario médian «fourre-tout», ces scénarios ont été décrits par Moss et al. (2010). Chacun de ces quatre scénarios RCPs est distingué selon le forçage radiatif qu'il atteint en 2100 : 2.6, 4.5, 6.0 et 8.5 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ (voir Table 1.1 et Figure 1.10 (à gauche)).

- le scénario RCP2.6 est représentatif d'un scénario visant un réchauffement planétaire qui demeurerait probablement inférieur à 2 °C au-dessus des niveaux pré-industriels. Dans ce scénario, le forçage radiatif atteint rapidement un pic proche de 3 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ avant de redescendre à 2.6 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ en 2100 (Van Vuuren et al., 2011).

- le scénario RCP4.5 suppose la mise en œuvre de mesures pour contrôler les émissions. Les émissions de CO₂ repassent sous les niveaux actuels en 2070 et sa concentration atmosphérique se stabilise à la fin du siècle aux alentours de deux fois le niveau pré-industriel

(Clarke et al., 2007; Thomson et al., 2011).

- le scénario **RCP6.0** suppose la mise en œuvre de mesures pour contrôler les émissions. C'est un scénario de stabilisation tout comme le RCP4.5. Dans le RCP6.0, les émissions de CO₂ continuent à augmenter jusqu'en 2080 ; la concentration prend plus de temps pour se stabiliser et dépasse celle du RCP4.5 de 25% (Fujino et al., 2006).

- le scénario **RCP8.5** suppose une approche de type « business as usual ». C'est le scénario le plus pessimiste, mais il reste probable car il correspond à la prolongation des émissions actuelles. En 2100, la concentration atmosphérique de CO₂ atteint trois ou quatre fois le niveau de l'ère pré-industrielle (Riahi et al., 2011).

La Figure 1.10 (au milieu) montre que l'évolution du forçage radiatif suit essentiellement l'évolution des émissions de CO₂ cumulées. Ceci est dû à la forte contribution du CO₂ dans le forçage radiatif, comme l'illustre la Figure. 1.10 (à droite), montrant le niveau de forçage radiatif par catégorie. Ainsi, on trouve le CO₂ en tête, suivi par le CH₄, qui reste relativement constant pour tous les scénarios à l'exception du scénario RCP8.5. L'évolution du N₂O est proportionnel au forçage radiatif pour les 4 scénarios. Les différents RCPs peuvent être caractérisés également par la consommation d'énergie primaire (Fig. 1.11 ; à gauche). Les scénarios RCP2.6, RCP4.5 et RCP6.0 présentent des mesures d'atténuation alors que le RCP8.5 résulte en une consommation d'énergie intensive qui va plus que tripler en raison de l'explosion démographique et de l'utilisation des technologies produisant davantage de GES. En général, tous les scénarios supposent une consommation des énergies fossiles plus élevée à la fin du 21^{ème} siècle par rapport à l'an 2000 (Fig. 1.11 ; à droite), le charbon et le gaz naturel en particulier. L'utilisation du pétrole reste assez constante dans la plupart des scénarios, mais diminue dans le RCP2.6, en raison de son épuisement ainsi qu'aux réglementations climatiques. En revanche, pour le RCP8.5, l'utilisation du charbon va augmenter drastiquement plus que n'importe quel autre paramètre. L'utilisation des énergies non fossiles augmente pour tous les scénarios, en particulier les énergies renouvelables comme l'énergie éolienne et solaire.

En fonction de chaque scénario et des réductions des émissions associées, l'augmentation de la température moyenne globale de l'atmosphère en surface de la mer et des terres à la

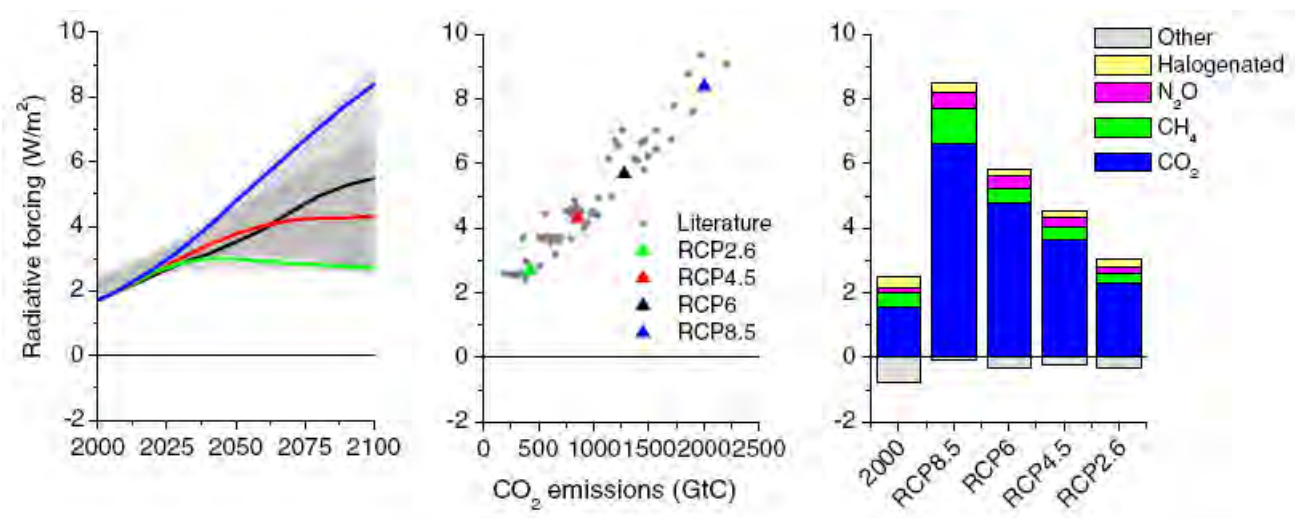


FIGURE 1.10: Évolution du forçage radiatif (à gauche), évolution des émissions de CO₂ cumulées du 21^{ème} siècle en fonction de l'évolution du forçage radiatif (milieu) et niveau de forçage radiatif par catégorie (à droite). La zone grise indique les 98^{ème} et 99^{ème} percentiles (gris clair/foncé) des estimations reportées dans la littérature. Le forçage est relatif aux valeurs pré-industrielles et n'inclut pas l'utilisation des terres (albédo), la poussière ou le forçage par aérosol (nitrate). Tiré de Van Vuuren et al. (2011).

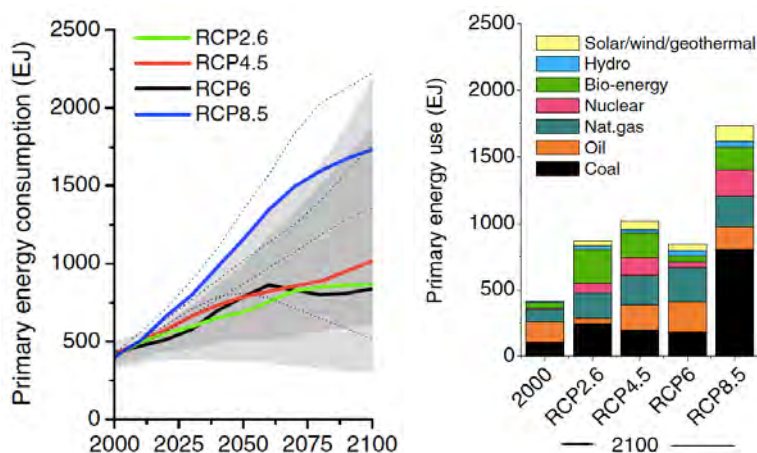


FIGURE 1.11: Développement de la consommation d'énergie primaire pour les différents RCPs. La zone grise indique les 98^{ème} et 99^{ème} percentiles (gris clair/foncé). Les lignes en gris indiquent les quatre scénarios SRES précédents. Tiré de Van Vuuren et al. (2011).

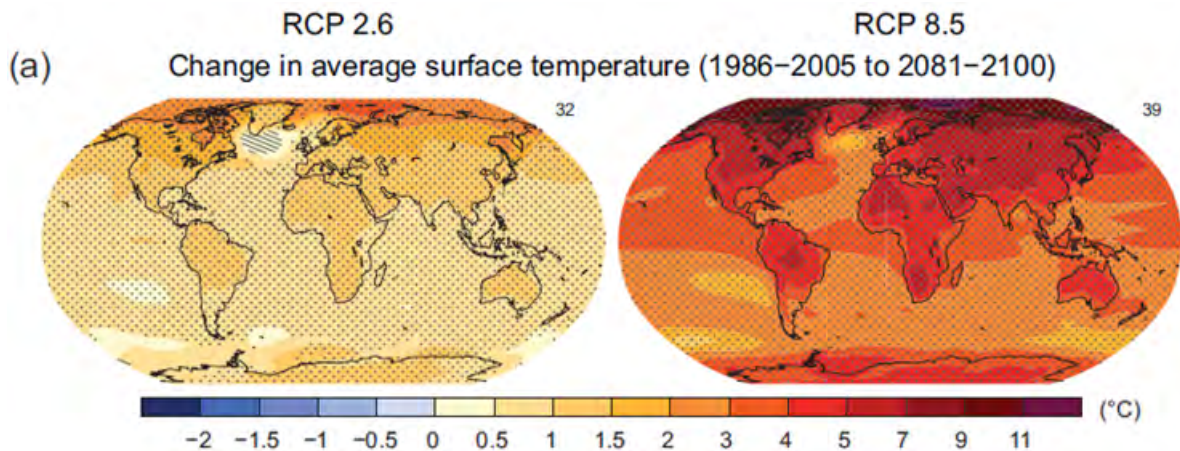


FIGURE 1.12: Évolution de la température de surface moyenne multimodèle pour la période 2081–2100 par rapport à la période 1986–2005, selon les scénarios RCP2.6 (à gauche) et RCP8.5 (à droite). Le nombre de modèles utilisés figure dans l'angle supérieur droit de chaque image. Les pointillés montrent les régions où le changement est significatif. Les hachures signalent les régions non représentatives. Tiré de Change (2007).

fin XXI^e siècle (2081–2100) par rapport à la période 1986–2005 serait entre 0.3 °C et 1.7 °C selon le RCP2.6, entre 1.1 °C et 2.6 °C selon le RCP4.5, entre 1.4 °C et 3.1 °C selon le RCP6.0 et entre 2.6 °C et 4.8 °C selon le RCP8.5. Comme l'illustre la Figure. 1.12, la température augmente en général pour les deux scénarios (RCP2.6 et RCP8.5) avec une large variabilité spatiale et une augmentation plus prononcée sur les continents que sur les océans, pouvant atteindre jusqu'à 10°C en Arctique pour le RCP8.5.

Chapitre 2

Outils de modélisation

Dans le premier chapitre nous avons abordé le contexte scientifique dans lequel se situe ce travail de thèse. Dans le présent chapitre, nous allons présenter les outils et les approches scientifiques et techniques utilisées dans le cadre de cette thèse à savoir : (I) la modélisation numérique de la composition atmosphérique, (II) la modélisation statistique dédiée à l'identification des différentes sources de polluants atmosphériques et (III) les différentes mesures collectées lors des différentes campagnes ChArMEx (2012-2014), que nous allons utiliser par la suite dans notre étude.

2.1 Modélisation numérique de l'atmosphère

2.1.1 Les modèles numériques de l'atmosphère

L'évolution de notre environnement qu'elle soit à court ou à long terme, dans le passé ou dans le futur, relève d'un système d'une extrême complexité. Ce système réunit des éléments de natures différentes : fluides atmosphériques et océaniques, glaciers, ou sols continentaux. Ainsi, la matière, l'énergie et la quantité de mouvement sont échangées en permanence entre ces différents milieux via des processus physiques, chimiques, ou biologiques. Des modèles numériques décrivant ces systèmes ont donc progressivement vu le jour, afin de répondre à un besoin scientifique et social, qu'il s'agisse d'en prévoir

l'évolution à court terme comme la prévision de la qualité de l'air, ou encore d'évaluer l'impact des activités humaines à plus long terme comme le changement climatique. La configuration et la complexité de ces modèles varient selon le système étudié : glace, océan ou atmosphère. Dans cette étude, seuls des modèles atmosphériques sont utilisés, notamment les modèles de chimie transport et les modèles climatiques.

2.1.1.1 Modèle de Chimie Transport

Le modèle de chimie transport, plus connu sous son nom anglais CTM (Chemistry Transport Model), permet de calculer les champs des espèces chimiques et leurs évolutions spatio-temporelles. Il est caractérisé par des processus physiques et chimiques, traduits et écrits sous la forme d'un ensemble d'équations mathématiques ou de relations empiriques résolues généralement de façon approchée à l'aide de machines de calculs qui évoluent en permanence. Un modèle CTM dit "offline" utilise des paramètres en entrée tels que les sources d'émissions provenant de cadastres qui évoluent dans le temps, ainsi que des paramètres météorologiques (vent, température, pression, humidité) provenant d'autres systèmes de modélisation spécifiques. L'utilisation de ces paramètres en entrée du modèle sans les recalculer permet au modèle CTM d'être relativement rapide. Un modèle CTM peut être utilisé pour différentes applications :

- la vérification des hypothèses et l'analyse des épisodes de pollution, en comparant les simulations du modèle à la réalité observée, à savoir les mesures collectées par différents instruments in-situ à la surface ou embarqués à bord d'avions, de bateaux ou de satellites.
- la réalisation des prévisions à court ou à long terme : allant de la prévision de la qualité de l'air à quelques jours sur une région donnée, jusqu'à la prévision sur plusieurs décennies pour le changement climatique. Enfin, les résultats des modèles sont également utilisés par les décideurs afin de tenter de contrer les problèmes de pollution et de réchauffement climatique en élaborant des stratégies d'atténuation et d'adaptation.

2.1.1.2 Modèle de Circulation Générale

Le modèle de circulation générale, connu sous son nom anglais General Circulation Model (GCM), est un modèle numérique traduit sous la forme d'un ensemble d'équations primitives de la mécanique et de la thermodynamique des fluides géophysiques résolues explicitement dans les 3 dimensions spatiales et dans le temps. Les GCM simulent aussi les sources et puits d'énergie ainsi que le transfert du rayonnement. Leur fonction principale est donc de simuler l'atmosphère ou l'océan. En général, les GCM ont de bonnes performances en régions tropicales et tempérées, contrairement aux hautes latitudes. Compte tenu des connaissances qu'on a des processus physiques et chimiques à prendre en compte et des limitations liées à la puissance de calcul, le GCM est considéré comme le modèle numérique le plus complexe et le plus réaliste. Il existe plusieurs catégories de modèles dérivées du GCM, comme l'AGCM (Atmospheric Global Circulation Model) qui ne prend en compte que l'atmosphère, et l'AOGCM (Atmospheric Oceanic Global Circulation Model) qui prend en compte l'atmosphère et l'océan. Une troisième catégorie de modèles GCM dédiés à l'étude de la chimie et du climat, et sont appelés CGCM (Chemistry General Circulation Model). Ils combinent en mode interactif un GCM avec un modèle chimique. Le CGCM permet de traiter simultanément la météorologie et la chimie atmosphérique mais souvent sans que la chimie affecte le climat.

2.1.1.3 Modèle de Chimie Climat

La communauté scientifique étudiant le climat et son évolution future était largement distincte de celle étudiant la stratosphère. Considérant que la stratosphère, qui ne représente que 10 à 20% de la masse atmosphérique, ne pouvait pas avoir une influence notable sur la troposphère, c'est pour cette raison que les études de modélisation de l'atmosphère ont été largement réalisées à partir des modèles GCM et des modèles CTM, sachant que ces modèles ne prennent que partiellement en compte les interactions entre les différents processus : chimiques, dynamiques et radiatifs. La composition chimique dans un CTM n'a pas d'influence sur la dynamique et sur les taux de chauffage puisque les paramètres météorologiques ne sont pas calculés par le modèle mais ils sont spécifiés a priori. Dans

le cas d'un modèle GCM, c'est plutôt la dynamique qui n'a pas d'influence sur la composition chimique qui est spécifiée a priori. Cependant, il s'avère aujourd'hui que l'échange troposphère-stratosphère est plus important que ce que l'on croyait. La composition chimique et dynamique sont fortement couplées dans la stratosphère, ce qui a poussé au développement des modèles de chimie-climat connus sous leur nom anglais CCM (Chemistry Climate Model). Le CCM est un modèle de circulation générale qui contient un schéma de transport de traceurs et un module de chimie. Il utilise les champs des espèces radiatives calculées par le modèle lui-même, ce qui permet une véritable interaction entre la chimie, le rayonnement et la dynamique. Il est ainsi possible de calculer la réponse de l'atmosphère à une perturbation de la composition chimique ou à un forçage quelconque en prenant en compte l'interaction chimie-climat.

2.1.2 Le projet ACCMIP

Le projet ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project) a pour objectif de mieux évaluer l'influence de la composition chimique sur le changement climatique, avec un focus sur l'analyse des forçages climatiques. Il vient compléter les simulations effectuées dans le cadre du projet CMIP5 (Taylor et al., 2012). Le choix des équipes de modélisation, ainsi que les simulations demandées et les protocoles associés ont été définis lors d'une réunion initiale de l'ACCMIP, organisée en avril 2011. L'ACCMIP a défini un ensemble d'expériences de modélisation numériques conçues pour évaluer l'impact à long terme (1850-2100) de la chimie sur les climats passé et futur des simulations CMIP5. Un autre objectif de l'ACCMIP consiste à évaluer et approfondir notre compréhension des processus liés à la chimie et au climat. D'autres simulations supplémentaires ont été fournies afin de mieux comprendre les processus du forçage anthropique autre que le CO₂ (comme l'effet indirect des aérosols). L'un des atouts de l'expérience ACCMIP, c'est qu'elle fournit une large gamme d'estimations grâce à la contribution d'une multitude de modèles climatiques (16 au total).

TABLE 2.1: Liste des 13 modèles ACCMIP utilisés.

Modèle	Centre	Référence
CESM-CAM-Superfast	LLNL, USA	Lamarque et al. (2012)
CMAM	CCCMA, Environment Canada, Canada	Scinocca et al. (2008)
EMAC	DLR, Germany	Jockel et al. (2006)
GEOSCCM	NASA GSFC, USA	Oman et al. (2011)
GFDL-AM3	UCAR/NOAA, GFDL, USA	Donner et al. (2011)
GISS-E2-R	NASA-GISS, USA	Koch et al. (2006)
HadGEM2	Hadley Center, Met.Office, UK	Collins et al. (2011)
LMDzORINCA	LSCE, CEA/CNRS /UVSQ/IPSL, France	Szopa et al. (2012)
NCAR-CAM3.5	NCAR, USA	Lamarque et al. (2011, 2012)
STOC-HadAM3	University of Edinburgh, UK	Stevenson et al. (2004)
UM-CAM	NIWA, New Zealand	Zeng et al. (2008, 2010)
MOCAGE	CNRM, France	Josse al. (2004)
MIROC-CHEM	FRCGC, JMSTC Japan	Watanabe et al. (2011)

TABLE 2.2: Caractéristiques des 13 modèles ACCMIP utilisés.

Modèle	Type	Résolution (Lat° Lon° Nb de niveaux)
CESM-CAM-Superfast	CCM	1.875 2.5 26
CMAM	CCM	3.75 3.75 71
EMAC	CCM	3.75 3.75 90
GEOSCCM	CCM	2.0 2.5 72
GFDL-AM3	CCM	2.0 2.5 48
GISS-E2-R	CCM	2.0 2.5 40
HadGEM2	CCM	1.24 1.87 38
LMDzORINCA	CCM	1.9 3.75 19
NCAR-CAM3.5	CCM	1.875 2.5 26
STOC-HadAM3	CGCM	5.0 5.0 19
UM-CAM	CGCM	2.5 3.75 19
MOCAGE	CTM	2.0 2.0 47
MIROC-CHEM	CCM	2.8 2.8 80

2.1.2.1 Les modèles ACCMIP

Dans cette section, nous fournissons une vue d'ensemble des 13 modèles ACCMIP utilisés dans cette étude dans l'objectif d'étudier l'évolution future de l'ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen entre 2000 et 2100. Les modèles sont répertoriés dans la Table. 2.1. Une description plus complète de chaque modèle a été fournie par Lamarque et al. (2013). La plupart des modèles sont des CCM, sauf pour les modèles STOC-HadAM3 et UM-CAM qui sont des CGCM et MOCAGE qui est un CTM. La résolution horizontale des modèles varie en latitude et longitude de $1.24^\circ \times 1.87^\circ$ pour HadGEM2 à $5.0^\circ \times 5.0^\circ$ pour STOC-HadAM3 (Table. 2.2). Chaque modèle est défini sur un nombre de niveaux verticaux qui varient entre 19 et 90, en coordonnées sigma-hybride. Le degré de complexité des schémas chimiques varie considérablement selon chaque modèle, allant d'un schéma simplifié à 16 espèces gazeuses simulées pour le CESM-CAM-Superfast, jusqu'au schéma le plus complexe à 120 espèces pour le GEOSCCM. Les différences entre les modèles proviennent principalement de la façon avec laquelle sont représentées la chimie et les émissions d'hydrocarbures non-méthaniques (NMHC ; pour non-methane hydrocarbon) dans les modèles. La chimie stratosphérique est représentée dans la plupart des modèles, excepté pour les modèles : HadGEM2, LMDz-OR-INCA et UM-CAM. Le modèle LMDz-OR-INCA utilise une constante comme climatologie pour l'ozone stratosphérique (Li et Shine, 1995), alors que les deux autres modèles sans chimie stratosphérique détaillée, utilisent des données qui varient dans le temps (Cionni et al., 2011).

Les émissions anthropiques et les émissions de biomasse sont spécifiées pour tous les modèles dans le cadre du projet ACCMIP, contrairement aux émissions naturelles qui ont été définies indépendamment pour chacun des modèles. Les modèles ACCMIP peuvent avoir certains aspects en commun tels que la dynamique, la paramétrisation physique ou la convection, mais ces modèles se distinguent clairement en termes de schéma chimique. Par conséquent, les modèles utilisés dans notre étude sont considérés comme distincts (Lamarque et al., 2013). La disponibilité des périodes simulées, des espèces chimiques, ainsi que des scénarios, diffère d'un modèle à l'autre car ces simulations ont été réalisées par des groupes de modélisation différents. Les projections climatiques sont réalisées selon

les 4 RCPs décrits dans le chapitre I. Les RCPs seuls ne permettent pas de représenter toutes les interactions qui entrent en jeu. L'ensemble des modèles ACCMIP simule bien le cycle annuel de l'ozone troposphérique comme l'illustre la Figure 2.1 avec des corrélations entre les simulations et les observations qui varient entre 0.89 et 0.79 à 750 hPa et entre 0.61 et 0.90 à 250 hPa. Il faut aussi noter que les modèles ont tendance à sous-estimer l'ozone troposphérique dans l'hémisphère sud et à le surestimer dans l'hémisphère nord, ce qui est le cas d'ailleurs pour l'ensemble des modèles ayant participé à l'exercice ACCENT (The Atmospheric Composition Change European Network of Excellence ; Dentener et al., 2006). Ce biais provient probablement des incertitudes liées aux émissions (Young et al., 2013).

2.1.3 Le modèle de chimie transport MOCAGE

Le MODèle de Chimie Atmosphérique de Grande Échelle (MOCAGE) est développé au Centre National de la Recherche Météorologique (CNRM) de Météo-France (Peuch et al., 1999; Josse et al., 2004; Teyssède et al., 2007; Guth et al., 2015; Sic et al., 2015). Le modèle MOCAGE s'attache à modéliser l'évolution de la composition de l'atmosphère, pour les constituants gazeux comme pour les aérosols, couvrant une large gamme d'applications, allant de la prévision de la qualité de l'air jusqu'aux études de l'impact du changement climatique, en passant par la modélisation du transport des cendres volcaniques. Dans ce travail de thèse, nous utilisons le modèle de chimie transport MOCAGE pour étudier les processus du transport de la pollution gazeuse lors de plusieurs campagnes de mesures ChArMEx, ainsi que pour calculer le bilan de O₃ et CO au-dessus du Bassin Méditerranéen pour l'année 2012 (chapitre V).

2.1.3.1 Configuration du modèle

L'un des atouts du modèle MOCAGE est sa flexibilité de configuration. Il peut être appliqué à l'échelle globale comme sur d'autres domaines plus restreints avec une résolution plus élevée. Il peut, de plus, modéliser des grilles imbriquées sur plusieurs domaines successifs de résolutions différentes. Ainsi, la configuration standard utilisée est constituée

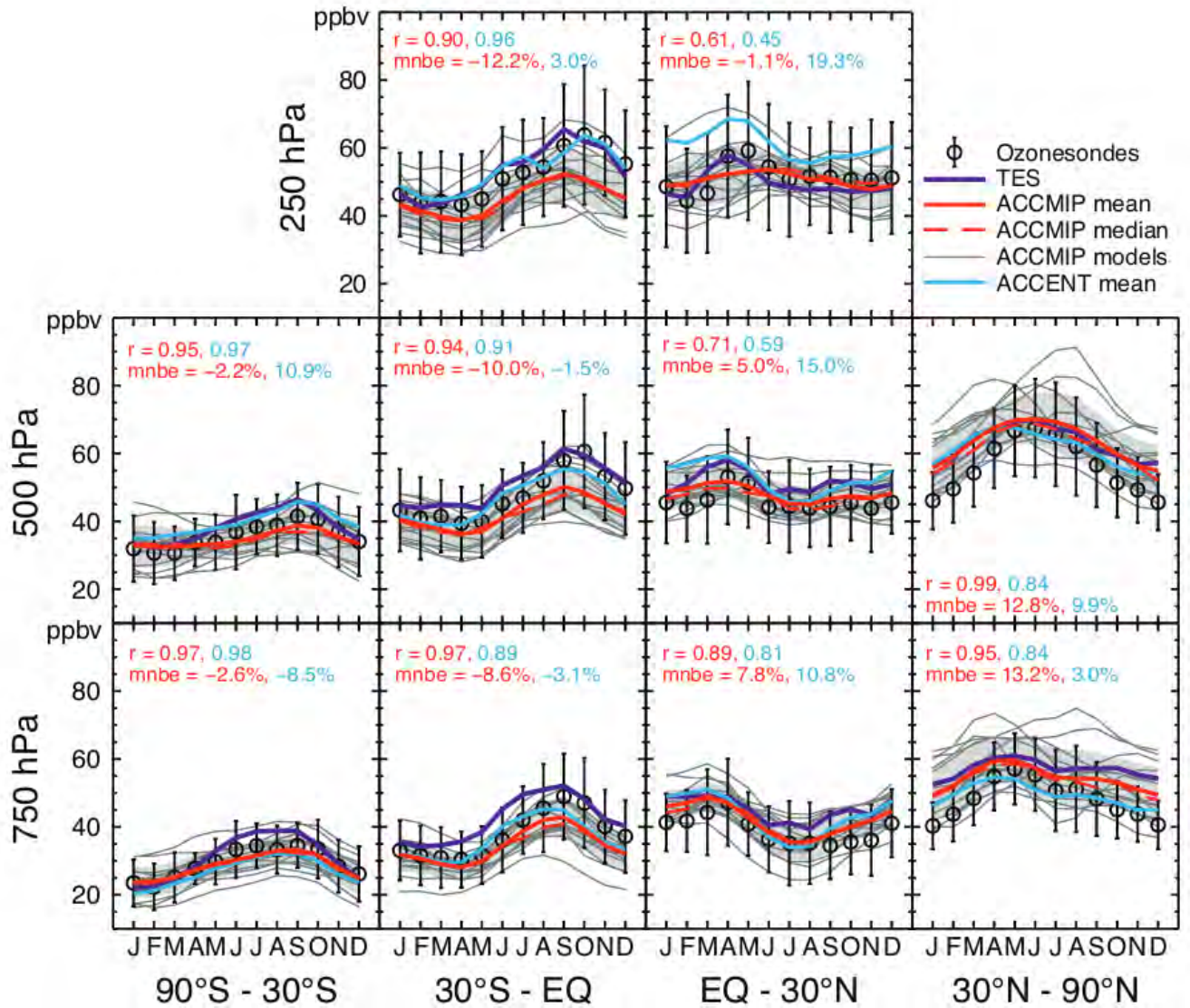


FIGURE 2.1: Comparaison du cycle annuel de l'ozone, entre les observations d'ozone (cercle noir), l'ensemble ACCMIP (trait rouge) et sa médiane (trait rouge pointillé), les modèles ACCENT (ligne bleue) (Stevenson et al., 2006) et les mesures satellitaire (TES) d'ozone (trait violet) moyennés pour différentes bandes de latitude (colonnes) et différentes altitudes (lignes). Tiré de Young et al. 2013.

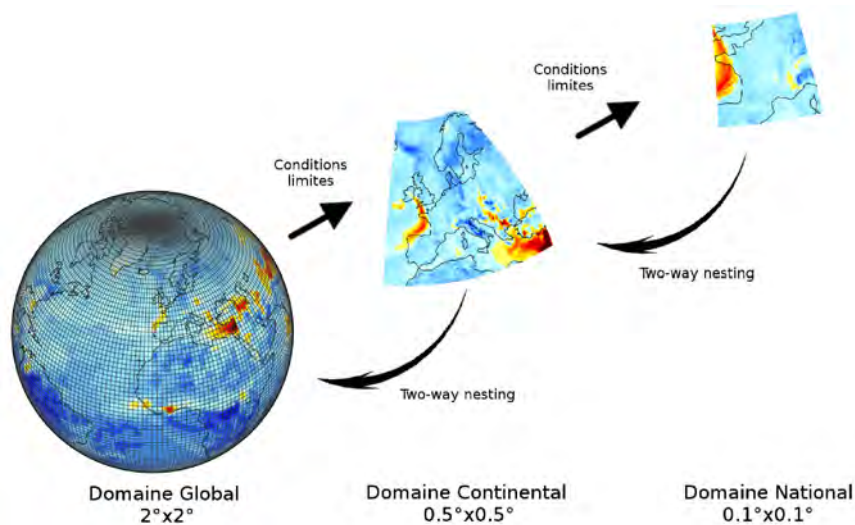


FIGURE 2.2: Les domaines imbriqués de MOCAGE : globe, continental (l'Europe) et national (la France). Cette configuration est utilisée dans l'application opérationnelle PREV'AIR qui permet de connaître la qualité de l'air extérieur au niveau national.

d'un domaine global de résolution $2^\circ \times 2^\circ$, un domaine continental centré sur l'Europe de résolution $0.5^\circ \times 0.5^\circ$, et un domaine régional centré sur la France de résolution $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ (Figure. 2.2). Dans une même configuration, chaque domaine communique bilatéralement avec les domaines qui lui sont reliés. MOCAGE possède d'autres configurations, sur le même principe d'imbrication, avec chaque fois un zoom sur une région en particulier. Sur la verticale, la configuration standard du modèle a 47 niveaux verticaux en coordonnées hybride σ -pression, allant du relief près du sol jusqu'au dernier niveau à 5 hPa. Ces niveaux sont répartis en 7 niveaux dans la couche limite atmosphérique, 20 dans la troposphère et 20 dans la stratosphère. Il existe une deuxième configuration possible à 60 niveaux, allant de la surface jusqu'à 0.07 hPa.

2.1.3.2 Le transport

MOCAGE est un CTM off-line, ce qui signifie que les paramètres météorologiques (vent, température, pression et humidité) nécessaires à la simulation des paramètres chimique ne sont pas calculés par le modèle mais sont fournis à partir de champs pré-calculés par un autre modèle de prévision numérique du temps (PNT) tel que le modèle ARPEGE

(Action de Recherche Petite Echelle Grande Echelle; Déqué et al. 1994), AROME (the Application of Research to Operations at Mesoscale; Seity et al. 2011), ou IFS (the Integrated Forecasting System; Barros et al. 1995), pour les prévisions de qualité de l'air ou par ARPEGE-Climat pour les simulations climatiques. La dynamique de MOCAGE est constituée du processus de transport à grande échelle qui correspond au transport explicitement résolu et du transport sous-maille. Pour son schéma de transport résolu, MOCAGE se base sur une représentation dite semi-Lagrangienne (Williamson and Rasch, 1989). Les phénomènes de transport sous-maille représentés dans MOCAGE sont la convection avec le schéma de Bechtold (Bechtold et al., 2001) et la diffusion turbulente selon Louis (1979).

2.1.3.3 Les émissions

Les émissions sont basées sur des inventaires réalisés par plusieurs organismes, à différentes échelles spatio-temporelles. Les cadastres d'émission sont souvent extraits de la plateforme ECCAD (Emissions of atmospheric Compounds and Compilation of Ancillary Data; Granier et al. 2012), en faisant appel au préprocesseur SUMO (SURface MOdel). Ces émissions sont données en entrée du modèle. Les émissions de certains composés comme les poussières désertiques, les sels marins et les oxydes d'azote émis par les éclairs sont simulées de manière dynamique.

2.1.3.4 La chimie dans le modèle MOCAGE

Pour la chimie gazeuse, le schéma chimique complet utilisé est baptisé RACMOBUS, constitué du regroupement des schémas RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism; Stockwell et al. 1997) pour la troposphère et REPROBUS (Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere; Lefevre et al. 1994) pour la stratosphère. Il contient 107 espèces et 374 réactions, permettant ainsi de décrire aussi bien la pollution urbaine de basse couche que l'évolution de la couche d'ozone dans la stratosphère.

- Le schéma RACM, est un schéma chimique dédié à la modélisation troposphérique, avec 77 espèces et 237 réactions dont 23 photolyses. Toutes les réactions de RACM sont des réactions en phase gazeuse.

- Le schéma REPROBUS, dédié à la modélisation stratosphérique, possède 41 espèces, 23 réactions de photo-dissociation, 72 réactions en phase gazeuse et 7 réactions en phase hétérogène.

2.1.3.5 Les aérosols

Les aérosols sont décrits dans le modèle MOCAGE selon une représentation en 6 classes de taille de particules. Les aérosols primaires intégrés dans le modèle MOCAGE sont les poussières désertiques, les sels marins, le carbone organique (OC pour organic carbon), le carbone suie (BC pour black carbon) et les pollens de bouleau. Récemment, une nouvelle version du modèle MOCAGE a été développée (Guth et al., 2015), qui consiste dans une première phase à la modification du cycle du soufre et la mise en place de l'ammoniac gazeux (NH_3) dans le modèle. Puis, dans une deuxième phase, la nouvelle version consiste à intégrer l'interaction entre les gaz et les particules primaires, pour former des aérosols inorganiques secondaires (SIA pour secondary inorganic aerosols) par l'intermédiaire du module d'équilibre thermodynamique ISORROPIA (Nenes et al., 1998), permettant ainsi de décrire les sulfates et les nitrates. Cependant, les aérosols organiques secondaires (SOA pour secondary organic aerosols) ne sont pas pris en compte dans le modèle. L'introduction des SOA dans MOCAGE est prévue à court terme.

2.1.3.6 Applications du modèle MOCAGE

Il existe une version de MOCAGE sans chimie, appelée MOCAGE-Accident, qui a été développée dans l'objectif de modéliser l'évolution d'un rejet ponctuel de composés chimiques inertes dans l'atmosphère. Les deux versions (MOCAGE et MOCAGE-Accident) sont opérationnelles à Météo-France. Ainsi, MOCAGE-Accident a été considérablement sollicité lors de l'éruption du volcan l'Eyjafjallajokull (Islande) en 2010, et de l'accident de Fukushima (Japon) en 2011. MOCAGE est utilisé de manière opérationnelle depuis 2005 afin d'alimenter la plate-forme française de prévision de la qualité de l'air Prev'Air (<http://www2.prevoir.org/>; Rouil et al. 2009). Il participe également à la plate-forme européenne de prévision de la qualité de l'air MACC/Copernicus (<http://www.copernicus->

atmosphere.eu/), en fournissant des prévisions opérationnelles sur l'Europe. MOCAGE est fortement sollicité dans le domaine de la recherche, comme dans des études traitant la qualité de l'air depuis la campagne ESCOMPTE en 2001 jusque, plus récemment, pour les campagnes TRAQA (2012) et GLAM (2014). Il a également contribué à différents projets de recherche comme MACC. À l'échelle globale, MOCAGE est impliqué dans les projets ACCMIP et CCM-I, qui traitent de l'impact du changement climatique sur la composition chimique de l'atmosphère.

2.1.4 Modélisation des masses d'air

Pour identifier les sources potentielles de polluants atmosphériques impactant une région donnée, plusieurs outils de modélisation peuvent être utilisés. Comme on l'a vu précédemment, les modèles CTM sont utilisés afin de modéliser la composition chimique de l'atmosphère et son évolution dans le passé comme dans le futur. Ils sont généralement complexes et gourmands en termes de temps de calcul. De plus, un modèle CTM dépend fortement des émissions fournies en entrée et les erreurs liées à l'estimation de ces émissions se traduisent en sortie de modèle en potentielle source d'incertitude. Il existe d'autres modèles complémentaires qui permettent d'identifier les sources de polluants impactant une région donnée, parmi lesquels on peut citer les modèles de dispersion atmosphérique et les modèles de trajectoires (Trajectory Model).

2.1.4.1 Modèle de dispersion

Les modèles de dispersion atmosphérique (LPDM pour Lagrangian Particle Dispersion Model) sont des modèles déterministes qui prennent en entrée les champs de vents ainsi que les inventaires d'émissions des polluants, afin d'évaluer l'impact de ces sources sur la concentration des polluants à un endroit donné. Ces modèles suivent les trajectoires chaotiques des masses d'air sous la forme d'une distribution de probabilité (Fleming et al., 2012a). Contrairement aux modèles de trajectoires qui suivent le mouvement d'une seule parcelle d'air dans le temps, un modèle de dispersion a l'avantage d'être plus précis car les parcelles d'air se déplacent indépendamment les unes des autres. Ces parcelles d'air

peuvent donc apporter une information supplémentaire, comme c'est le cas pour le schéma d'advection qui est mieux représenté dans un modèle de dispersion que dans un modèle de trajectoires (Stohl et al., 2002). Parmi les modèles de dispersion les plus utilisés, on peut notamment citer FLEXPART (FLEXible PARTicle dispersion model; Stohl et al. 2005) et NAME (Numerical Atmospheric dispersion Modeling Environment; Jones et al. 2007).

2.1.4.2 Modèle de trajectoires

Les modèles de trajectoires sont des modèles numériques qui permettent d'estimer le chemin d'une parcelle d'air et d'identifier son origine en suivant cette parcelle dans l'espace et dans le temps, en partant d'un point donné (récepteur). Ces modèles prennent en entrée des champs météorologiques afin de calculer les rétro-trajectoires. Ils sont suffisamment robustes pour étudier le transport des polluants atmosphériques à courte, moyenne et longue distance. Depuis leur apparition (Danielsen and Bleck, 1967) jusqu'à aujourd'hui, ces modèles sont considérablement utilisés par la communauté scientifique et largement cités dans la littérature. Parmi les modèles les plus utilisés, on trouve les modèles HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Trajectory; Draxler 2010; Stein et al. 2015) et FLEXTRA (FLEXible TRAjectory model; Stohl et al. 2005). En raison des erreurs issues des champs du vent en entrée du modèle, l'incertitude des trajectoires augmente avec le temps le long du chemin (Seibert, 1993). D'autres incertitudes découlent de l'interpolation des données météorologiques, des hypothèses concernant le transport vertical, ainsi que les erreurs liées à l'absence du transport sous-maille comme la turbulence et la convection (Polissar et al., 1999). Cependant, l'utilisation d'un grand nombre de rétro-trajectoires suivant une approche statistique représente mieux le processus du transport atmosphérique (Moody et al., 1995).

2.1.4.2.1 Le modèle HYSPLIT

Le modèle HYSPLIT (Stein et al. 2015) est un modèle lagrangien largement utilisé par la communauté scientifique pour l'étude des trajectoires et la dispersion atmosphérique,

afin d'identifier les sources des polluants. Il prend en entrée des données météorologiques pour calculer des rétro-trajectoires. Dans notre cas, nous avons introduit en entrée des réanalyses météorologiques GDAS (Global Data Assimilation System) fournies par la NOAA/NCEP (National Oceanic and Atmospheric Administration/National Center for Environmental Prediction) et le NCAR (National Center for Atmospheric Research). Ces réanalyses ont vu le jour dans l'objectif de produire de nouvelles analyses atmosphériques en utilisant des techniques d'assimilation de données en considérant davantage d'observations et de contrôles de qualité. Ces réanalyses ont une résolution en latitude et en longitude de 2.5° . Le modèle HYSPLIT a été utilisé dans le cadre de cette thèse afin de calculer des rétro-trajectoires à 10 jours (240 heures) toutes les 3 heures sur une période de 3 ans (2012-2014) pour chaque situation (voir chapitre IV). Nous l'avons aussi utilisé pour caractériser le transport des masses d'air polluées provenant des régions-sources lors des différentes campagnes de mesures ChArMEx (voir chapitre V).

2.2 Modélisation statistique

2.2.1 Classification des masses d'air

La direction et la vitesse des vents permettent d'identifier les sources des masses d'air arrivant sur un site donné. Cependant ces masses d'air peuvent prendre des trajectoires très variables, particulièrement quand on s'éloigne du site étudié. Il s'avère donc que l'utilisation directe des champs de vents peut entraîner des erreurs d'interprétation particulièrement quand on s'intéresse au transport à moyenne ou longue distance. Dans ce cas, les rétro-trajectoires sont une bonne alternative pour identifier les chemins de transport des masses d'air arrivant sur un site récepteur. Toutefois, l'étude peut vite devenir délicate et fastidieuse quand le nombre des rétro-trajectoires est élevé. Une approche statistique permet donc de réduire ces différentes incertitudes. En effet, il faut regrouper les différentes trajectoires dans des classes ayant le même comportement, permettant ainsi de réduire considérablement les incertitudes et les limitations liées aux trajectoires individuelles (Stohl, 1998; Fleming et al., 2012b). Il existe un large panel de techniques utilisées

visant à partitionner et à différencier les masses d'air, parmi lesquelles on trouve la classification statistique non-supervisée (connue en anglais sous l'appellation clustering). C'est une technique statistique multivariée (multidimensionnelle), considérée comme robuste pour classer les différentes trajectoires des masses d'air. Dans notre cas, le clustering consiste à représenter les différentes trajectoires sous forme d'un nombre réduit de clusters, tel que chaque cluster est représentatif d'un groupe de trajectoires selon un critère de ressemblance défini au préalable, qui peut être la source, la direction ou le comportement des différentes trajectoires. Ces clusters permettent ainsi de regrouper les trajectoires selon un critère de similitude, tout en fournissant l'histoire des masses d'air et la climatologie correspondante des différents polluants sur un site récepteur donné. Les erreurs issues de ces rétro-trajectoires sont ainsi réduites. Dans l'approche de la classification non-supervisée, les clusters ne sont pas identifiés a priori contrairement à la classification supervisée. Le principe de la classification non-supervisée consiste à regrouper les masses d'air les plus semblables au sein d'une même classe (homogénéité intra-classe) de telle sorte que les classes soient les plus dissemblables possibles (hétérogénéité inter-classe). Dans ce cas, un critère de ressemblance doit être défini, sous la forme d'une matrice de distances, exprimant la distance existante entre chaque trajectoire. Plus les trajectoires sont identiques plus la distance sera petite et vice versa. Le choix d'une mesure de distance appropriée est primordial afin d'avoir des classes représentatives des différentes masses d'air. Nous pouvons distinguer deux types de classification non-supervisée :

La classification hiérarchique est une technique qui consiste à rassembler les masses d'air de manière itérative afin de produire un dendrogramme ou arbre de classification. Elle est hiérarchique car elle produit des classes de plus en plus vastes (ascendante) ou de plus en plus étroites (descendante), incluant des sous-groupes. En découpant cet arbre à une certaine hauteur, on trouvera la partition désirée. Cette classification est souvent utilisée quand le nombre de clusters est inconnu. Pour calculer des distances entre masses d'air dans un espace multidimensionnel, il existe un large choix de mesure de distances qui dépend du type des données utilisées et aussi de l'objectif de la classification. La distance euclidienne est souvent sélectionnée (Fleming et al., 2012b) mais d'autres distances

(Ward's, Average-linkage et centroid) peuvent être choisies comme dans les études climatologiques (Kalkstein et al., 1987).

La classification non-hiérarchique est une technique qui consiste à rassembler les masses d'air de manière itérative afin de produire un nombre de classes fixé a priori, utilisant une mesure de distance choisie selon la problématique traitée. L'algorithme k-means (MacQueen et al., 1967) est la méthode de classification la plus communément utilisée pour regrouper les trajectoires. D'autres méthodes de classification sont utilisées comme la classification floue de Fuzzy mean-c et la classification de Kohonen Self-Organizing Maps (SOM) (Fleming et al., 2012a). Les mesures de distance les plus utilisées sont la distance euclidienne et l'écart quadratique moyen (RMSD ; Root-Mean-Square Deviation). D'autres distances plus spécifiques peuvent être choisies comme dans notre étude où nous avons utilisé la distance angulaire. La classification non hiérarchique a été sélectionné dans de nombreuses études (Sharma et al., 2006; Eneroth et al., 2007; Huang et al., 2010) car elle est plus adaptée pour un grand nombre de trajectoires à classifier et souvent plus robuste que la classification hiérarchique.

2.2.1.1 Distance angulaire

La matrice de la distance angulaire mesure la similarité entre les points de chaque paire de trajectoires pris à la même échéance temporelle en fonction de leur angle par rapport à l'origine qui est dans ce cas le site récepteur (Sirois and Bottenheim, 1995). La mesure angulaire a la capacité de capturer les mécanismes les plus importants de la circulation atmosphérique. Cette mesure de distance est appropriée à notre étude au-dessus du Bassin Méditerranéen, qui est une région influencée par plusieurs courants (e.g. le Mistral, la Tramontane et le Sirocco), susceptibles de dévier les masses d'air près des sources. Cette distance permet donc de différencier les masses d'air apportant des polluants ayant des caractéristiques chimiques et des origines géographiques similaires. La mesure de la distance angulaire est définie comme suit :

$$d_{1,2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos^{-1} \left(\frac{A_i + B_i - C_i}{2\sqrt{A_i B_i}} \right),$$

$$A_i = (X_1(i) - X_0)^2 + (Y_1(i) - Y_0)^2,$$

$$B_i = (X_2(i) - X_0)^2 + (Y_2(i) - Y_0)^2,$$

$$C_i = (X_2(i) - X_1(i))^2 + (Y_2(i) - Y_1(i))^2.$$

où X_0 et Y_0 sont les coordonnées du site récepteur étudié. $(X_1(i), Y_1(i))$ et $(X_2(i), Y_2(i))$ sont les coordonnées des segments i pour les deux trajectoires. Le choix du nombre de classes peut être déterminé a priori ou orienté par l'examen de la variance interclasse en fonction du nombre de classes (Dorling et al., 1992). La Figure 2.3 montre un exemple de calcul de la distance angulaire sous forme d'un schéma simplifié.

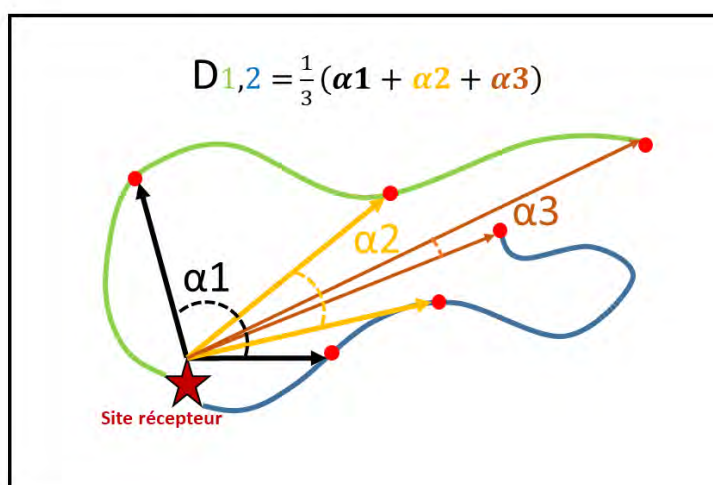


FIGURE 2.3: Schéma simplifié de calcul de la distance angulaire entre deux rétro-trajectoires 1 (en vert) et 2 (en bleu).

2.2.2 Modèle statistique sources-récepteur orienté

L'utilisation des trajectoires des masses d'air seules ne permet pas d'identifier objectivement les sources de polluants. Par conséquent, un nouveau type de modèle a vu le jour afin d'identifier les sources des différents polluants, en localisant les zones géographiques qui entrent en jeu. Ces modèles sont appelés modèles sources-récepteur orientés. Le principe de ces modèles consiste à combiner l'information fournie par la rétro-trajectoire des

masses d'air et celle donnée par les observations des concentrations en polluants effectuées au-dessus d'un site donné. Chaque modèle permet d'identifier les sources de pollution en fournissant une distribution spatiale de probabilités ou de concentrations. Il existe plusieurs modèles sources-récepteur orientés parmi lesquels nous avons choisi deux modèles complémentaires pour l'identification des sources de pollution : (1) Potential Source Contribution Function (PSCF) et Concentration Weighted Trajectory (CWT)

2.2.2.1 Probabilité conditionnelle PSCF

Le modèle PSCF est une probabilité conditionnelle décrivant la distribution spatiale des probabilités indiquant les sources géographiques des polluants, utilisant des trajectoires arrivant au site récepteur ainsi que les mesures de concentrations des polluants sur le même site (Polissar et al., 2001a). Le modèle PSCF a été largement utilisé pour identifier les différentes sources de polluants (Ashbaugh et al., 1985; Lupu and Maenhaut, 2002; Pekney et al., 2006; Fleming et al., 2012a). Begum et al. (2005) ont par exemple montré la capacité de la probabilité PSCF à déterminer l'emplacement des feux de forêt au Québec comme le montre la Figure 2.4. La valeur du PSCF peut être définie comme la probabilité conditionnelle qu'une parcelle d'air ayant une concentration élevée ($> 90^{\text{ème}}$ percentile) à son arrivée sur le site récepteur passe à travers la cellule (i, j) . Cependant la significativité de la valeur du PSCF dépend du nombre de trajectoires qui passent par chaque cellule. Ainsi un nombre important de trajectoires induit plus de significativité. Le modèle PSCF est défini comme suit :

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}$$

où n_{ij} est le nombre de fois que les trajectoires ont traversé la cellule (i, j) (indépendamment de la durée passée dans cette cellule) et m_{ij} est le nombre de fois où la concentration du composé étudié était relativement élevée ($> 90^{\text{ème}}$ percentile) lorsque la trajectoire est arrivée au point récepteur. À partir d'un certain seuil, plus le nombre n_{ij} est élevé, plus la valeur du PSCF est robuste. Ainsi, pour réduire l'effet sur la PSCF associé au petit nombre n_{ij} , une fonction de pondération $W(n_{ij})$ discrète est multipliée

par la valeur de la PSCF (Zeng and Hopke, 1990) pour mieux refléter l'incertitude des valeurs de la probabilité (Polissar et al., 2001a,b). En d'autres termes, les cellules avec peu de données ont été pénalisées afin de réduire leurs effets. Cette fonction de pondération peut être constituée grâce à des valeurs seuils ou plutôt en utilisant une métrique comme la moyenne ou la médiane. Dans notre cas, la fonction $W(n_{ij})$ a été définie comme suit :

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1 & 2m < n_{ij}, \\ 0.8 & m < n_{ij} < 2m, \\ 0.6 & \frac{m}{2} < n_{ij} < m, \\ 0.4 & \frac{m}{4} < n_{ij} < \frac{m}{2}, \\ 0.2 & \frac{m}{6} < n_{ij} < \frac{m}{4}, \\ 0.05 & n_{ij} < \frac{m}{6}. \end{cases}$$

où i et j sont les indices de la grille, n_{ij} est le nombre de fois que les trajectoires ont traversé la cellule (i, j) et m est la moyenne du nombre total des points dans chaque grille.

2.2.2.2 Le modèle CWT

La probabilité conditionnelle PSCF nous permet d'identifier les sources de polluants à concentration élevée, généralement supérieure à un certain seuil ($> 90^{\text{ème}}$ percentile dans notre cas). Cependant, le PSCF ne distingue pas les sources à concentration modérée de celles à concentration élevée (Hsu et al., 2003). Afin de compléter cette information fournie par le PSCF, une autre approche a été développée par la communauté scientifique afin d'identifier la provenance des concentrations modérées et élevées. Cette approche est connue sous son nom anglais Concentration Weighted Trajectory (CWT) ou Concentration Fields (CF) (voir Seibert et al. 1994). Pour chaque cellule de la grille (i, j) , le CWT est calculée et définie comme suit :

$$CWT_{ij} = \frac{1}{\sum_{k=1}^N \tau_{ijk}} \sum_{k=1}^N c_k \tau_{ijk}$$

Où i et j sont les indices de la grille, k l'indice de la trajectoire, N le nombre total des rétro-trajectoires utilisé dans l'analyse, c_k la concentration du polluant mesuré au site récepteur associé à la trajectoire k et τ_{ijk} est le temps de séjour de la trajectoire k dans la cellule de grille (i, j) . L'approche CWT permet d'avoir une information supplémentaire

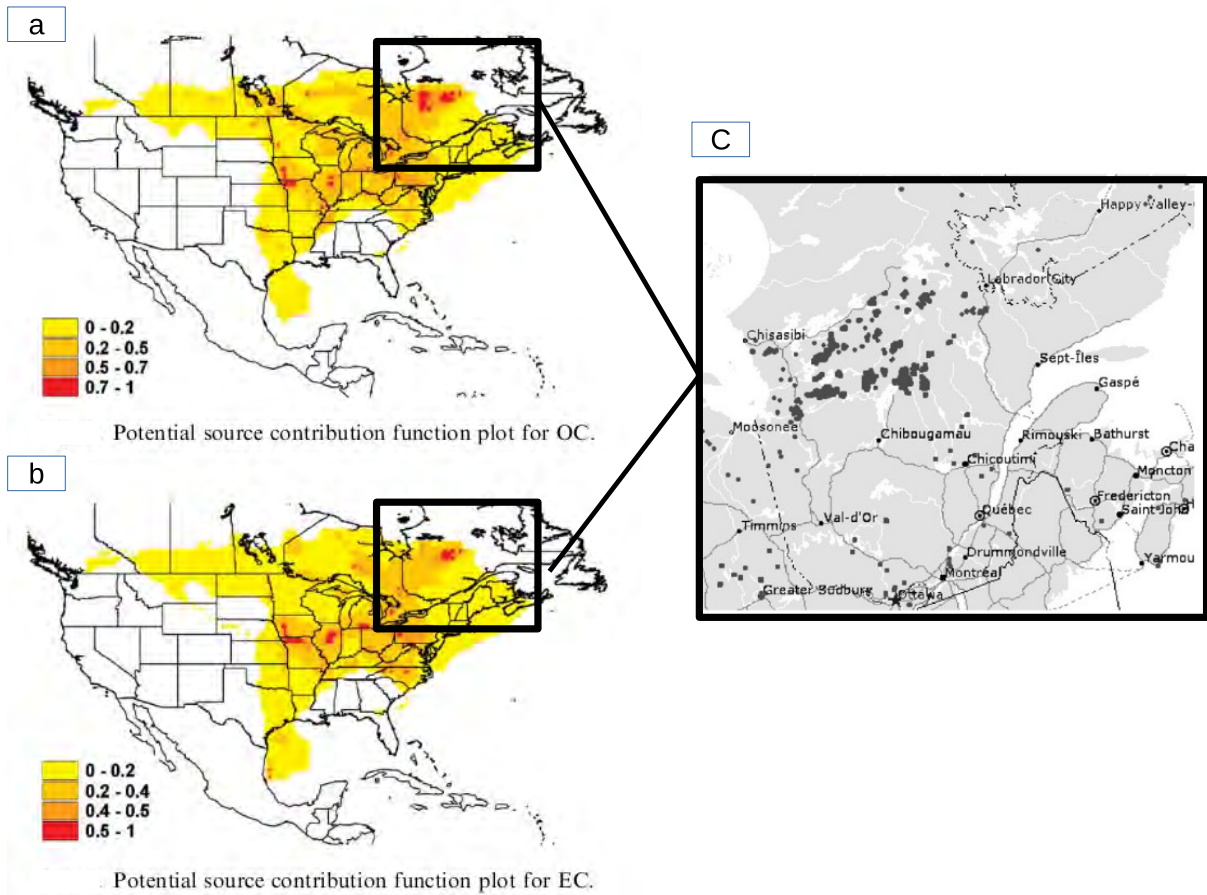


FIGURE 2.4: Détection des feux de forêt au Québec en utilisant la probabilité conditionnelle PSCF (Begum et al., 2005). Les résultats de PSCF sont présentés sous forme de cartes représentant la zone en question (Québec) et indiquant des valeurs de PSCF comprises entre 0 et 1. Les cartes de PSCF pour (a) le carbone organique (OC pour Organic Carbon), et (b) le carbone suie (EC pour Elemental Carbon) indiquent de vastes régions à l'est de la partie sud de la Baie d'Hudson. Le modèle PSCF a clairement identifié les lieux des incendies (c) l'emplacement des feux détecté par des images satellitales. Il y a clairement une bonne correspondance entre la localisation des feux par les images et les valeurs élevées de PSCF.

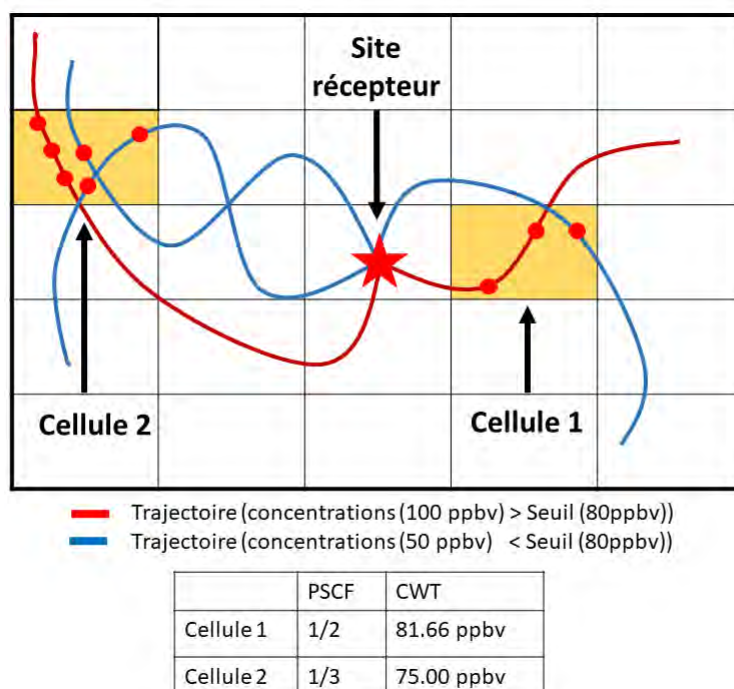


FIGURE 2.5: Schéma simplifié de calcul de la probabilité PSCF et des concentrations CWT. Les trajectoires sont séparées en deux catégories : des trajectoires qui correspondent à des concentrations supérieures à un certain seuil (80 ppbv) en rouge et celles inférieures à 80 ppbv en bleu. Le temps de résidence des trajectoires traversant une cellule donnée est représenté par le nombre de points rouges dans chaque cellule multiplié par le nombre d'heures fixe (3 heures dans notre étude) séparant chaque paire de point successifs de la même trajectoire.

sur la distribution spatiale des niveaux de concentration de polluants atmosphériques. Une valeur élevée de CWT_{ij} signifie que les rétro-trajectoires qui traversent la cellule de grille (i, j) sont statistiquement susceptibles de transporter les concentrations élevées mesurées sur le site récepteur. Le logarithme du CWT peut être aussi utilisé puisque les distributions des concentrations suivent relativement la loi normale. la Figure 2.5 montre un exemple de calcul des modèles PSCF et CWT sous forme d'un schéma simplifié. Les modèles CWT et PSCF sont complémentaires et donnent quasiment les mêmes résultats (Lupu and Maenhaut, 2002; Hsu et al., 2003).

2.3 Les observations in situ

Pour mieux comprendre l'évolution de la composition chimique et climatique de l'atmosphère, il faut à la fois faire appel aux observations et à la modélisation numérique. L'observation nous permet d'avoir l'information considérée comme la plus proche de la réalité sur un ensemble de points à un instant donné. Ceci n'empêche pas que les informations provenant des instruments de mesures soient lacunaires, et doivent donc être complétées et éventuellement mises en doute à l'aide des modèles numériques. Le modèle numérique simule la composition de l'atmosphère avec plus de flexibilité et de couverture spatio-temporelle. En utilisant ces modèles numériques, on fait appel à plusieurs processus complexes et non-linéaires. Il est donc nécessaire de confronter les simulations issues de ces modèles à des mesures plus proches de la réalité, afin d'évaluer, de valider ou de développer ces modèles. Enfin, l'approche couplée observation-modélisation s'avère indispensable afin de mieux comprendre l'évolution de l'atmosphère.

Les observations peuvent être distinguées de manières différentes selon le critère choisi (la couverture temporelle ou spatiale, l'espèce mesurée ou le type d'instrument utilisé).

Dans notre cas, on peut distinguer les observations selon leurs provenances :

- les mesures provenant de réseaux d'instruments terrestres ou maritimes,
- les mesures spatiales fournies par les instruments à bord de satellites,
- les données collectées lors de campagnes de mesures spécifiques localisées et ciblées sur une région, un phénomène et une période.

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse plutôt aux 1^{ère} et 3^{ème} catégories de mesures.

2.3.1 Les observations de surface Air Quality e-Reporting

La base de données Air Quality e-Reporting (AQeR) correspond à des observations moyennes horaires mises en place par les pays membres de l'EEA (European Environment Agency), y compris les pays de l'Union Européenne. La base AQeR est une base de données dédiée à la qualité de l'air, qui remplace la base de données AIRBASE (European AIR quality dataBASE). AQeR comprend des mesures sous la forme de séries temporelles

pluriannuelles, ainsi que des statistiques sous forme de métriques calculées pour un certain nombre de polluants atmosphériques. Ces mesures in situ sont fournies pour chaque station et sont représentatives d'une certaine zone géographique qui dépend des sources qui entourent la station et du polluant considéré. Il existe différentes typologies de stations de mesure de la qualité de l'air selon la classification européenne en vigueur. Chaque station est catégorisée par la combinaison de deux variables qualitatives, la première variable détermine le type géographique de zone (urbain, périurbain et rural), et la deuxième variable distingue différentes stations (trafic, industriel et fond) selon leurs proximités aux sources de pollution. Une station de type industriel-urbain est, par exemple, représentative d'une zone à proximité d'une ou de plusieurs infrastructures routières urbaines, contrairement à une station fond-rural qui est représentative d'une zone éloignée de toute source de pollution. Cette classification permet de faire des études plus ciblées sur la qualité de l'air en distinguant entre les différentes stations types selon leur exposition à la pollution. Cependant, certaines classes sont plus sensibles à cette classification et elles peuvent entraîner de fausses interprétations. Il s'avère donc important de développer d'autres classifications complémentaires. Une nouvelle classification a été développée par Météo-France (Joly and Peuch, 2012a), basée sur la variabilité temporelle des observations afin de déduire l'étendue de la représentativité spatiale de la station étudiée. L'analyse linéaire discriminante a été utilisée afin de classer les différents sites en se reposant sur plusieurs paramètres de variation temporelle comme le cycle diurne et l'effet des weekends. Pour chaque espèce, les stations sont classées de 1 à 10 : 1 pour les stations représentatives du milieu rural loin des sources, et 10 pour les stations les plus polluées représentatives d'un site de trafic urbain.

2.3.2 Les observations aéroportées dans le cadre du programme ChArMEx

La campagne **TRAQA** a été la première campagne de mesures dans le cadre du projet ChArMEx (Biagio et al., 2015). Elle a eu lieu l'été 2012, du 11 juin jusqu'au 08 juillet

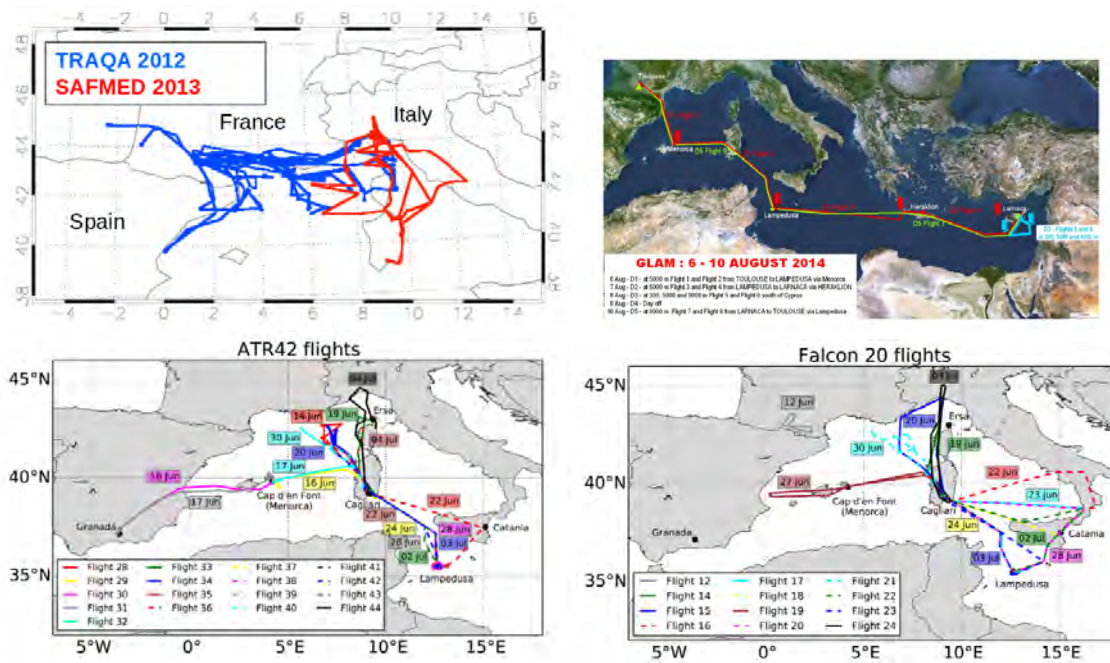


FIGURE 2.6: Tracé des différents vols effectués dans le cadre du projet ChArMEs, TRAQA et SAFMED (haut à gauche), GLAM (haut à droite) et ADRIMED (bas).

pour des périodes d'observation intensive (POI) sur alerte dans le Nord-Ouest du Bassin Méditerranéen. Cette campagne a mobilisé des moyens aéroportés : au nombre de 7, les POI ont été menées avec 5 vols de ballons de couche limite du CNES (Centre national d'études spatiales) et plus de 60 heures de vols (Fig. 2.6; haut à gauche) avec l'avion de recherche ATR-42 de Météo-France/SAFIRE. Les objectifs de cette campagne étaient : la caractérisation du vieillissement et du transport des masses d'air polluées provenant des régions-sources du Bassin Méditerranéen, la quantification des échanges entre la couche limite et la troposphère libre, ainsi que l'étude de la représentativité des cas d'étude sur une période de temps plus longue. Les données sont disponibles depuis le portail de la base de données ChArMEs <http://mistrals.sedoo.fr/ChArMEs/TRAQA/>.

La campagne **ADRIMED** (Aerosol Direct Radiative Impact on the regional climate in the MEDiterranean region) a été effectuée dans le cadre du projet ChArMEs (Mallet et al., 2016). Elle a eu lieu l'été 2013, du 11 juin jusqu'au 05 juillet. Les mesures ont été

faites à la fois par deux types d'avion de recherche français, l'ATR-42 et le F-20 (Fig. 2.6 ; bas). Cette campagne s'est focalisée sur les interactions aérosols, rayonnement et climat. La configuration expérimentale d'ADRIMED impliquait plusieurs sites de mesures au sol comme sur les îles, y compris deux stations de référence au sol (Corse et Lampedusa) et des sites de surveillance secondaire à Minorque et en Sicile.

La campagne **SAFMED** (Secondary Aerosol Formation in the MEDiterranean ; Biagio et al. 2015) a eu lieu l'été en juillet et août 2013 (Fig. 2.6 ; haut à gauche). Elle avait un objectif centré sur la formation des aérosols organiques secondaires et leur modélisation (SOP 1b). Un deuxième volet de la campagne SAFMED/ ChArMEx (SAFMED+) a eu lieu du 23 juin au 10 juillet 2014, elle avait comme objectif principal de caractériser les propriétés et les sources des SOA au cours du transport de pollution provenant du continent.

La campagne **GLAM** (Gradient in Longitude of Atmospheric constituents above the Mediterranean basin) s'est déroulée en août 2014 entre Toulouse et Larnaca (Chypre) (Fig. 2.6 ; haut à droite) afin de caractériser la variabilité spatiale des espèces chimiques en relation avec le transport à longue distance (Asie, Afrique et Amérique), ainsi que pour étudier le gradient est-ouest décrit par la climatologie (Ricaud et al., 2017).

Chapitre 3

Évolution future de l’ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen

Les deux premiers chapitres ont été consacrés à la présentation du contexte scientifique et des différents outils techniques et méthodologiques nécessaires à la construction des travaux scientifiques développés par la suite. Ce présent chapitre ouvre une nouvelle partie du manuscrit consacrée aux résultats obtenus lors de cette thèse. Il a pour principal objectif d’apporter des éléments de réponses à un certain nombre de questions inscrites dans le cadre du projet international ChArMEx. Ce chapitre concerne l’estimation de l’évolution future de l’atmosphère méditerranéenne dans le contexte du réchauffement climatique. Cette étude a donné lieu à la publication d’un article scientifique accepté dans *Atmospheric Chemistry and Physics (ACP)*; (Jaidan et al., 2017), reproduit dans ce présent chapitre et précédé d’un résumé en français.

3.1 Résumé de l’article en français

Nous avons étudié l’évolution future de l’ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen entre 2000 et 2100 avec un focus sur l’été (juin, juillet et août). Cette étude a

été réalisée en faisant appel à 13 modèles participant à l'exercice ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project). Notre choix s'est porté sur 3 périodes de 20 ans : (i) une première période contemporaine représentative de l'année 2000, qui a été choisie comme période de référence, (ii) une deuxième période représentative des changements à court terme à l'horizon 2030 et (iii) une troisième période représentative des changements à long terme à l'horizon 2100. Dans la première période de référence, nous avons utilisé des simulations issues d'un scénario historique, tandis que les projections futures à l'horizon de 2030 et 2100 ont été réalisées en se basant sur les quatre scénarios RCPs, que nous avons présentés dans le chapitre I. La première partie de cet article consiste à évaluer l'ensemble des modèles utilisés en comparant les simulations (période 2000) issues de ces modèles à des observations de surface collectées in situ sur la période (1990-2010) en région méditerranéenne. Plusieurs outils techniques et méthodologiques ont été utilisés afin d'évaluer les performances des différents modèles à simuler l'ozone de surface. Après l'évaluation des modèles, une deuxième partie consiste à étudier l'évolution future de l'ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen. Notre approche consiste d'abord à étudier l'évolution des paramètres météorologiques (température, humidité spécifique, précipitations) et les précurseurs d'ozone (concentration de CH₄, et les émissions des NO_x, COVs et CO), et ensuite à analyser l'évolution de l'ozone de surface ainsi que l'évolution des différents termes de son budget (production et perte chimique, et le dépôt sec). L'évaluation des modèles sur la période (1990-2010) nous a permis de comprendre la capacité de chaque modèle à simuler l'ozone de surface. Le cycle annuel observé a été bien simulé par la plupart des modèles. La moyenne multi-modèles représente une statistique relativement plus robuste que la plupart des modèles avec une corrélation supérieure à 0.93. Cependant, nous avons constaté que la plupart des modèles surestiment les observations de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen. Cette surestimation de l'ozone dans l'hémisphère Nord a été relevée par plusieurs études de modélisation. Ce biais provient probablement des incertitudes liées aux émissions de précurseurs. L'analyse des paramètres météorologiques indique que la température augmente au cours du XXI^e siècle pour tous les RCPs. L'amplitude de cette augmentation varie

selon le forçage radiatif qui caractérise chacun des RCPs. L'humidité spécifique augmente également au-dessus du Bassin Méditerranéen en réponse à l'augmentation de la température, tandis que les précipitations diminuent pour les scénarios à forçage radiatif élevé (RCP6.0 et RCP8.5). L'évolution des précurseurs d'ozone montre que le CO et les NO_x diminuent constamment, reflétant ainsi la politique de réduction d'émissions. L'évolution des émissions des COVs n'est pas significative pour les 4 scénarios compte tenu de la grande variabilité entre les différents modèles. Le CH₄ augmente considérablement pour le scénario RCP8.5 et diminue pour les autres scénarios. Par rapport à la période de référence (2000), nous avons constaté une nette diminution de l'ozone de surface sur le Bassin Méditerranéen en 2030 (respectivement 2100) pour 3 RCPs : -14% (-38%) pour le RCP2.6, -9% (-24%) pour le RCP4.5 et -10% (-29%) pour le RCP6.0, tandis que pour le scénario RCP8.5, l'ozone de surface reste stable au cours du XXI^{ème} siècle. La différence constatée entre l'évolution de l'ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen et l'évolution de l'ozone troposphérique à l'échelle globale reflète le fait que l'O₃ de surface sur le Bassin Méditerranéen est contrôlé principalement par la réduction des émissions des précurseurs d'ozone, la vapeur d'eau via l'augmentation de la l'humidité spécifique et aussi à cause du régime chimique « NO_x-limité » caractérisant le Bassin Méditerranéen. La diminution de l'ozone de surface sur le Bassin Méditerranéen pour les RCP2.6, RCP4.5 et RCP6.0 est principalement due à la réduction des émissions des précurseurs d'ozone. Nous constatons aussi que cette réduction est similaire pour le RCP2.6 comme pour le RCP6.0, malgré la différence significative du forçage radiatif global entre ces deux scénarios qui est de l'ordre de 3.4 W · m⁻². Cette différence est dominée en grande partie par le forçage radiatif dû au CO₂. On constate aussi que pour le RCP8.5 l'ozone de surface augmente dans la région méditerranéenne, à l'exception du sud de l'Europe. Généralement, la diminution de l'ozone de surface est observée principalement sur la Mer Méditerranée, probablement en raison de l'augmentation de l'humidité spécifique. Le travail présenté dans cet article met en évidence à quel point l'effet du changement climatique et l'augmentation des concentrations de CH₄ dans le futur peuvent compenser le bénéfice de la réduction des émissions des précurseurs d'ozone sur le Bassin Méditerranéen.

3.2 Article I

Adresse internet de la version acceptée : (<https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2017-553/>)

Future changes in surface ozone over the Mediterranean basin in the framework of the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx)

Nizar Jaidan¹, Laaziz El Amraoui¹, Jean-Luc Attié², Philippe Ricaud¹, and François Dulac³

¹CNRM, Météo-France and CNRS, UMR 3589, Toulouse, France

²Laboratoire d'Aérodologie, Université de Toulouse, UMR 5560, CNRS/INSU, Toulouse, France

³LSCE/IPSL, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France

Correspondence to: L. EL Amraoui (laaziz.elamraoui@meteo.fr)

Abstract.

In the framework of the Chemistry and Aerosol Mediterranean Experiment project (ChArMEx, <http://charmex.lsce.ipsl.fr>), we study the evolution of surface ozone over the Mediterranean Basin (MB) with a focus on summertime over the time period 2000-2100, using the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) outputs from 13 models. We consider three different periods (2000, 2030 and 2100) and the four Representative Concentration Pathways (RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 and RCP8.5) to study the changes in the future ozone and its budget. We use a statistical approach to compare and discuss the results of the models. We discuss the behavior of the models that simulate the surface ozone over the MB. The shape of the annual cycle of surface ozone simulated by ACCMIP models is similar to the annual cycle of the ozone observations, but the model values are biased high. For the summer, we found that most of the models overestimate surface ozone compared to observations over the most recent period (1990-2010). Compared to the reference period (2000), we found a net decrease in the ensemble mean surface ozone over the MB in 2030 (2100) for 3 RCPs: -14% (-38%) for RCP2.6, -9% (-24%) for RCP4.5 and -10% (-29%) for RCP6.0. The surface ozone decrease over the MB for these scenarios is much more pronounced than the relative changes of the global tropospheric ozone burden. This is mainly due to the reduction in ozone precursors and to the

nitrogen oxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)-limited regime over the MB. For the RCP8.5, the ensemble mean surface ozone is almost constant over the MB from 2000 to 2100. We show how the future climate change and in particular the increase in methane concentrations can offset the benefits from the reduction in emissions of ozone precursors over the MB.

1 Introduction

Several modeling studies have evaluated the future evolution of chemical and dynamical processes and have shown that future changes in ozone precursors have a significant impact on the evolution of tropospheric ozone and particularly surface ozone (e.g. West et al., 2007; Butler et al., 2012). Among the changes, the stratospheric influx increase is due, on one hand, to the
5 global warming resulting from the accentuation of the residual atmospheric circulation forced by climate change (Collins et al., 2003; Sudo et al., 2003; Zeng et al., 2003; Butchart et al., 2006) and, on the other hand, to the recovery of stratospheric ozone (Zeng et al., 2010; Kawase et al., 2011). The abundance of ozone in the troposphere is controlled by various chemical and dynamical processes, sources such as chemical production, stratosphere-troposphere exchange (Danielsen, 1968), and sinks as chemical destruction and dry deposition (Jacob, 2000). The magnitude of these processes depends on the abundance of ozone
10 precursors, the extent of climate change and also the geographical location.

Tropospheric ozone is an air pollutant, an efficient greenhouse gas and also the primary source of hydroxyl radicals that control the oxidation capacity of the troposphere. It is produced by photochemical oxidation of methane (CH_4), carbon monoxide (CO) and volatile organic compounds (VOCs) in the presence of nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Moreover, the efficiency of photochemical reactions forming ozone in the troposphere also depends on meteorological parameters such as temperature,
15 radiation and precipitation (Jacob and Winner, 2009; Monks et al., 2015). At the surface, ozone is harmful to vegetation, materials and human health (Lippmann, 1989; Sandermann, 1996; Brook et al., 2002; Fuhrer and Booker, 2003) even at relatively low concentrations (Bell et al., 2004). High ozone concentration is usually observed in the summer period because meteorological conditions (high temperatures, weak winds, low precipitation) favor photochemical ozone production (Meleux et al., 2007; Im et al., 2011).

The Mediterranean Basin (MB), surrounded by three continents with diverse pollution sources, is a region favoring the stagnation of pollutants, in particular during summer (Millán et al., 1996, 1997; Schicker et al., 2010). This region is sensitive to climate change (Giorgi, 2006) that is due to its particular location and diversity of ecosystems. Gerasopoulos et al. (2005) showed that transport from the European continent was identified as the main mechanism that controls ozone levels in the eastern MB. Akritidis et al. (2014) found significant negative ozone trends between 1996 and 2006 over the MB due to the reduction of ozone precursor emissions over continental Europe.

A number of modeling studies have investigated the future changes of surface ozone due to climate change and ozone precursors evolution in Europe including the MB (Fiore et al., 2009; Wild et al., 2012; Langner et al., 2012; Colette et al., 2012). The chemical regime over the MB and southern Europe presents a pronounced NO_x-limited regime (Beekmann and Vautard, 2010), except over maritime corridors and several major cities, e.g., Barcelona in Spain, Milano in Italy. In the NO_x-limited regime with relatively low NO_x and high VOC, ozone decreases with NO_x anthropogenic emission reductions and changes little in response to VOC anthropogenic emission reductions, and the reverse occurs in the VOC-limited regime (Sillman, 1995). A number of studies dealing with the future changes in surface ozone over the MB have been carried out at global and European scales. An assessment of the future changes in annual tropospheric ozone at global scale has been done by Young et al. (2013) using a set of chemistry models. At the regional scale, Lacressonnière et al. (2014) studied the future changes in surface ozone over Europe and the MB using a chemistry-transport model under the RCP8.5 scenario which corresponds to the pathway with the highest greenhouse gases emissions, leading to a radiative forcing of the order of 8.5 W.m⁻² at the end of the 21st century. The limited number of models and scenarios used in different studies increases the uncertainty and weakens the reliability of the results. In this paper, we analyse simulations performed from a set of chemistry models under four Representative Concentration Pathways (RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 and RCP8.5; Van Vuuren et al., 2011),

defined in section 2.1, to investigate the future changes in surface ozone over the MB, under a wide range of future projections. We highlight the impact of different factors contributing to surface ozone change : emissions, and meteorological and chemical parameters. This will also enable a better understanding of the effect of reducing ozone precursors on the future evolution of surface ozone.

5 In the framework of the Chemistry and Aerosol Mediterranean Experiment project (ChArMEx, <http://charmex.lsce.ipsl.fr>), we focused on future changes in surface ozone from 2000 to 2100 above the MB using model outputs from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP; Lamarque et al., 2013). This intercomparison project (ACCMIP) consists of a series of time slice experiments aiming at studying the long-term changes in atmospheric composition between 1850 and 2100. ACCMIP was designed to contribute to the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fifth
10 Assessment Report (AR5) and analyses the driving forces of climate change in the simulations being performed in the 5th Coupled Model Intercomparison Project (CMIP5) (Taylor et al., 2012).

This paper is organised as follows: In Section 2, we provide a summary of the datasets used in this study, as well as the analysis approach. Section 3 focuses on the evaluation of the present-day (1990-2010) surface ozone simulations compared to independent observations. In Section 4, we explore the future changes in surface ozone for the periods 2030 and 2100
15 over the MB and discuss the various drivers affecting these changes such as meteorological parameters and ozone precursors. Conclusions are given in Section 5.

2 Datasets and analysis approach

In this section, we provide some details about the ACCMIP models, the scenarios and the observations used in this study, followed by a general description of the analysis approach.

2.1 ACCMIP models and observations

We used the data from 13 models from the ACCMIP Experiment. Note that model outputs are not available for all scenarios and periods (see Tables 1 and 2). The chemistry transport model CICERO-OsloCTM2 was discarded in this study due to the absence of sufficient and required model outputs. Most of the models we used are chemistry climate models (CCMs) except three
5 models: MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique de Grande Echelle) which is a chemical transport model (CTM), using off-line meteorological fields from an appropriate simulation of a climate model; STOC-HadAM3 (STOCHEM Lagrangian tropospheric chemistry transport model coupled to the Hadley Centre atmospheric climate model) and UM-CAM (UK Met Office Unified Model version 4.5 combined with a detailed tropospheric chemistry scheme), referred as chemistry-general
10 circulation models (CGCMs), which produce their own meteorological fields with no interaction with the concentrations of radiatively active species calculated by the chemistry scheme.

A general evaluation and a detailed ACCMIP model description are provided in Lamarque et al. (2013). The models are driven by sea-surface temperature (SST) and sea-ice concentrations (SICs). The complexity of chemical schemes varies considerably between models, from the simplified schemes of the CESM atmospheric chemistry-climate model (CESM-CAM-Superfast) (16 species) to the more complex schemes of the GEOS Chemistry Climate Model (GEOSCCM) (120 species). The
15 differences between models mostly come from the degree of representation of non-methane hydrocarbon (NMHCs) emissions and chemistry in the models. The representation of stratospheric chemistry is included in the models, excepted in HadGEM2, LMDz-OR-INCA, STOC-HadAM3 and UM-CAM. LMDz-OR-INCA uses a constant (in time) stratospheric ozone climatology (Li and Shine, 1995), whereas the other models without detailed stratospheric chemistry use the time varying stratospheric ozone dataset of Cionni et al. (2011). Iglesias-Suarez et al. (2016) evaluated the stratospheric ozone and associated climate

impacts using the ACCMIP simulations in the recent past (1980–2000). They showed that ACCMIP multi-model mean total column ozone trends compare favorably against observations. They also demonstrated how changes in stratospheric ozone are intrinsically linked to climate changes. All anthropogenic and biomass burning emissions are specified for all models. However the natural emissions are differently specified for the different models. In many cases, different models share several aspects
5 such as dynamical cores, physical parameterizations, convection or the boundary layer scheme, but differ much in the number of chemical reactions. Consequently, all the models used in our study are considered as distinct according to Lamarque et al. (2013).

A new set of future projections according to four scenarios named as Representative Concentration Pathways (RCPs) was released for CMIP5 (Moss et al., 2010). The RCPs are named according to the radiative forcing (RF) target level for 2100. The
10 radiative forcing estimates are based on the forcing of long-lived and short-lived greenhouse gases and other forcing agents. The RCPs are four independent pathways developed by four separate Integrated Assessment Modeling groups (IAMs). The socio-economics assumptions underlying each RCP are not unique, the four selected RCPs were considered to be representative of a larger set of scenarios in the literature, and include one mitigation scenario leading to a very low forcing level (RCP2.6) which assumes a peak in RF at 3.0 W.m^{-2} in the early 21st century before declining to 2.6 W.m^{-2} in 2100 (Van Vuuren
15 et al., 2006, 2007), two medium RF stabilization scenarios (RCP4.5; RCP6.0), which stabilize after 2100 at 4.5 W.m^{-2} and 6.0 W.m^{-2} , respectively (Fujino et al., 2006; Smith and Wigley, 2006; Hijioka et al., 2008; Wise et al., 2009), and one very high baseline emission scenarios (RCP8.5) which assumes an increasing RF even after 2100 (Riahi et al., 2007). In a first phase, ACCMIP historical simulations (Hist) were carried out covering the pre-industrial period to the present day (Lamarque et al., 2010). Second, ACCMIP simulations were performed based on a range of RCPs (Van Vuuren et al., 2011) to cover 21st century
20 projections. Ozone precursor emissions from anthropogenic and biomass burning sources were taken from those compiled by

Lamarque et al. (2010) for the Hist simulations, whereas emissions for different RCPs simulations are described by Lamarque et al. (2013). The four RCPs include reductions and redistribution of ozone precursor emissions in future projections except for CH₄. Natural emissions, such as CO and VOCs from vegetation and oceans, and NO_x from soil and lightning, were determined by each model group. In this study, we use available surface ozone observations based on the gridded observations
5 given by Sofen et al. (2015) in order to evaluate uncertainty related to model simulations. Sofen et al. (2015) built a consistent gridded dataset for the evaluation of chemical transport and chemistry-climate models from all publicly available surface ozone observations from online databases of the modern era: the World Meteorological Organization (WMO) Global Atmospheric Watch (GAW), Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP), European Environment Agency Air-Base (EEA), US Environmental Protection Agency Clean Air Status
10 and Trends Network (US EPA CASTNET), US EPA Air Quality System (AQS) Environment Canada's Air and Precipitation Monitoring Network (CAPMoN), Canadian National Air Pollution Survey Program (NAPS) and Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET). The surface ozone data used at global scale are built from 2531 sites, mostly (97%) located between 22°N and 69°N mainly in North America and Western Europe (Sofen et al., 2015). Data are averaged within a global grid of 2° x 2°. We use averages from hourly ozone data on a monthly basis from 1990 to 2010.

2.2 Analysis approach

In this study, we analyze the present day and future simulations performed by the ACCMIP models over the MB. The objective is to assess the surface ozone evolution in a context of climate change. We use the four scenarios (RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 and RCP8.5) and focus on three periods: a reference period (REF) which corresponds to the 2000 time slice from the historical scenario and two future short and long term periods, corresponding to the 2030 and the 2100 time slices, respectively. The number of years simulated for each time slice mostly varied between 4 and 16 years for each model (see Table. 3). The number of scenarios available is between one (for GEOSCCM) and four (for LMDz-OR-INCA, E2R-GISS, GFDL-AM3 and NCAR-CAM3.5) (see Table 2 showing the available scenarios as well as the meteorological and chemical parameters for each model).

10

This study is composed of two parts. The first part consists of a model assessment based on the REF period, in which we compare the outputs of different models to a set of available surface ozone data based on the gridded observations given by Sofen et al. (2015). We use several statistical diagnostics to assess the performances of different model outputs. The individual model performances and the ACCMIP ensemble mean are compared to the averaged observations over the period (1990-2010). For the evaluation of the different models, we use a set of metrics (see Table 4): the correlation coefficient (R), the normalized mean biases (NMB), the mean bias (MnB), the mean absolute gross error (MAGE) and the root mean square error (RMSE). In addition to these metrics, we use two unbiased symmetric metrics introduced by Yu et al. (2006) that are found to be statistically robust and easier to interpret: the normalized mean bias factor (NMBF) and the normalized mean absolute error

factor (NMAEF). The aim is to better understand the behavior of each model that simulates annual and summer surface ozone in recent conditions.

5 The second part is dedicated to the study of the future evolution of surface ozone in summer linked to meteorological variables (temperature, humidity and precipitation) and ozone precursors at the surface (CH_4 concentration, CO, VOCs and NO_x emissions). The study is focused on June, July and August (JJA) except for the investigation of the annual cycle of surface ozone over the MB (section 3.1). We averaged the available output simulations in summertime (JJA), and over the box representing the MB domain included in the Mediterranean region (see Fig. 1). This future projection is compared to the REF
10 period, using the box-whisker plots by specifying outliers with Tukey's Fences rule (Tukey, 1977) of 1.5 times the interquartile range (outliers are values more than 1.5 times the interquartile range from the quartiles). In order to highlight the regions with a significant change in surface ozone, as well as to evaluate the statistical significance of our results, we use a field significance test (Benjamini and Hochberg, 1995; Wilks, 2006) that satisfied the false discovery rate (FDR) criterion with $\alpha_{FDR} = 0.10$. The FDR method was performed using p values from a local Student t-test that was computed for each grid points with 95%
15 confidence level. The future evolution of the ozone budget is also discussed.

3 Evaluation of present-day surface ozone from ACCMIP models

Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project model simulations have been extensively evaluated on a global scale by Lamarque et al. (2013) and Young et al. (2013). In this paper, we study the behavior of each model that simulates surface ozone and we focus on the MB. We compare the REF ACCMIP simulations (see Table 1) to surface ozone observations

Table 1. List of the historical ACCMIP simulations (2000 time slice) used in this study and the availability of data for each model and parameter.

(★) = available, (-) = not available.

Model	Temperature	Specific humidity	Precipitation	CH ₄	NO _x	VOCs	CO	Ozone
CESM-CAM-Superfast	★	★	★	★	★	★	★	★
CMAM	★	★	★	★	★	-	★	★
EMAC-DLR	★	★	-	★	★	★	★	★
GEOSCCM	★	★	★	★	★	★	★	★
GFDL-AM3	★	★	★	★	★	★	★	★
GISS-E2-R	★	★	★	★	★	★	★	★
HADGEM2	★	★	★	★	★	★	★	★
LMDZORINCA	★	-	-	★	★	★	★	★
NCAR-CAM3.5	★	★	★	★	★	★	★	★
STOC-HadAM3	★	★	★	★	★	★	★	★
UM-CAM	★	★	-	-	-	-	-	★
MOCAGE	★	★	★	★	★	★	★	★
MIROC-CHEM	★	★	★	-	★	★	★	★

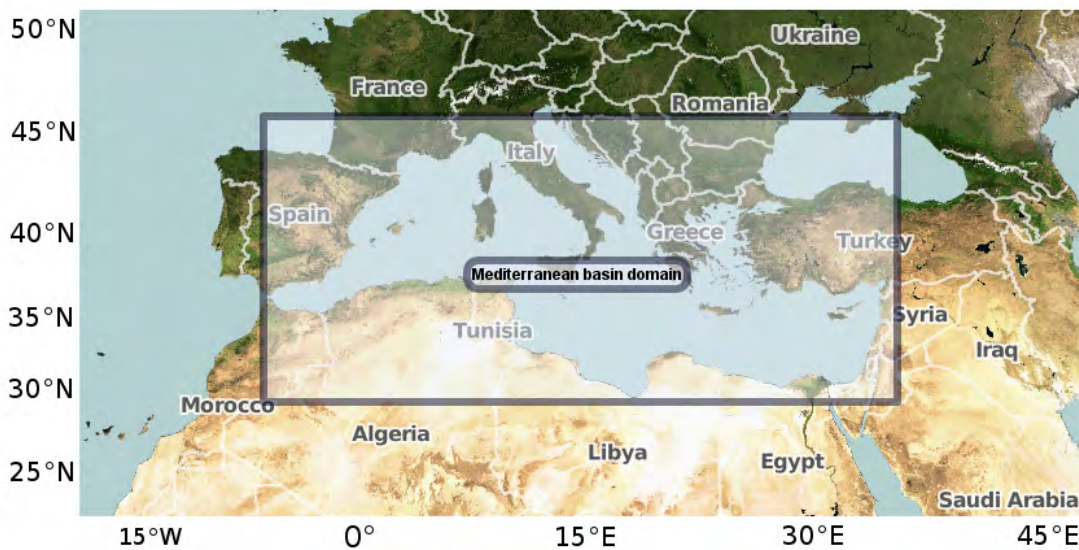


Figure 1. The Mediterranean region including southern Europe, northern Africa and a part of the Middle East. The gray box represents the Mediterranean Basin (MB) domain, in which the statistical analysis is performed.

Table 2. List of the future ACCMIP simulations used in this study and the availability of data for each model, parameter and scenario. (★) = available for the periods 2030 and 2100 except for GEOSCCM which is available only in 2100, (-) = not available.

Model	Scenario	Temperature	Specific humidity	Precipitation	CH ₄	NO _x	VOCs	CO	Ozone
CESM-CAM-Superfast	RCP2.6	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP6.0	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	★	★	★
CMAM	RCP2.6	★	★	★	★	★	-	★	★
	RCP4.5	★	★	★	★	★	-	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	-	★	★
EMAC-DLR	RCP4.5	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	-	★	★	★	★	★
GEOSCCM	RCP6.0	★	★	★	★	★	★	★	★
GFDL-AM3	RCP2.6	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP4.5	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP6.0	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	★	★	★
GISS-E2-R	RCP2.6	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP4.5	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP6.0	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	★	★	★
HADGEM2	RCP2.6	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP4.5	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	★	★	★
LMDZORINCA	RCP2.6	★	-	-	★	★	★	★	★
	RCP4.5	★	-	-	★	★	★	★	★
	RCP6.0	★	-	-	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	-	-	★	★	★	★	★
NCAR-CAM3.5	RCP2.6	★	★	-	★	★	-	★	★
	RCP4.5	★	★	-	★	★	-	★	★
	RCP6.0	★	★	-	★	★	-	★	★
	RCP8.5	★	-	-	★	★	-	★	★
STOC-HadAM3	RCP2.6	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	★	★	★
UM-CAM	RCP2.6	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP4.5	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	★	★	★
MOCAGE	RCP2.6	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP4.5	★	★	★	★	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	★	★	★	★	★
MIROC-CHEM	RCP2.6	★	★	★	-	★	★	★	★
	RCP4.5	★	★	★	-	★	★	★	★
	RCP8.5	★	★	★	-	★	★	★	★

Table 3. List of the ACCMIP model used in this study and the time-slice availability for each model.

Model	Type	Reference period (2000)	Period I (2030)	Period II (2100)
CESM-CAM-Superfast	CCM	2000-2009	2030-2040	2100-2110
CMAM	CCM	2000-2009	2030-2039	2100-2110
EMAC	CCM	2001-2010	2031-2040	2101-2110
GEOSCCM	CCM	1997-2010	-	2085-2097
GFDL-AM3	CCM	2001-2010	2031-2040	2101-2110
GISS-E2-R	CCM	1996-2006	2030-2040	2100-2110
HadGEM2	CCM	2000-2009	2030-2039	2100-2110
LMDzORINCA	CCM	1990-2000	2030-2040	2100-2110
NCAR-CAM3.5	CCM	2002-2009	2032-2039	2102-2109
STOC-HadAM3	CGCM	2000-2009	2030-2039	2085-2098
UM-CAM	CGCM	2000-2010	2027-2036	2090-2099
MOCAGE	CTM	2000-2003	2030-2033	2100-2103
MIROC-CHEM	CCM	2000-2010	2030-2034	2100-2104

based on the gridded observations given by Sofen et al. (2015). Note that the REF ACCMIP simulations are representative of the 2000 time slice and the surface ozone observations are averaged over the period 1990-2010. Our evaluation includes three parts: (1) evaluation of the annual cycle of surface ozone over the MB; (2) discussion and evaluation of the modeled ACCMIP mean surface ozone in summer; and (3) evaluation of models with a wide range of metrics and comparison of their

5 performances between the regional and the global scales.

3.1 Annual cycle of surface ozone over the Mediterranean Basin

Figure 2a compares the annual cycle of surface ozone from the ACCMIP ensemble and the ACCMIP annual mean against gridded observations. This evaluation is carried out over the area in which observations are available. Most models are in agreement with the observed annual cycle showing a maximum in summer and a minimum in winter, except CESM-CAM-

10 superfast, which shows a decrease in ozone during summer to reach a concentration equal to the observed surface ozone, and shows strong overestimations in other seasons. It should also be noted that the GEOSCCM, GISS-E2R, The ECHAM/MESSy

Atmospheric Chemistry (EMAC), HadGEM2 and LMDZ-OR-INCA models show a maximum of ozone concentrations in August, differently to the observations that show a maximum in July. We also observe a general overestimation of the modeled surface ozone that is more pronounced in summer and particularly for GISS-E2-R, MOCAGE and STOC-HadAM3 with a positive mean bias of 13.33 to 24.34 ppbv (parts per billion by volume) compared to observations. The behavior of the annual cycle of surface ozone from ACCMIP models averaged over the period 1990-2010 over the Mediterranean basin is quite similar to the one observed. The bias between the ACCMIP and the observed annual cycle is positive with values between 6.10 and 12.47 ppbv. The Canadian Middle Atmosphere Model (CMAM) model reproduces very well the annual cycle (Fig. 2a). Figure 2b shows the Taylor diagram (Taylor, 2001) which compares the annual cycle of surface ozone of different ACCMIP models to the averaged observation over the period (1990-2010). This diagram allows us to objectively compare the simulated and the observed annual cycle. In the Taylor diagram, the simulated patterns that agree the best with the observations should be close to the open circle marked "Obs" on the x-axis (see Fig. 2b). The correlation coefficient (R) between simulated and observed annual cycle of surface ozone is generally greater than 0.75 for most of the models except for LMDZ-OR-INCA and CESM-CAM-superfast ($0.55 < R < 0.75$). GISS-E2-R and GEOSCCM reach a correlation coefficient of 0.8. For the other models, the correlation coefficient exceeds 0.92. GEOSCCM, NCAR-CAM3.5 and GFDL-AM3 present a normalized standard deviation close to 1. The ACCMIP mean simulates very well the annual cycle shape of surface ozone and shows better performance than most of the other models except GFDL-AM3 and MIROC-CHEM with a correlation coefficient of 0.93 and a normalized standard deviation of 0.87. In conclusion, most of the models are in agreement with the observations in terms of the annual cycle shape with a correlation coefficient greater than 0.8.

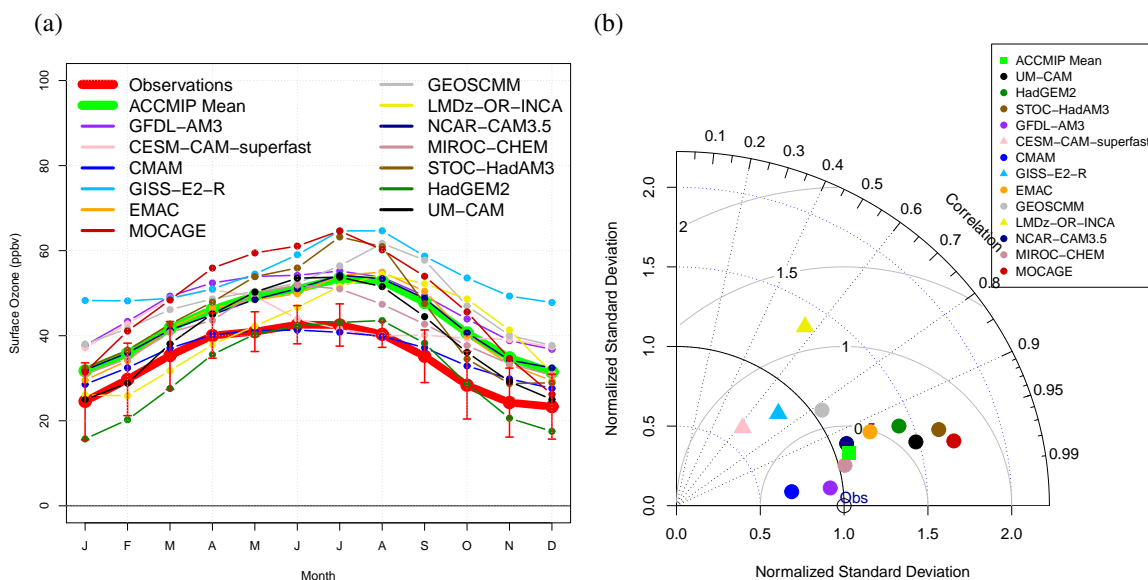


Figure 2. (a) Annual cycle of surface ozone from ACCMIP models averaged over the period 1990-2010 and over the Mediterranean basin (thin lines), between gridded observations (thick red line), ACCMIP ensemble mean (thick green line) and the ACCMIP ensemble. Error bars on the observations indicate inter-annual standard deviation. (b) Taylor diagram of the annual cycle of surface ozone averaged over the period 1990-2010. The radial coordinate shows the standard deviation, normalized by the observed standard deviation. The azimuthal variable shows the correlation of the modeled annual cycle with the observed annual cycle. The normalized root mean square error is indicated by the grey circle centered on the observational reference (Obs) point. Obs is indicated by the open circle on the x-axis. The analysis is performed over the Mediterranean Basin domain (see Fig. 1). The different models and the observations are represented by a color as shown in the legends of each figure.

3.2 Modeled ACCMIP summer mean surface ozone

Figure 3a shows the ACCMIP multi-model ensemble mean of the summer surface ozone over the REF period. The general features, with higher ozone concentrations over the MB and the Middle East region, are observed, exceeding an average of 60 ppbv in the center of the MB. Over the continental Europe and Northern Africa, the ozone concentrations are smaller (≈ 40 ppbv) than over the MB. Several modeling studies have already shown this gradient in ozone concentration between land and sea (Lelieveld and Dentener, 2000; Zeng et al., 2008; Lacressonnière et al., 2012; Langner et al., 2012; Safieddine et al., 2014). A minimum in surface ozone is simulated over the North-Western Europe region, which corresponds to a VOC-limited regime in summertime, unlike the MB which is characterized by a NO_x -limited regime as shown by Beekmann and Vautard (2010).

This means that the ACCMIP ensemble mean respects the spatial variability of ozone related to the chemical regime. All models capture this variability in surface ozone concentrations (not shown).

5 Figure 3b shows the ACCMIP ensemble standard deviation (sd) of the summer surface ozone over the period 1990-2010. The different models are generally in agreement over the MB except over the Ligurian Sea (southern Po Valley, Italy and around Marseille, France) with $sd > 13$ ppbv. This region is characterized by a high density of anthropogenic and natural emissions (Silibello et al., 1998; Finzi et al., 2000; Martilli et al., 2002; Meleux et al., 2007). In the Po Valley, Vautard et al. (2007) show that the overestimation of simulated ozone concentrations is possibly due to the excessive stagnation of winds, and that the
10 ability of models to simulate acute episodes is strongly variable in this region explaining the difference between models.

Figure 4a shows the ACCMIP ensemble mean bias of the summer surface ozone over the period 1990-2010. Colored circles indicate the representative gridded observations. The black circles represent mainland and large islands labeled as "land". The
15 green circles represent maritime cell boxes and are mainly located over small islands labeled as "sea". The ACCMIP ensemble mean overestimates surface ozone over the sea and central Europe. However, the ozone mean bias is negative in some regions in Spain and over one location (41°N , 19°E) where the observation concentration is up to 70 ppbv which is not reproduced by the models.

20

The ACCMIP ensemble mean of absolute error (Fig. 4b) shows an absolute error distribution similar to the distribution of the mean bias with a maximum absolute error of 12 ppbv over the central MB, central and Eastern Europe and an absolute error of 7 ppbv in Crete and Cyprus.

5

Our study is consistent with various modeling studies showing a model overestimation of surface ozone observations at northern mid-latitudes. Using most of the ACCMIP models, Young et al. (2013) suggest that the high bias in the Northern Hemisphere could indicate deficiencies with the ozone precursor emissions (see also for different models: Goldberg et al. 2016 and Travis et al. 2016). Moreover, in a different experiment, Lin et al. (2008) suggest that the overestimation of models could also be due to an underestimation of ozone dry deposition velocity. In the same way, Ganzeveld et al. (2009) and Coleman et al. (2010) suggest that models are deficient in terms of dry deposition of gaseous species over oceans. Several other effects could be suggested such as a high sensitivity of models to meteorological fields (Hu et al. 2017) or a combination of excessive vertical mixing and net ozone production in the model boundary layer (see Travis et al. 2016).

Schnell et al. (2015) evaluated a set of ACCMIP models against hourly surface ozone from 4217 ground based stations in North America and Europe. They found that models are generally biased high during all hours of the day and in all regions. However, they also found that most models well simulate the shape of regional summertime diurnal and annual cycles. They concluded that the skill of the ACCMIP models provides confidence in their projections of future surface ozone.

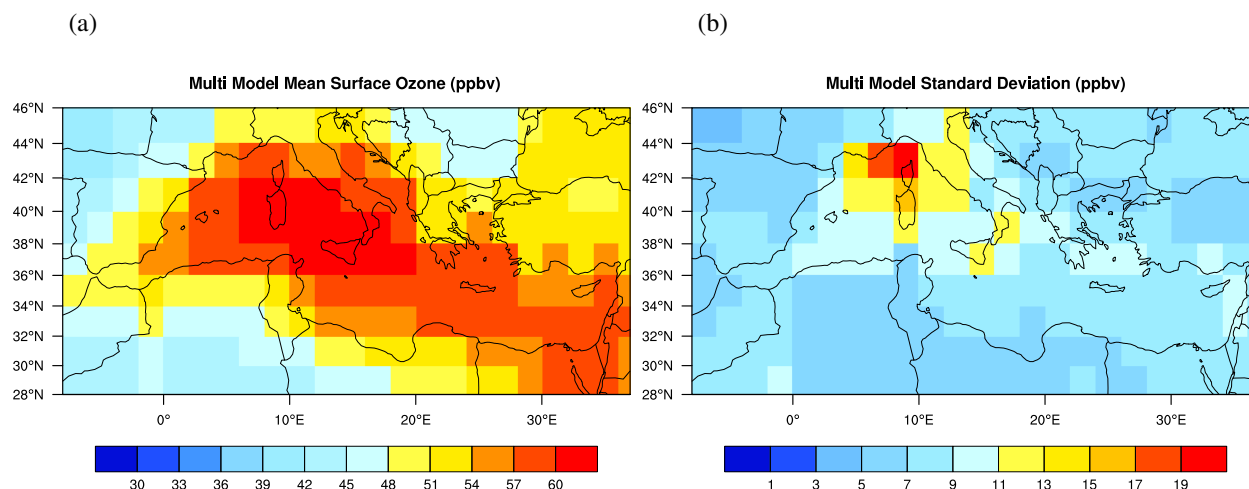


Figure 3. ACCMIP ensemble mean of surface ozone concentration in ppbv (a) and the ACCMIP ensemble standard deviation in ppbv (b) over the REF period (2000 time slice) from the historical experiment over the Mediterranean basin. Red colors represent relatively high surface ozone concentration and large inter-model standard deviation for (a) and (b), respectively. Blue colors represent relatively low surface ozone concentration and small inter-model standard deviation for (a) and (b), respectively.

3.3 Model evaluation using metrics

A comparison of tropospheric ozone between ACCMIP models and observations from ozonesondes and space-borne instrument is provided by Young et al. (2013). It shows that the ACCMIP ensemble performances to simulate tropospheric ozone vary between different regions over the world.

5

In our study, we use the ACCMIP simulations of surface ozone over a specific region, namely over the MB, but we compare the performances of the models at the regional MB and global scales. Figure 5 shows the ACCMIP model performances terms of MnB, MAGE, RMSE, NMBF, and NMAEF, based on spatio-temporal (annual cycle) comparison of surface ozone between

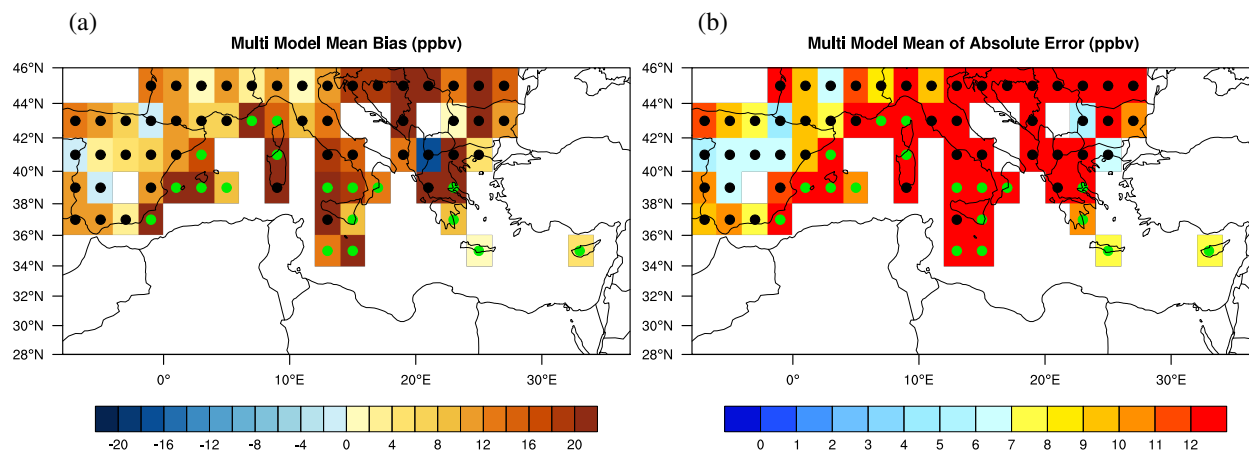


Figure 4. ACCMIP ensemble mean bias of surface ozone concentration in ppbv (a) and the ACCMIP ensemble mean error in ppbv (b) over the REF period (2000 time slice) from the historical experiment over the Mediterranean basin. Black and green filled circles represent land and sea, respectively. Brown colors represent positive values of Mean Bias for (a) and Red colors represent relatively large Absolute Error for (b). Blue colors represent negative values of Mean Bias for (a) and relatively small Absolute Error for (b).

ACCMIP model simulations and averaged observations over the REF period. Rows and columns represent individual models and metrics, respectively. Each cell contains the value of a corresponding metric and a color indicating the performance of the model, from white (the closest to the observations) to red (the farthest from the observations). Each metric is calculated at the regional MB and global scales. Comparing the two colored Tables (Fig. 5), we note that the color distribution is on average

5 similar. This means that there is no significant difference in the model performances regarding the scale (global vs regional MB) except for GEOSCCM and MOCAGE whose performances are better at global than at regional scale. Note that EMAC, GEOSCCM, MOCAGE and CESM-CAM-superfast have a higher bias and error at the regional MB scale, particularly for GEOSCCM with a NMBF and a NMAEF of 0.49 and 0.51 against 0.32 and 0.35 at the global scale, respectively, unlike for the other models that have a slightly better score at the regional MB scale. GISS-E2-R is the farthest model from the observations

with a NMBF and a NMAEF greater than 0.68 over the MB. The closest model to observations is CMAM with a NMBF close to zero and a NMAEF less than 0.24. Note that the CMAM model has a simplified chemical scheme (no NMVOCs). This may reduce uncertainties related to VOCs emissions.

In conclusion, this evaluation shows that the models are different in terms of performances and most of the models over-estimate the surface ozone. The bias is positive at the regional and the global scales for all models except HadGEM2. The model performances do not significantly change on average from the global to the regional scale (MB) over the REF period. Quantifying model uncertainty by comparison with observations in the recent past will help us to estimate their accuracy in the future projections.

4 Future changes in summer ozone

In this section, we study the future changes in surface ozone and its budget over the MB in 2030 and 2100 compared to 2000. We also discuss the factors that could impact future trends in surface ozone: meteorological variables (temperature, specific humidity and precipitation), ozone precursors at the surface (CH_4 concentration, CO, VOCs and NO_x emissions), and future climate change. We use all available data from the 13 ACCMIP models (see Table 2) which have been evaluated in section 3. Our study focuses mainly on the ACCMIP ensemble mean, which is representative of the ACCMIP ensemble (found to be close to observations). The future changes in surface ozone, ozone precursors and meteorological variables are averaged over the domain shown in Fig. 1. The entire study is focused on June, July and August (JJA) to be representative of the summer conditions. In this section, we will also discuss the results obtained.

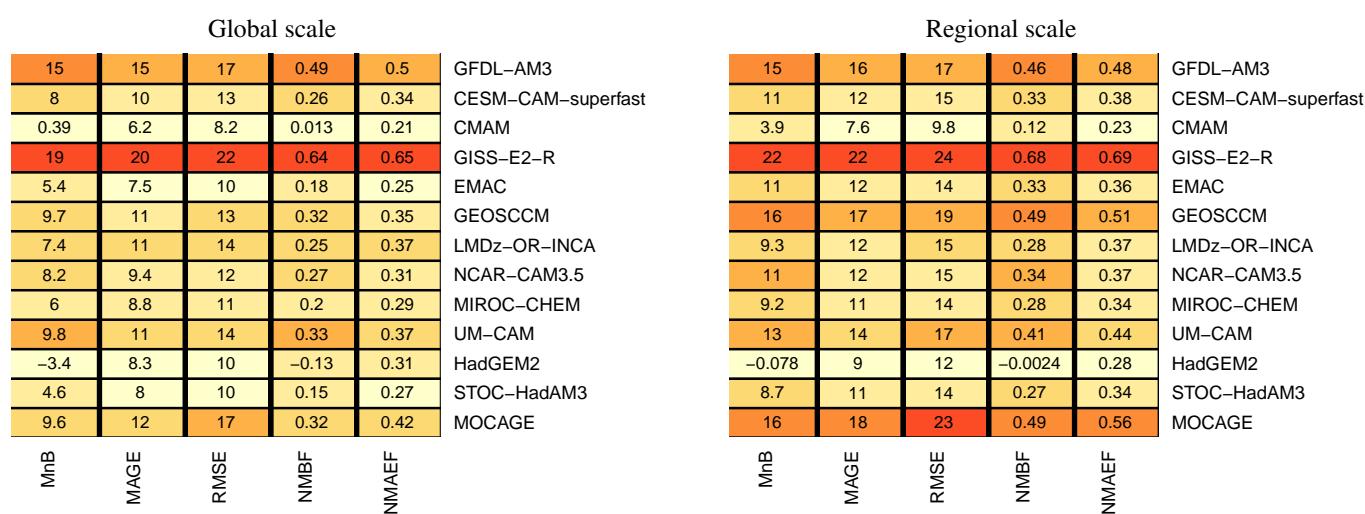


Figure 5. ACCMIP model performances, based on spatio-temporal (annual cycle) comparison of summer surface ozone between observations and ACCMIP models computed over a REF period (1990-2010) from the historical experiment. Row and columns represent individual models and metrics, respectively. Each cell contains the value of a corresponding metric and a color indicating the performance of the model, from white (close to the observations) to red (far from the observations). The metrics used are: mean bias (MnB), mean absolute gross error (MAGE), root mean square error (RMSE), the normalized mean bias factor (NMBF) and the normalized mean absolute error factor (NMAEF). Each metric is calculated at global (left) and regional scales (right). The colors associated with each metric value were determined as follows: the values of each metric have been rescaled between 0 and 1 corresponding to the model that is close to and far from the observations, respectively. The interval [0;1] has been subdivided into 6 equal intervals, each representing a different color. The value of each metric is given by the color of the interval to which the rescaled value belongs.

Table 4. Definition of The metrics used to evaluate the ACCMIP model performances. O and M refer to observations and model, respectively. $\bar{O} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n O_i$, $\bar{M} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n M_i$.

Metrics	Mathematical expression	Range
Normalized mean bias	$NMB = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i - O_i)}{\sum_{i=1}^n O_i}$	-1 to $+\infty$
Mean Bias	$MnB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (M_i - O_i) = \bar{M} - \bar{O}$	$-\bar{O}$ to $+\infty$
Correlation coefficient	$R = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})(O_i - \bar{O})}{\left\{ \sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})^2 \sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}$	-1 to +1
Root mean square error	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (M_i - O_i)^2}$	0 to $+\infty$
Mean absolute gross error	$MAGE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (M_i - O_i) $	0 to $+\infty$
Normalized mean bias factor	$NMBF(\bar{M} \geq \bar{O}) = \frac{\sum (M_i - O_i)}{\sum O_i}$ $NMBF(\bar{M} < \bar{O}) = \frac{\sum (M_i - O_i)}{\sum M_i}$	$-\infty$ to $+\infty$
Normalized mean absolute error factor	$NMAEF(\bar{M} \geq \bar{O}) = \frac{\sum M_i - O_i }{\sum O_i}$ $NMAEF(\bar{M} < \bar{O}) = \frac{\sum M_i - O_i }{\sum M_i}$	0 to $+\infty$

4.1 Future changes in meteorological parameters

For each of the 4 RCPs, Fig. 6 shows the mean change in meteorological parameters from the ACCMIP models over the MB for the JJA period 2000, 2030 and 2100. The number of available models for each period is varying according to the different scenarios, but it is the same between 2030 and 2100 for each scenario except for RCP6.0 with one more model (GEOSCCM)

5 in 2100 compared to the 2030 simulations (see Table 2).

The general trend in temperature from 2000 to 2100 is increasing (Fig. 6a), and the amplitude depends on the scenario and the period. An increase in temperature of 0.9-1.6 K and 0.3-4.5 K is noted for the period 2000-2030 and 2030-2100, respectively.

5 This increase depends linearly on the radiative forcing. We note that CESM-CAM-Superfast shows a strong maximum in temperature in the RCP8.5. Inter-model variability grows as a function of the increase in RF and is generally greater for 2100 than for 2030. Temperature increases on average by about 1.5 K for RCP2.6 and by 6.0 K for RCP8.5, between 2000 and 2100. In general, an increase in temperature favors biogenic emissions (mainly isoprene, a biogenic precursor of ozone) and favors photochemical reactions (Derwent et al., 2003).

10

In addition, the general trends in specific humidity (Fig. 6b) and temperature are similar. This can be interpreted as a result of evaporation, knowing that the MB will be affected by climate change and particularly exposed to high temperatures. The NCAR-CAM3.5 is an outlier in terms of specific humidity. It presents a decrease in the specific humidity between 2030 and

15 2100 for the RCP4.5 unlike the other models. Inter-model variability is greater for RCP2.6 and RCP6.0 than for the other scenarios, which is likely due to the uncertainty in the temperature change for the RCP2.6 and perturbation due to GEOSCCM model, that shows a minimum of humidity in 2100 for RCP6.0. Spivakovsky et al. (2000) showed that humidity is the most important meteorological factor affecting the lifetimes of OH and CH₄ which are involved in the chemical production of ozone. More specifically, the increased humidity causes an ozone destruction which leads to a decrease in surface ozone.

In general, precipitation decreases for all RCPs except for RCP2.6 (Fig. 6c) and the decrease is more pronounced for RCP6.0 and RCP8.5. Precipitation from MOCAGE was ignored due to the high precipitation values (likely due to high convective precipitation) compared to other models.

To summarize, the ACCMIP mean surface temperature increases during the 21st century for the four RCPs, according to the radiative forcing. The surface specific humidity increases over the MB as a response to the rise in surface temperature and precipitation decreases for scenarios that have the highest RF (RCP6.0 and RCP8.5).

4.2 Future changes in ozone precursors

One of the strong assets of the ACCMIP experiment is that ozone precursors have been specified for all models. However, the biogenic emissions were not specified. Their estimates depend on each modeling group and, in addition to differences in model complexity and parameterizations, this can increase the inter-model variability. Figure 7 shows the mean change in ozone precursors (surface CH₄ concentration, VOCs, CO and NO_x emissions) in the ACCMIP models averaged over the MB over the JJA period of 2000, 2030 and 2100 time slices. The methane concentration at the surface decreases over the MB (Fig. 7a) between 2000 and 2030 by 10% for RCP2.6 and increases for RCP4.5, RCP6.0 and RCP8.5 by 6%, 6% and 27%, respectively. Conversely, between 2030 and 2100, the average concentration of CH₄ at the surface over the MB decreases by 21%, 12% and 6% for RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0, respectively. However, in the same period for RCP8.5, surface CH₄ concentration increases by 73%. Inter-model variability of CH₄ is small relative to the total change for all RCPs. We also note that the total change in CH₄ concentration over the MB is almost the same between RCP4.5 and RCP6.0, despite a significant

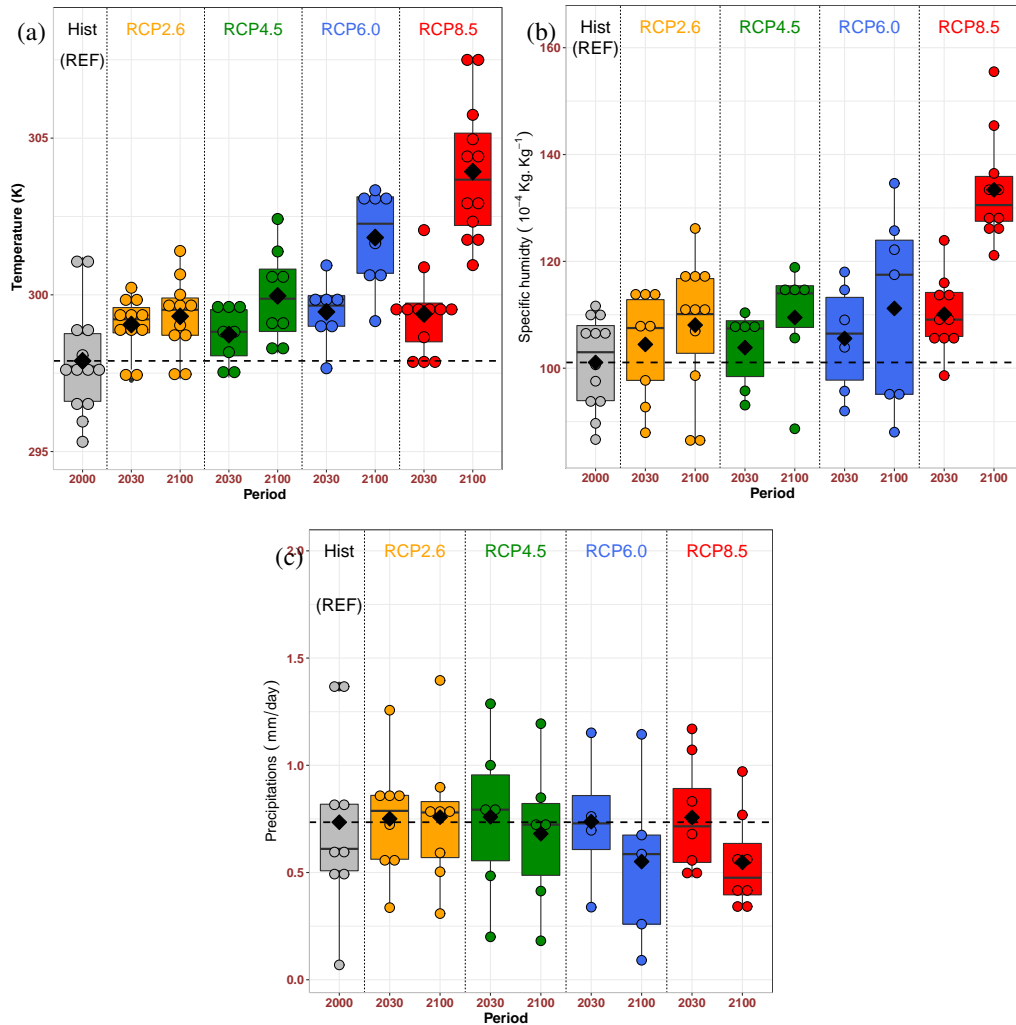


Figure 6. Box-whisker plots of the summer (JJA) average of (a) temperature in kelvin (K), (b) specific humidity and (c) precipitation since 2000, calculated over the Mediterranean Basin domain (see Fig. 1) for the JJA period and for the RCP2.6 (yellow), RCP4.5 (green), RCP6.0 (blue) and RCP8.5 (red). The historical period, considered as the reference, is in grey. The median is indicated by a horizontal black solid line and the multi model mean by a filled black diamond. The range (25-75%) is represented by the length of each colored box and the minimum/maximum (excluding outliers) by the whisker. Each filled circle represents a single model.

difference in RF mainly due to the difference in the concentration of CO_2 between these two scenarios. This is important in the interpretation of the difference in the surface ozone concentration between RCP4.5 and RCP6.0, knowing that long-term change in CH_4 induces changes in ozone (West et al., 2007). The maximum and minimum CH_4 concentrations observed in

the four scenarios come from GISS-E2-R and LMDz-OR-INCA, respectively and can be considered as outliers according to Tukey's Fences rule. These two models are the only ones that do not prescribe CH₄ concentrations in RCPs simulations (Young et al., 2013).

5

Figure 7b presents the evolution of total VOCs emissions between 2000 and 2100. We note that the inter-model variability is high. This is mainly due to two factors: (1) The VOC module is different from one model to another. In other words, some models have more VOC species than others, and especially isoprene is not included in a few models (CMAM and HadGEM2). (2) The second factor is that the biogenic emissions are not specified in the ACCMIP experiment (but are included in most of the models). VOCs emissions are mainly from biogenic origin, which explains this difference (Lamarque et al., 2013; Young et al., 2013). Multi-model average of VOCs decreases from 2000 to 2100 for all RCPs, but these changes are not significant given the very large inter-model variability. Note that there is a considerable variability in the complexity of the chemical schemes, in particular for the VOC schemes between the ACCMIP models.

15

Multi-model average of CO (Fig. 7c) decreases from 2000 to 2100 for all the RCPs, by 60%, 58%, 64% and 72% for RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 and RCP8.5, respectively. This reflects the pollutants reduction policy that was implemented for the four scenarios in the integrated assessment model (IAMs) (Van Vuuren et al., 2011). The inter-model variability is relatively high, likely due to the difference between models in the representation of natural emissions from vegetation and ocean as well as in the complexity of their chemical schemes (for example some models just include more CO to compensate missing NMVOCs).

20

Outliers are HADGEM2 for RCP2.6, RCP4.5, RCP8.5 and GEOSCCM for RCP6.0, which correspond to a maximum of CO emission.

5 Figure 7d shows that NO_x emissions generally decrease for the four RCPs. This decrease from 2000 to 2100 is more pronounced for RCP2.6 and RCP6.0 by 64% and 70%, respectively, than for RCP4.5 and RCP8.5 by 47% and 37%, respectively. In addition, the inter-model variability is relatively small. HADGEM2 is an outlier, representing the maximum of concentration in RCP2.6, RCP4.5 and RCP8.5. Other outliers are CESM-CAM-Superfast for RCP8.5 (2030), EMAC for RCP4.5 (2100) and MIROC-CHEM for RCP2.6, RCP4.5 and RCP8.5. NCAR-CAM3.5 and GFDL-AM3 represent the minimum for RCP2.6. We
10 identified outliers models which can adversely affect the quality of our results, but in terms of the future evolution, all models have similar trends.

In conclusion, the emissions of CO and NO_x decrease linearly during the 21st century for the four RCPs, reflecting the emission reduction policy. The change in VOCs is not significant given the inter-model variability. The surface CH_4 concentration increases between 2000 and 2030 by 6%, 6% and 27% for RCP4.5, RCP6.0 and RCP8.5, respectively, and decreases by 10%
15 for RCP2.6. However, the surface CH_4 concentration increases by 73% for RCP8.5 between 2030 and 2100 and decreases for the other scenarios over the same period.

4.3 Future changes in surface ozone

Figure 8 shows the mean change in summer surface ozone between 2000 and 2100 over the MB. Compared to 2000, the relative changes for the summer surface ozone over the MB domain (see Fig. 1) in 2030 (2100) for the different RCPs are: -14% (-38%)

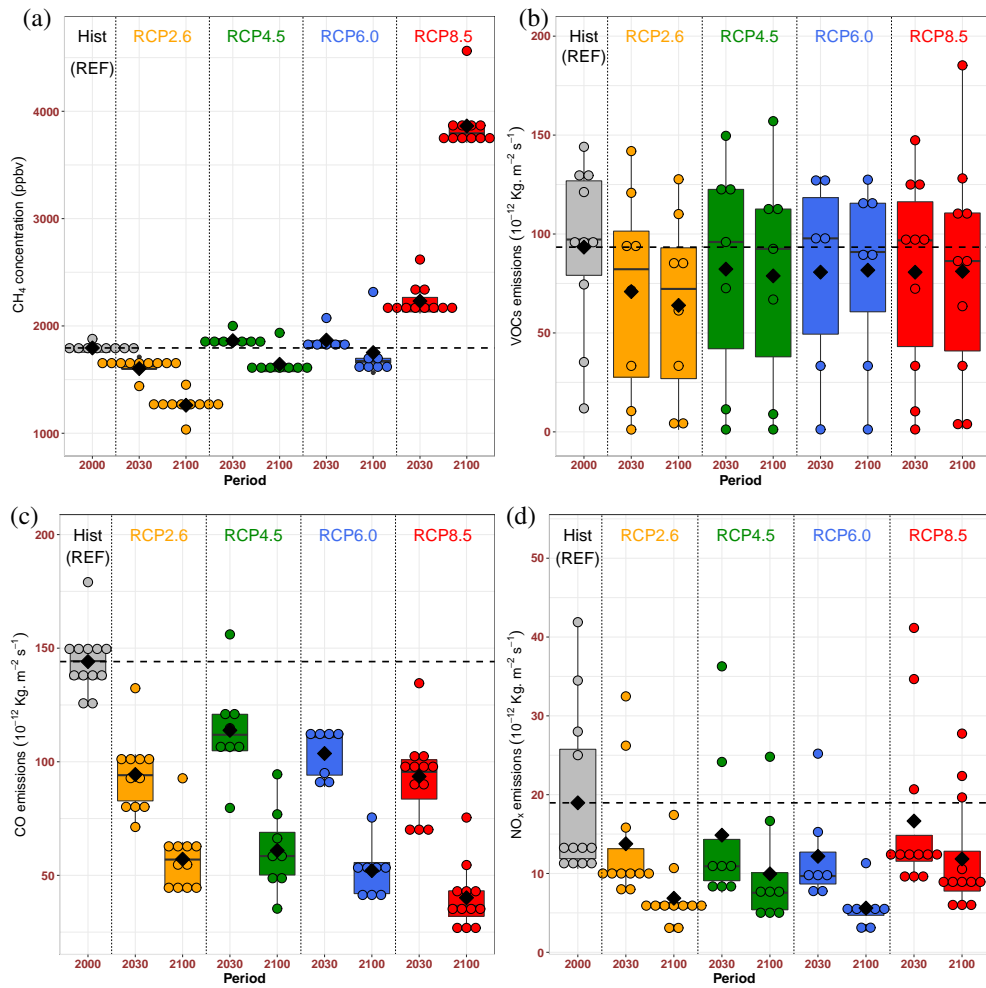


Figure 7. Same as Fig. 6 but for (a) the surface CH₄ concentrations and emissions of ozone precursors: (b) VOCs, (c) CO and (d) NO_x.

for RCP2.6, -9% (-24%) for RCP4.5, -10% (-29%) for RCP6.0 and -1.3% (-0.8%) for RCP8.5. The models with the most pronounced decrease are GISS-E2-R, GFDL-AM3 and NCAR3.5. Note that these models are biased high compared to the observations as seen in section 3.3 (Fig. 5). However, the models are generally in agreement in terms of ozone future decrease between 2000 and 2100, except for the RCP8.5. Young et al. (2013) show that the relative changes for the global tropospheric

5 ozone burden in 2030 (2100) are: -4%(-16 %) for RCP2.6, 2%(-7 %) for RCP4.5, 1%(-9 %) for RCP6.0, and 7%(18 %) for

RCP8.5. The differences between changes in the summer surface ozone over the MB and changes in the tropospheric ozone burden reflects the fact that the surface ozone over the MB is mainly controlled by reductions in precursor emissions and the NO_x-limited regime over the MB.

5

Figure 9 shows the surface ozone change between 2000 (REF) and 2030, 2030 and 2100, and 2000 and 2100. The ACCMIP models ensemble mean differences and their standard deviation are calculated for the period 2000-2100 over the Mediterranean region (see Fig. 1) and for the four RCPs. In addition, we use a field significance test with a FDR criterion ($\alpha_{FDR} = 0.10$) to have an idea on the statistical significance of surface ozone changes over the Mediterranean region.

10 For RCP2.6, the surface ozone mean decreases between 2000 and 2030 over the Mediterranean region (-5 ppbv), with a minimum in southern Europe mainly in Italy (-11 ppbv). An increase is observed in the northwest of Europe (+1 ppbv). However, over the period 2030-2100, the surface ozone decreases significantly over the Mediterranean region (-11 ppbv) and specifically over the Mediterranean Sea and the eastern part of the Atlantic Ocean (-18 ppbv). Over the period 2000-2100, the surface ozone decreases significantly on average by -16 ppbv. For RCP4.5, from 2000 to 2030, the ozone decrease is restricted
15 to Europe and the Mediterranean Sea with an ozone increase over North Africa and the eastern part of the Atlantic Ocean, reaching a maximum of +2.5 ppbv unlike the RCP2.6. Surface ozone remains generally constant over the Mediterranean area (-2 ppbv). However, a significant reduction in ozone occurs between 2030 and 2100 over the Mediterranean region (-8 ppbv) and specifically over the Mediterranean Sea and the Middle East (-15 ppbv). For the RCP6.0 as for the RCP2.6, the surface ozone decreases over the Mediterranean region between 2000 and 2100 reaching -22 ppbv over the Mediterranean Sea. Despite
20 the large radiative effect that characterizes the RCP6.0 scenario, we observe a net decrease in the surface ozone concentration

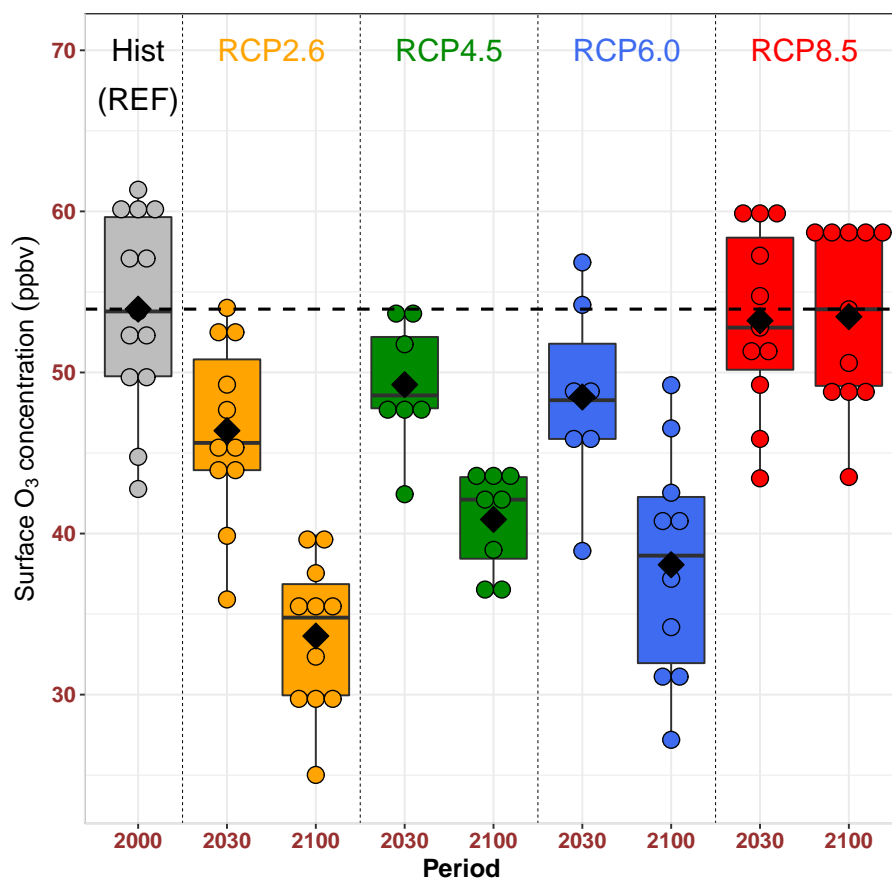


Figure 8. Same as Fig. 6 but for the surface ozone concentrations (ppbv).

as for the RCP2.6 and even more pronounced than the RCP4.5. For the three scenarios, the surface ozone change is likely due to the decrease in ozone precursors (NO_x , CH_4 and CO) and also to the NO_x -limited regime over the MB that connects ozone and its precursors. This means that ozone decreases with NO_x emission reductions. We note that the changes in surface ozone are not statistically significant between 2000 and 2030.

5

Water vapor is also one of the most important climate variables affecting tropospheric ozone (Jacob and Winner, 2009). High values of specific humidity are simulated over the Mediterranean Sea due to evaporation (not shown). That can explain the largest decrease in surface ozone over the Mediterranean Sea and the eastern part of the Atlantic Ocean. The RCP8.5 is the only scenario that shows a very strong increase in CH₄, temperature and specific humidity as seen previously in Figs 6 and 7.

5 These changes can be interpreted as a consequence of an intense climate change, despite the emission reduction policy and the chemical regime that promote the decrease in surface ozone.

For RCP8.5, from 2000 to 2030, surface ozone generally increases over the Mediterranean region (+1.5 ppbv) with a strong increase over the Arabian Peninsula (+9 ppbv) and a local decrease in southern Europe reaching -6 ppbv. The trend in surface

10 ozone is opposite from +9 to -3 ppbv between 2030 and 2100 over the Middle East. The surface ozone increases between 2000 and 2100, except in southern Europe and the eastern part of the Mediterranean Sea. Note that the ACCMIP mean change in surface ozone, between 2030 and 2100, shows a marked East-West gradient with an increase in the West and a decrease in the East. This East-West gradient is represented by most of individual models (not shown). However, all the changes in surface ozone are not statistically significant for the RCP8.5. Note that CMAM and HadGEM2 are the only models that show

15 an increase over the entire Mediterranean region between 2000 and 2100. The inter-model standard deviation (sd) between 2030 and 2100 (Fig. 9 bottom) is generally small with sd < 6 ppbv for the four scenarios, except for RCP2.6 over the Ligurian Sea (sd > 10 ppbv), where some models provide a high concentration of ozone (e.g. E2R-GISS). The disagreement between models over this region is highlighted in section 3.2.

20

In conclusion, we show that surface ozone decreases between 2000 and 2100 for RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 and that the relative changes for the surface ozone over the MB decrease much more than the relative changes for the tropospheric ozone burden. For the RCP8.5, the surface ozone remains constant between 2000 and 2100 over the MB. The decrease in surface ozone is more pronounced for RCP2.6 (-38%) and RCP6.0 (-29%) than that for RCP4.5 (-24%), which is mainly due to the
5 reduction of ozone precursors. The largest decrease is observed over the Mediterranean Sea and the eastern part of the Atlantic Ocean. For the RCP8.5, the ACCMIP mean change in surface ozone between 2030 and 2100 shows a marked East-West gradient with an increase in the West and a decrease in the East, but these changes are not statistically significant.

4.4 Effects of ozone precursors on future surface ozone in the context of climate change

The future climate change is expected to influence the evolution of surface ozone through changes in temperature, solar ra-
10 diation and water vapor (Meleux et al., 2007; Forkel and Knoche, 2007; Hedegaard et al., 2008; Jacob and Winner, 2009; Katragkou et al., 2011; Lei et al., 2012; Hedegaard et al., 2013; Doherty et al., 2013). This evolution of surface ozone may also be influenced by the increased Brewer Dobson circulation which enhances the stratospheric contribution (Butchart and Scaife, 2001; Collins et al., 2003; Kawase et al., 2011; Lacressonnière et al., 2014). In addition, the impact of these climatic processes can be more marked over the MB. The Mediterranean Basin is directly under the descending branch of the Hadley circulation
15 which is driven by deep convection in the Inter-Tropical Convergence Zone (Lelieveld et al., 2002). The surface ozone changes are also controlled by changes in ozone precursor emissions and methane concentration. Several studies have highlighted the importance of CH₄ emission control on surface ozone (e.g. Fiore et al., 2008; Wild et al., 2012).

Figure 10 shows the surface ozone over the period from 2000 to 2100 as a function of the evolution of NO_x emissions (Fig. 10a) and CH_4 concentration (Fig. 10b). The relationship between ozone and NO_x (Fig. 10a) is quasi-linear for RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0. A small decrease in NO_x emissions implies a small decline in surface ozone as for RCP4.5 and a large decrease in NO_x leads to a more pronounced decrease in ozone as for RCP2.6 and RCP6.0. Young et al. (2013) showed the same linear relationship by comparing the NO_x emissions and the global modeled tropospheric ozone burdens, but with a smaller decrease in tropospheric ozone as seen in section 4.3. However, for RCP8.5 scenario, the linear relationship between the two variables (NO_x emissions and surface ozone) is no longer valid. Despite the decrease in NO_x emissions, surface ozone remains constant for 2030 as for 2100.

10

The changes in CH_4 concentration have no apparent impact on the changes in surface ozone for RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0 (Fig. 10b). Even if the CH_4 concentration decreases (RCP2.6) or remains constant (RCP6.0), the surface ozone decline is similar in magnitude for the two scenarios. The RCP8.5 is marked by a nearly double increase in CH_4 concentration, which is associated with a statistically non-significant change in surface ozone. This shows that the increase in CH_4 is a contributing factor to the behavior change in the surface ozone evolution. Therefore, it can be deduced for the RCP8.5 that a warmer climate associated with a strong increase in CH_4 concentration will offset the benefit of the emission reductions. Wild et al. (2012) showed that 75% of the average difference (5 ppbv) in surface ozone between the outlying RCP2.6 and RCP8.5 scenarios could be attributed to differences in CH_4 abundance. We note that, for the RCP8.5, the relative changes in summer surface ozone in 2030 (2100) over the MB is less intense with values of -1.3% (-0.8%) than for the global tropospheric ozone change with values of 7% (18 %). This global tropospheric ozone change has already been highlighted by Young et al. (2013).

20

The different RCPs, implemented by independent modeling groups, are based on different radiative forcing levels (Moss et al., 2010). This makes the interpretation of our results regarding the different RCPs more complicated. Nevertheless, the comparison of scenarios can then be used to give a partial interpretation of the effect of climate change and in particular CH₄ changes on surface ozone evolution. The magnitudes of the changes in temperature, specific humidity and CH₄ concentrations are different for RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0. We note that the ozone evolutions are almost the same for these scenarios over the period 2000-2100, despite the marked difference in the global radiative forcing of $3.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ which is mainly dominated by the forcing from CO₂ (Van Vuuren et al., 2011). The RCP6.0 can be considered as a scenario that could significantly decrease the future surface ozone over the MB. The beneficial effects of climate change through the increase of specific humidity due to the increase of temperature (Jacob and Winner, 2009) and the reduction policy of ozone precursors play an important role for the changes in surface ozone. For the RCP8.5 scenario, the surface ozone over the MB remains constant over the period 2000-2100 with a strong increase in temperature, specific humidity and CH₄ concentration, unlike the global tropospheric ozone, which should increase by 18% in 2100 (Young et al., 2013).

15

In conclusion, surface ozone decreases over the MB by -38%, -24% and -29% for the RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0, respectively, mainly due to the reduction policy of ozone precursors associated with the NO_x-limited regime combined with a beneficial effect of climate change through the increase of specific humidity over the MB. For the RCP8.5, the future climate change associated with a net increase in CH₄ concentration offsets the benefits from the emission reductions. In particular, for

20

2030 and 2100, the surface ozone concentration remains constant even if the NO_x emissions are decreasing. The Mediterranean Basin would likely benefit from both the CH_4 and NO_x emissions control.

4.5 Production, loss and deposition of ozone

In this section, we focus on the evolution of four ozone budget terms (excluding horizontal and vertical transport) along the 21st century over the MB: production (P), chemical loss (L), production minus chemical loss (P-L) and dry deposition of ozone (D) for all scenarios (RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 and RCP8.5) and periods (2000, 2030 and 2100).

Figure 11 shows the relative changes in summer surface ozone budget terms (P, L, P-L and D) over the MB for the RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0. In terms of the chemical ozone budget evolution, we observe that all the terms P, L and P-L decrease for RCP2.6 by 2030 and 2100 compared to REF. The percentage decrease is similar for P and L by 2100, and gives a similar decrease of -40% in the P-L term. For the RCP4.5 and RCP6.0, all the terms decrease by 2100 after a slight increase in P-L by 2030 for the RCP4.5. We note that all models are in agreement in terms of trends between 2030 and 2100 for these three scenarios.

15

For the RCP8.5 scenario (Fig. 12), the averages of P, L and P-L increase by 2030. For the 2030 to 2100 time slice, the mean relative changes of P, L and P-L are -5%, 2% and -10%, respectively. Nevertheless, the models are not in agreement in terms of the chemical ozone budget evolution for the RCP8.5. The terms (P, L and P-L) decrease for GFDL-AM3, STOC-HadAM3 and

UM-CAM and increase for CMAM and CESM-CAM-superfast. It is difficult to interpret this difference given the complexity of the models. Lacressonnière et al. (2014) have shown that the term P-L decreases over Europe in the short-term period (2030 and 2050) using the MOCAGE chemical transport model for RCP8.5, and Young et al. (2013) have also shown that the net chemical production (P-L) of the global tropospheric ozone decreases between the REF period and 2100 for the RCP8.5. Also

5 note that each scenario is represented by a different set of models, except for RCP2.6 and RCP8.5 that are represented by the same set of models, making them comparable in terms of future ozone budget trend. The net influx of ozone is not investigated due to its large uncertainty within a MB box and the limited amount of ACCMIP data (Young et al., 2013). For all scenarios from 2030 to 2100, dry deposition of ozone decreases like surface ozone concentration with a more pronounced decrease for RCP2.6 and RCP6.0 than for RCP4.5. Moreover, the surface ozone budget terms (P, L, P-L and D) decrease by 2100 over the

10 MB for the RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0, with a general agreement between models. For the RCP8.5, the surface ozone budget terms of each model evolve differently which explains the non-significant changes in surface ozone and its stagnation over the MB.

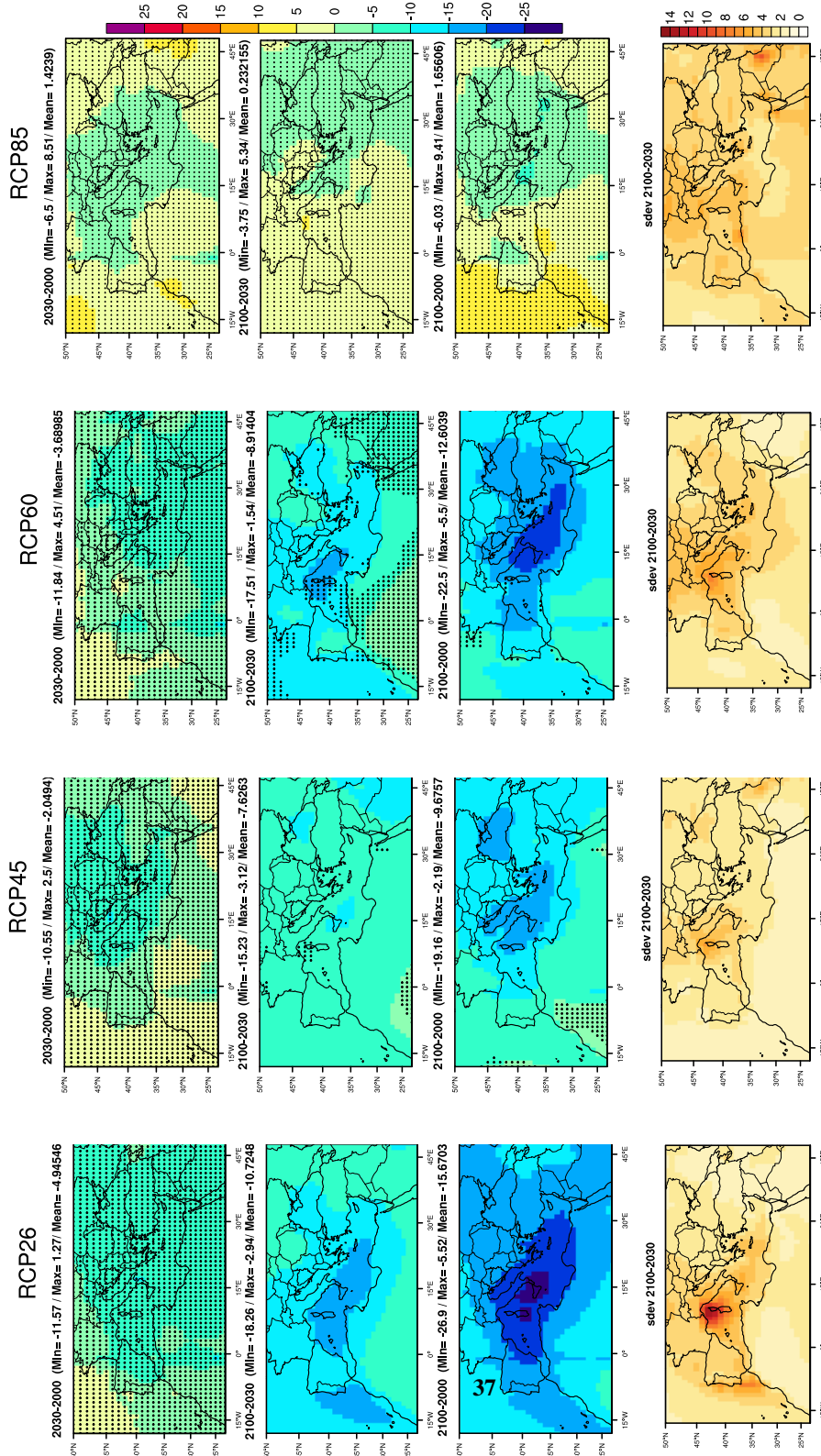


Figure 9. ACCMIP ensemble mean surface ozone change (1st–3rd row) and standard deviation in ppbv between 2000 and 2100. Each column represents a Representative Concentration Pathways scenario. The rows from top to bottom correspond to anomalies in surface ozone concentration : REF-2030, 2030-2100, REF-2100 and the standard deviation of anomalies 2030-2100, respectively. REF represents the 2000 situation. Black dots indicate regions in the maps with statistically non-significant changes using a field significance test that satisfied the false discovery rate (FDR) criterion with $\alpha_{FDR} = 0.10$. For the 1st-3rd row, red and blue colors represent positive and negative trends, respectively. For the 4th row, red colors represent relatively large standard deviation and white colors represent relatively small standard deviation.

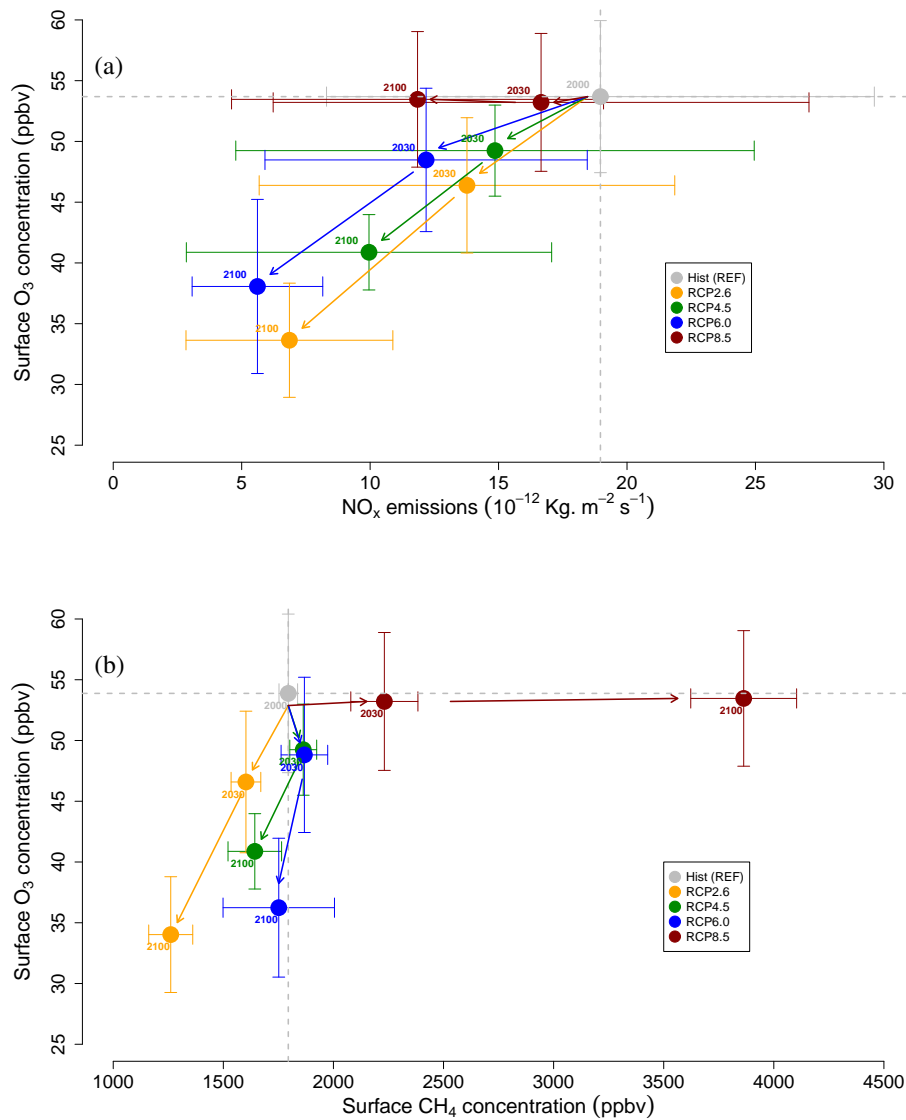


Figure 10. ACCMIP model ensemble mean change in the surface ozone (ppbv) as a function of (a) changes in total NO_x emissions (10⁻¹²Kg.m⁻².s⁻¹) and (b) changes in the surface CH₄ concentration (ppbv), calculated over the Mediterranean Basin domain (see Fig. 1) for the JJA period and for the RCP2.6 (yellow), RCP4.5 (green), RCP6.0 (blue) and RCP8.5 (red) inset box. Error bars indicate multi-model standard deviation. Dashed lines refer to REF values (2000 time slice).

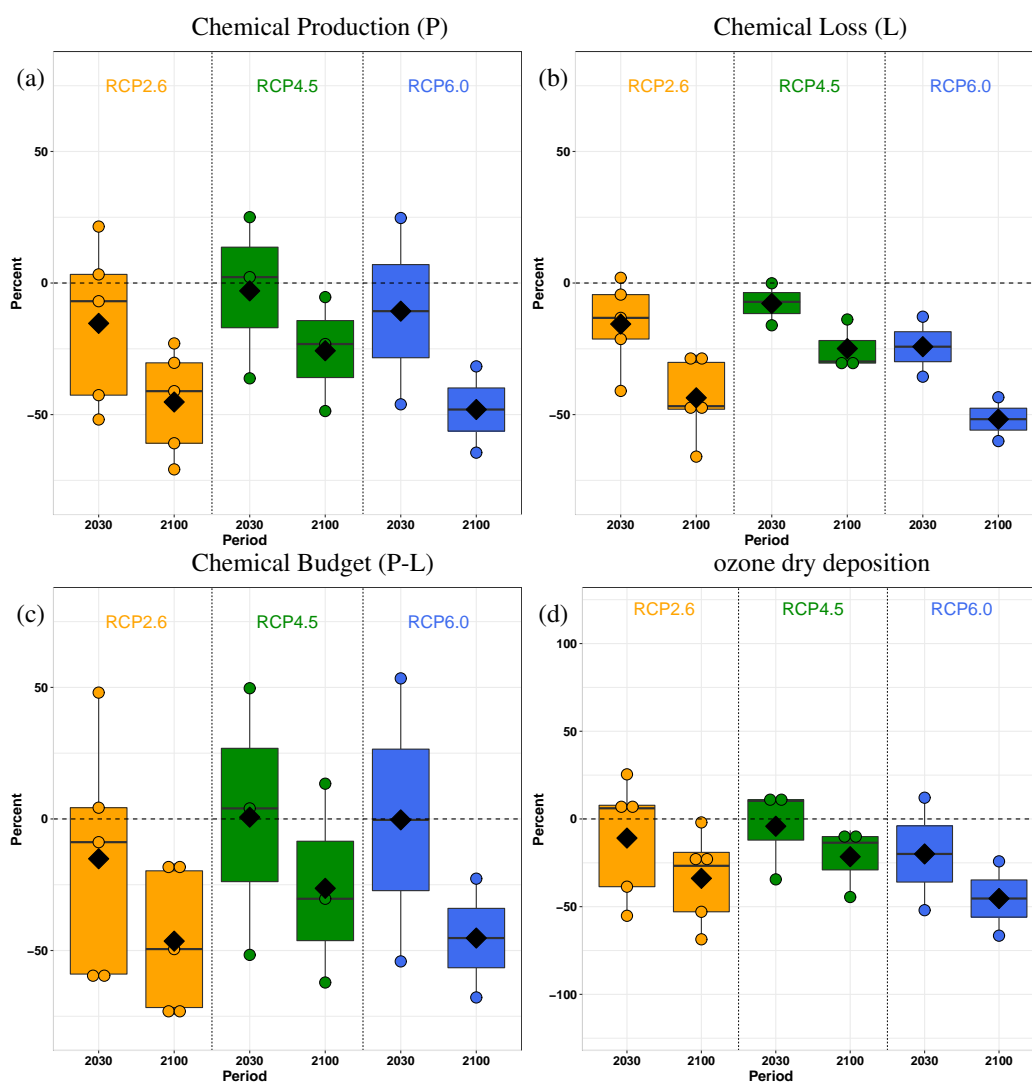


Figure 11. Future relative change in surface ozone budget over the MB domain, (a) chemical production (P), (b) chemical loss (L) and (c) chemical budget (P-L) of surface ozone, (d) dry deposition of ozone (D). calculated over the Mediterranean Basin for JJA period and for the RCP2.6 (yellow), RCP4.5 (green) and RCP6.0 (blue). The median is indicated by the thick horizontal black line, the multi-model mean by a filled diamond, the (25-75%) range by the colored box and minimum/maximum excluding outliers by the whisker. Each colored point represents a single model. The dashed horizontal line represents the mean for the REF period (2000) and considered as a reference.

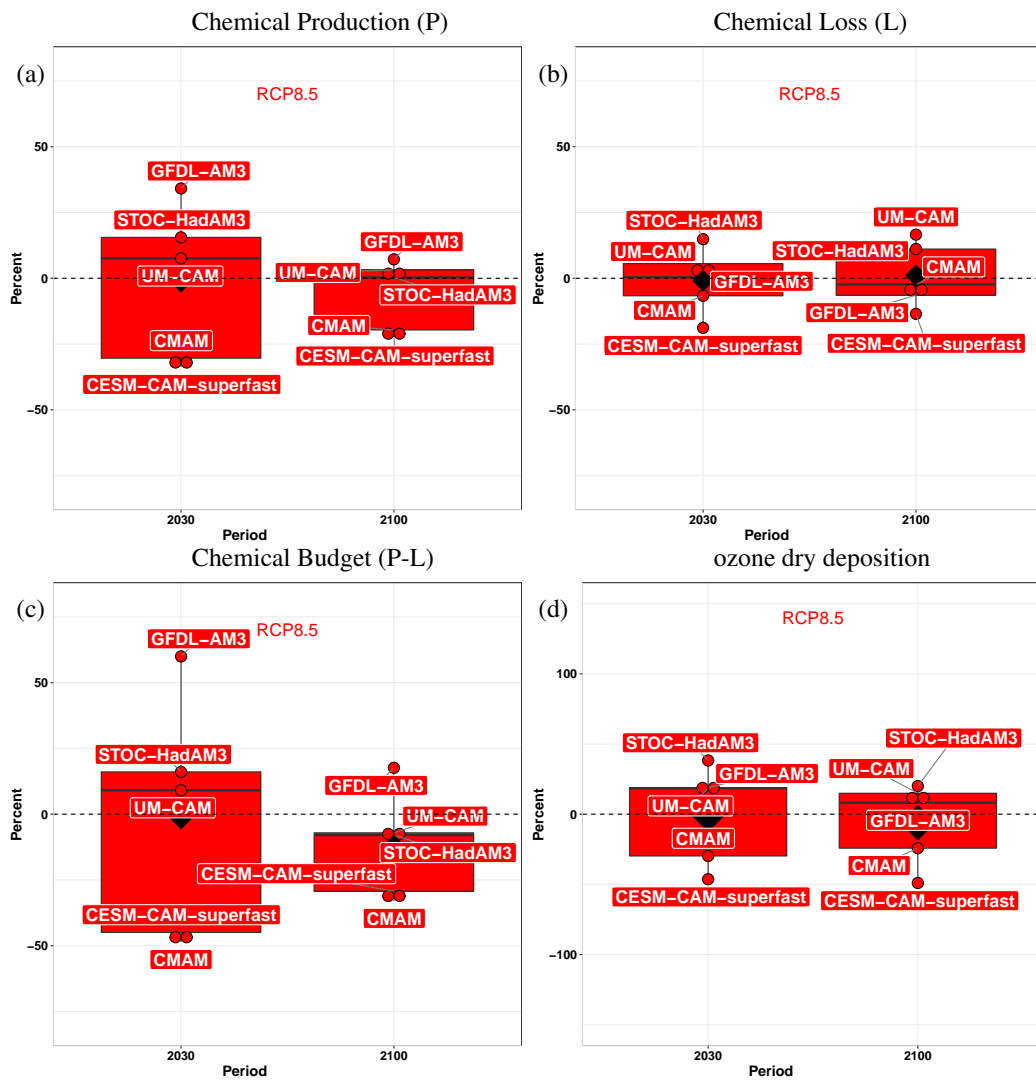


Figure 12. Future relative change in surface ozone budget over the MB domain, (a) chemical production (P), (b) chemical loss (L) and (c) chemical budget (P-L) of surface ozone, (d) dry deposition of ozone (D) calculated over the Mediterranean Basin for JJA period and for the RCP8.5. The median is indicated by the thick horizontal black line, the multi-model mean by a filled diamond, the (25-75%) range by the colored box and minimum/maximum excluding outliers by the whisker. Each point represents a single model. The dashed horizontal line represents the mean for the REF period (2000) and considered as a reference. The future relative change was calculated over the periods 2027-2040 and 2085-2110 (see Table 3).

5 Conclusions

The future evolution in surface ozone is investigated in summertime (June, July and August) over the Mediterranean basin (MB), from 2000 to 2100 using the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) outputs from 13 models. This study was carried out over the MB, considering time slices around 2000, 2030 and 2100, and using the
5 four Representative Concentration Pathways (RCPs). We started by assessing the models used by comparing surface ozone between contemporary era ACCMIP simulations (1990-2010) and gridded observations from the EMEP, WMO-GAW and Airbase network over the MB. Firstly, our approach consists of studying the meteorological parameters (temperature, specific humidity, precipitation) and ozone precursors (CH_4 concentration, NO_x , VOCs, CO emissions). Secondly, we analyzed the changes in surface ozone and available terms of its budget (chemical budget and dry deposition).

10 The evaluation of the models against observations over a REF period (2000 time slice) allowed us to understand their behavior to simulate surface ozone. The annual cycle is very well captured by most of the models and the ACCMIP mean shows better performances than most of the models with a correlation coefficient $R = 0.93$. However, we found that most models overestimate the summer surface observations with ozone being better represented in southern Europe than in the Mediterranean Sea. The model performances do not change between the global and the regional MB scales.

15 The analysis of meteorological parameters indicates that the temperature increases during the 21st century for all RCPs, according to the radiative forcing (RF), by an average of 1.4-6.0 K in 2100 compared to 2000. The specific humidity increases also as a response to the rise of the temperature, precipitation decreases for scenarios that have high RF (RCP6.0 and RCP8.5). Changes in ozone precursors show that CO and NO_x decrease constantly, reflecting the emission reduction policy. Changes in ozone concentrations due to VOCs emissions changes are not conclusive given the very large inter-model variability in

biogenic VOCs emissions. CH₄ increases for RCP8.5 but decreases for other scenarios. The RCP8.5 shows a statistically non-significant change in summer surface ozone of -1.3% (-0.8%) in 2030 (2100) over the MB, unlike the other RCPs, which show a statistically significant ozone decrease of -14% (-38%) for RCP2.6, -9% (-24%) for RCP4.5, -10% (-29%) for RCP6.0. The net chemical budget (chemical production minus loss) of ozone decreases intensively (25%-45%) from 2000 to 2100 for RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0 and less strongly (-10%) for the RCP8.5. Dry deposition of ozone decreases for all RCPs following surface ozone concentration decreases, especially for RCP2.6 and RCP6.0 that show a large ozone decrease.

The net decrease in surface ozone (between 2000 and 2100) over the MB for RCP2.6 (-38%), RCP4.5 (-24%) and RCP6.0 (-29%) is mainly due to the reduction in ozone precursors emissions. This reduction is relatively the same for RCP2.6 and RCP6.0, despite the marked difference in the global RF of $3.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ between the two scenarios, which is mainly dominated by the forcing from CO₂. The largest decrease in surface ozone is calculated over the Mediterranean Sea and the Eastern part of the Atlantic Ocean, likely due to the increase of specific humidity in these areas. Other dynamical factors can affect the surface ozone evolution over the MB (e.g. increasing stratosphere-troposphere exchange, the recovery of stratospheric ozone, long-range transport).

The surface ozone decrease over the MB for the scenarios RCP2.6, RCP4.5 and RCP6.0 is much more pronounced than the relative changes of the global tropospheric ozone burden. This reflects the fact that the surface ozone over the MB is more controlled by reductions of its precursor emissions, water vapor represented by the increase in the specific humidity and the NO_x-limited regime over the MB. In this region, for the RCP8.5 scenario, we showed how the future climate change and in particular the increase in methane concentrations can offset the benefits from the reduction in emissions of ozone precursors.

Acknowledgements. This work is funded in France by the Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM) of Météo-France, the region Occitanie and the Centre National de Recherches Scientifiques (CNRS). The authors thank all stakeholders who contributed to the ACCMIP data production and collection. We thank the two anonymous reviewers for their valuable comments and we also express our thanks to Jean-Francois Lamarque and Béatrice Josse for their valuable comments that greatly improved our manuscript.

References

- Akritidis, D., Zanis, P., Pytharoulis, I., and Karacostas, T.: Near-surface ozone trends over Europe in RegCM3/CAMx simulations for the time period 1996–2006, *Atmospheric Environment*, 97, 6–18, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.002>, 2014.
- Beekmann, M. and Vautard, R.: A modelling study of photochemical regimes over Europe: robustness and variability, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10 067, <https://doi.org/10.5194/acp-10-10067-2010>, 2010.
- Bell, M. L., McDermott, A., Zeger, S. L., Samet, J. M., and Dominici, F.: Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987–2000, *Jama*, 292, 2372–2378, <https://doi.org/10.1001/jama.292.19.2372>, 2004.
- Benjamini, Y. and Hochberg, Y.: Controlling the false discovery rate: a practical and powerful approach to multiple testing, *Journal of the royal statistical society. Series B (Methodological)*, pp. 289–300, 1995.
- 10 Brook, R. D., Brook, J. R., Urch, B., Vincent, R., Rajagopalan, S., and Silverman, F.: Inhalation of fine particulate air pollution and ozone causes acute arterial vasoconstriction in healthy adults, *Circulation*, 105, 1534–1536, <https://doi.org/10.1161/01.CIR.0000013838.94747.64>, 2002.
- Butchart, N. and Scaife, A. A.: Removal of chlorofluorocarbons by increased mass exchange between the stratosphere and troposphere in a changing climate, *Nature*, 410, 799–802, <https://doi.org/10.1038/35071047>, <https://doi.org/10.1038%2F35071047>, 2001.
- 15 Butchart, N., Scaife, A., Bourqui, M., De Grandpré, J., Hare, S., Kettleborough, J., Langematz, U., Manzini, E., Sassi, F., Shibata, K., et al.: Simulations of anthropogenic change in the strength of the Brewer–Dobson circulation, *Climate Dynamics*, 27, 727–741, <https://doi.org/10.1007/s00382-006-0162-4>, 2006.
- Butler, T., Stock, Z., Russo, M., Denier Van Der Gon, H., and Lawrence, M.: Megacity ozone air quality under four alternative future scenarios, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 4413–4428, <https://doi.org/10.5194/acp-12-4413-2012>, 2012.
- 20 Cionni, I., Eyring, V., Lamarque, J.-F., Randel, W., Stevenson, D., Wu, F., Bodeker, G., Shepherd, T., Shindell, D., and Waugh, D.: Ozone database in support of CMIP5 simulations: results and corresponding radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11 267–11 292, <https://doi.org/10.5194/acpd-11-10875-2011>, 2011.
- Coleman, L., Varghese, S., Tripathi, O., Jennings, S., and O’Dowd, C.: Regional-scale ozone deposition to North-East Atlantic waters, *Advances in Meteorology*, 2010, <https://doi.org/10.1155/2010/243701>, 2010.
- 25 Colette, A., Granier, C., Hodnebrog, Ø., Jakobs, H., Maurizi, A., Nyiri, A., Rao, S., Amann, M., Bessagnet, B., D’Angiola, A., et al.: Future air quality in Europe: a multi-model assessment of projected exposure to ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 10 613–10 630, <https://doi.org/10.5194/acpd-12-14771-2012>, 2012.
- Collins, W., Derwent, R., Garnier, B., Johnson, C., Sanderson, M., and Stevenson, D.: Effect of stratosphere-troposphere exchange on the future tropospheric ozone trend, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 108, <https://doi.org/10.1029/2002jd002617>, 2003.
- 30 Danielsen, E. F.: Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 25, 502–518, [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1968\)025<0502:stebor>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1968)025<0502:stebor>2.0.co;2), 1968.
- Derwent, R., Jenkin, M., Saunders, S., Pilling, M., Simmonds, P., Passant, N., Dollard, G., Dumitrean, P., and Kent, A.: Photochemical ozone formation in north west Europe and its control, *Atmospheric Environment*, 37, 1983–1991, [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00031-1](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00031-1), 2003.
- 35

- Doherty, R., Wild, O., Shindell, D., Zeng, G., MacKenzie, I., Collins, W., Fiore, A. M., Stevenson, D., Dentener, F., Schultz, M., et al.: Impacts of climate change on surface ozone and intercontinental ozone pollution: A multi-model study, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 3744–3763, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50266>, 2013.
- Finzi, G., Silibello, C., and Volta, M.: Evaluation of urban pollution abatement strategies by a photochemical dispersion model, *International Journal of Environment and Pollution*, 14, 616–624, <https://doi.org/10.1504/ijep.2000.000586>, 2000.
- 5 Fiore, A. M., West, J. J., Horowitz, L. W., Naik, V., and Schwarzkopf, M. D.: Characterizing the tropospheric ozone response to methane emission controls and the benefits to climate and air quality, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 113, <https://doi.org/10.1029/2007jd009162>, 2008.
- Fiore, A. M., Dentener, F., Wild, O., Cuvelier, C., Schultz, M., Hess, P., Textor, C., Schulz, M., Doherty, R., Horowitz, L., et al.: Multi-
10 model estimates of intercontinental source-receptor relationships for ozone pollution, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, <https://doi.org/10.1029/2008jd010816>, 2009.
- Forkel, R. and Knoche, R.: Nested regional climate–chemistry simulations for central Europe, *Comptes Rendus Geoscience*, 339, 734–746, <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.09.018>, 2007.
- Fuhrer, J. and Booker, F.: Ecological issues related to ozone: agricultural issues, *Environment International*, 29, 141–154,
15 [https://doi.org/10.1016/s0160-4120\(02\)00157-5](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(02)00157-5), 2003.
- Fujino, J., Nair, R., Kainuma, M., Masui, T., and Matsuoka, Y.: Multi-gas mitigation analysis on stabilization scenarios using AIM global model, *The Energy Journal*, pp. 343–353, <https://doi.org/10.5547/issn0195-6574-ej-volsi2006-nosi3-17>, 2006.
- Ganzeveld, L., Helmig, D., Fairall, C., Hare, J., and Pozzer, A.: Atmosphere-ocean ozone exchange: A global modeling study of biogeochemical, atmospheric, and waterside turbulence dependencies, *Global Biogeochemical Cycles*, 23, <https://doi.org/10.1029/2008gb003301>,
20 2009.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N.: Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 110, <https://doi.org/doi:10.1029/2005JD005991>, 2005.
- Giorgi, F.: Climate change hot-spots, *Geophysical research letters*, 33, <https://doi.org/10.1029/2006gl025734>, 2006.
- 25 Goldberg, D. L., Vinciguerra, T. P., Anderson, D. C., Hembeck, L., Canty, T. P., Ehrman, S. H., Martins, D. K., Stauffer, R. M., Thompson, A. M., Salawitch, R. J., et al.: CAMx ozone source attribution in the eastern United States using guidance from observations during DISCOVER-AQ Maryland, *Geophysical Research Letters*, 43, 2249–2258, <https://doi.org/10.1002/2015gl067332>, 2016.
- Hedegaard, G. B., Brandt, J., Christensen, J. H., Frohn, L. M., Geels, C., Hansen, K. M., and Stendel, M.: Impacts of climate change on air pollution levels in the Northern Hemisphere with special focus on Europe and the Arctic, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8,
30 3337–3367, <https://doi.org/10.5194/acp-8-3337-2008>, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/3337/2008/>, 2008.
- Hedegaard, G. B., Christensen, J. H., and Brandt, J.: The relative importance of impacts from climate change vs. emissions change on air pollution levels in the 21st century, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 3569–3585, <https://doi.org/10.5194/acp-13-3569-2013>, <http://www.atmos-chem-phys.net/13/3569/2013/>, 2013.
- Hijioka, Y., matsuoka, Y., nishimoto, H., Masui, T., and Kainuma, M.: Global GHG emission scenarios under GHG concentration stabilization
35 targets, *Journal of Global Environment Engineering*, 13, 97–108, 2008.
- Hu, L., Jacob, D. J., Liu, X., Zhang, Y., Zhang, L., Kim, P. S., Sulprizio, M. P., and Yantosca, R. M.: Global budget of tropospheric ozone: evaluating recent model advances with satellite (OMI), aircraft (IAGOS), and ozonesonde observations, *Atmospheric Environment*, 167, 323–334, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.036>, 2017.

- Iglesias-Suarez, F., Young, P. J., and Wild, O.: Stratospheric ozone change and related climate impacts over 1850–2100 as modelled by the ACCMIP ensemble, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 343–363, 2016.
- Im, U., Markakis, K., Poupkou, A., Melas, D., Unal, A., Gerasopoulos, E., Daskalakis, N., Kindap, T., and Kanakidou, M.: The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3847–3864, <https://doi.org/10.5194/acp-11-3847-2011>, 2011.
- Jacob, D. J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, 34, 2131–2159, [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(99\)00462-8](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(99)00462-8), 2000.
- Jacob, D. J. and Winner, D. A.: Effect of climate change on air quality, *Atmospheric environment*, 43, 51–63, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.051>, 2009.
- 10 Katragkou, E., Zanis, P., Kioutsioukis, I., Tegoulas, I., Melas, D., Krüger, B., and Coppola, E.: Future climate change impacts on summer surface ozone from regional climate-air quality simulations over Europe, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, <https://doi.org/10.1029/2011jd015899>, 2011.
- Kawase, H., Nagashima, T., Sudo, K., and Nozawa, T.: Future changes in tropospheric ozone under Representative Concentration Pathways (RCPs), *Geophysical Research Letters*, 38, <https://doi.org/10.1029/2010gl046402>, 2011.
- 15 Lacressonnière, G., Peuch, V.-H., Arteta, J., Josse, B., Joly, M., Marécal, V., Saint Martin, D., Déqué, M., and Watson, L.: How realistic are air quality hindcasts driven by forcings from climate model simulations?, *Geoscientific Model Development*, 5, 1565, <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1565-2012>, 2012.
- Lacressonnière, G., Peuch, V.-H., Vautard, R., Arteta, J., Déqué, M., Joly, M., Josse, B., Marécal, V., and Saint-Martin, D.: European air quality in the 2030s and 2050s: Impacts of global and regional emission trends and of climate change, *Atmospheric Environment*, 92, 348–358, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.04.033>, 2014.
- 20 Lamarque, J., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P., Cionni, I., Eyring, V., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Collins, W. J., Doherty, R., et al.: The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): overview and description of models, simulations and climate diagnostics, *Geoscientific Model Development*, 6, 179–206, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-179-2013>, 2013.
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., et al.: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7017–7039, <https://doi.org/10.5194/acpd-10-4963-2010>, 2010.
- 25 Langner, J., Engardt, M., Baklanov, A., Christensen, J. H., Gauss, M., Geels, C., Hedegaard, G. B., Nuterman, R., Simpson, D., Soares, J., et al.: A multi-model study of impacts of climate change on surface ozone in Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 10423–10440, <https://doi.org/10.5194/acp-12-10423-2012>, 2012.
- 30 Lei, H., Wuebbles, D. J., and Liang, X.-Z.: Projected risk of high ozone episodes in 2050, *Atmospheric environment*, 59, 567–577, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.051>, 2012.
- Lelieveld, J. and Dentener, F. J.: What controls tropospheric ozone?, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 3531–3551, <https://doi.org/10.1029/1999jd901011>, <https://doi.org/10.1029%2F1999jd901011>, 2000.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P., Dentener, F., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P., Heland, J., Holzinger, R., et al.: 35 Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799, <https://doi.org/10.1126/science.1075457>, 2002.
- Lin, J.-T., Youn, D., Liang, X.-Z., and Wuebbles, D. J.: Global model simulation of summertime US ozone diurnal cycle and its sensitivity to PBL mixing, spatial resolution, and emissions, *Atmospheric Environment*, 42, 8470–8483, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.012>, 2008.

- Lippmann, M.: Health effects of ozone a critical review, *Japca*, 39, 672–695, <https://doi.org/10.1080/08940630.1989.10466554>, 1989.
- Martilli, A., Neftel, A., Favaro, G., Kirchner, F., Sillman, S., and Clappier, A.: Simulation of the ozone formation in the northern part of the Po Valley, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, <https://doi.org/10.1029/2001jd000534>, 2002.
- Meleux, F., Solmon, F., and Giorgi, F.: Increase in summer European ozone amounts due to climate change, *Atmospheric environment*, 41, 7577–7587, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.048>, 2007.
- 5 Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., and Artnano, B.: Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects, *Atmospheric environment*, 30, 1909–1924, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00220-0](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00220-0), 1996.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102, 8811–8823, <https://doi.org/10.1029/96jd03610>, 1997.
- 10 Monks, P. S., Archibald, A., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G., et al.: 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, 8889–8973, <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>, 2015.
- Moss, R. H., Edmonds, J. A., Hibbard, K. A., Manning, M. R., Rose, S. K., Van Vuuren, D. P., Carter, T. R., Emori, S., Kainuma, M., Kram, T., et al.: The next generation of scenarios for climate change research and assessment, *Nature*, 463, 747–756, <https://doi.org/10.1038/nature08823>, 2010.
- 15 Riahi, K., Grübler, A., and Nakicenovic, N.: Scenarios of long-term socio-economic and environmental development under climate stabilization, *Technological Forecasting and Social Change*, 74, 887–935, <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2006.05.026>, 2007.
- 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.: 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, 10 119–10 131, <https://doi.org/10.5194/acp-14-10119-2014>, 2014.
- 20 Sandermann, Jr, H.: Ozone and plant health, *Annual review of phytopathology*, 34, 347–366, <https://doi.org/10.1146/annurev.phyto.34.1.347>, 1996.
- Schicker, I., Radanovics, S., and Seibert, P.: Origin and transport of Mediterranean moisture and air, *Atmos. Chem. Phys*, 10, 5089–5105, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5089-2010>, 2010.
- 25 Schnell, J., Prather, M., Josse, B., Naik, V., Horowitz, L., Cameron-Smith, P., Bergmann, D., Zeng, G., Plummer, D., Sudo, K., et al.: Use of North American and European air quality networks to evaluate global chemistry–climate modeling of surface ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 10 581–10 596, <https://doi.org/10.5194/acp-15-10581-2015>, 2015.
- Silibello, C., Calori, G., Brusasca, G., Catenacci, G., and Finzi, G.: Application of a photochemical grid model to Milan metropolitan area, *Atmospheric Environment*, 32, 2025–2038, 1998.
- 30 Sillman, S.: The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 14 175–14 188, <https://doi.org/10.1029/94jd02953>, 1995.
- Smith, S. J. and Wigley, T.: Multi-gas forcing stabilization with Minicam, *The Energy Journal*, pp. 373–391, <https://doi.org/10.5547/issn0195-6574-ej-volsi2006-nosi3-19>, 2006.
- Sofen, E., Bowdalo, D., Evans, M., Apadula, F., Bonasoni, P., Cupeiro, M., Ellul, R., Galbally, I., Girgzdiene, R., Luppo, S., et al.: Gridded global surface ozone metrics for atmospheric chemistry model evaluation, *Earth System Science Data Discussions*, 8, 603–647, <https://doi.org/10.5194/essd-8-41-2016>, 2015.
- 35

- Spivakovsky, C., Logan, J., Montzka, S., Balkanski, Y., Foreman-Fowler, M., Jones, D., Horowitz, L., Fusco, A., Brenninkmeijer, C., Prather, M., et al.: Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *Journal of Geophysical Research*, 105, <https://doi.org/10.1029/1999jd901006>, 2000.
- Sudo, K., Takahashi, M., and Akimoto, H.: Future changes in stratosphere-troposphere exchange and their impacts on future tropospheric ozone simulations, *Geophysical Research Letters*, 30, <https://doi.org/10.1029/2003gl018526>, 2003.
- Taylor, K. E.: Summarizing multiple aspects of model performance in a single diagram, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, 7183–7192, <https://doi.org/10.1029/2000jd900719>, 2001.
- Travis, K. R., Jacob, D. J., Fisher, J. A., Kim, P. S., Marais, E. A., Zhu, L., Yu, K., Miller, C. C., Yantosca, R. M., Sulprizio, M. P., et al.: Why do models overestimate surface ozone in the Southeast United States?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 13 561–13 577, <https://doi.org/10.5194/acp-16-13561-2016>, 2016.
- Tukey, J. W.: *Exploratory data analysis*, vol. 2, Reading, Mass., 1977.
- Van Vuuren, D., Eickhout, B., Lucas, P. L., and Den Elzen, M.: Long-term multi-gas scenarios to stabilise radiative forcing—exploring costs and benefits within an integrated assessment framework, *The energy journal*, pp. 201–233, <https://doi.org/10.5547/issn0195-6574-ej-volsi2006-nosi3-10>, 2006.
- Van Vuuren, D., Edmonds, J., Kainuma, M., Riahi, K., Thomson, A., Hibbard, K., Hurtt, G., Kram, T., Krey, V., Lamarque, J., et al.: The representative concentration pathways: an overview *Climatic Change*, 109: 5-31, *Climatic Change*, 109, 5–31, <https://doi.org/10.1007/s10584-011-0148-z>, 2011.
- Van Vuuren, D. P., Den Elzen, M. G., Lucas, P. L., Eickhout, B., Strengers, B. J., Van Ruijven, B., Wonink, S., and van Houtd, R.: Stabilizing greenhouse gas concentrations at low levels: an assessment of reduction strategies and costs, *Climatic Change*, 81, 119–159, <https://doi.org/10.1007/s10584-006-9172-9>, 2007.
- Vautard, R., Builtjes, P., Thunis, P., Cuvelier, C., Bedogni, M., Bessagnet, B., Honore, C., Moussiopoulos, N., Pirovano, G., Schaap, M., et al.: Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry transport models over four European cities within the CityDelta project, *Atmospheric Environment*, 41, 173–188, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.039>, 2007.
- West, J. J., Fiore, A. M., Naik, V., Horowitz, L. W., Schwarzkopf, M. D., and Mauzerall, D. L.: Ozone air quality and radiative forcing consequences of changes in ozone precursor emissions, *Geophysical Research Letters*, 34, <https://doi.org/10.1029/2006gl029173>, 2007.
- Wild, O., Fiore, A., Shindell, D., Doherty, R., Collins, W., Dentener, F., Schultz, M., Gong, S., MacKenzie, I., Zeng, G., et al.: Modelling future changes in surface ozone: a parameterized approach, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2037–2054, <https://doi.org/10.5194/acp-12-2037-2012>, 2012.
- Wilks, D.: On “field significance” and the false discovery rate, *Journal of applied meteorology and climatology*, 45, 1181–1189, 2006.
- Wise, M., Calvin, K., Thomson, A., Clarke, L., Bond-Lamberty, B., Sands, R., Smith, S. J., Janetos, A., and Edmonds, J.: Implications of limiting CO2 concentrations for land use and energy, *Science*, 324, 1183–1186, <https://doi.org/DOI:10.1126/science.1168475>, 2009.
- Young, P., Archibald, A., Bowman, K., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., et al.: Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063–2090, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>, 2013.
- Yu, S., Eder, B., Dennis, R., Chu, S.-H., and Schwartz, S. E.: New unbiased symmetric metrics for evaluation of air quality models, *Atmospheric Science Letters*, 7, 26–34, <https://doi.org/10.1002/asl.125>, 2006.
- Zeng, G., Pyle, J., and Young, P.: Impact of climate change on tropospheric ozone and its global budgets, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 369–387, <https://doi.org/10.5194/acp-8-369-2008>, 2008.

Zeng, G., Morgenstern, O., Braesicke, P., and Pyle, J.: Impact of stratospheric ozone recovery on tropospheric ozone and its budget, *Geophysical Research Letters*, 37, <https://doi.org/10.1029/2010gl042812>, 2010.

Zeng, T., Wang, Y., Chance, K., Browell, E. V., Ridley, B. A., and Atlas, E. L.: Widespread persistent near-surface ozone depletion at northern high latitudes in spring, *Geophysical research letters*, 30, <https://doi.org/10.1029/2003gl018587>, 2003.

Chapitre 4

Transport de la pollution gazeuse au-dessus du Bassin Méditerranéen

Dans le chapitre précédant, nous avons étudié l'évolution future de l'ozone de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen dans un contexte de changement climatique. Ce présent chapitre s'inscrit dans le même projet (ChArMEx), mais avec des objectifs différents. Il a pour principal objectif d'identifier les sources et les différents chemins de transport de plusieurs polluants atmosphériques (CO et O₃) au-dessus du Bassin Méditerranéen entre 2012 et 2014, en se basant sur des observations de surface in-situ. Cette étude est sous forme de publication qui est en cours de soumission pour le volume spécial ChArMEx, reproduit dans ce présent chapitre et précédé d'un résumé en français.

4.1 Résumé de l'article en français

Dans le cadre du projet ChArMEx, cette étude consiste à identifier les différents chemins de transport de plusieurs polluants atmosphériques (CO et O₃) au-dessus du Bassin Méditerranéen entre 2012 et 2014. Pour ce faire, nous avons choisi 3 stations de mesure in situ de type station de fond rurale obtenues à partir de la base de données AQeR (Air Quality e-Reporting). Ces stations se situent sur trois îles méditerranéennes : Majorque, Malte et Chypre, qui sont respectivement représentatives de l'ouest, du centre

et de l'est du Bassin Méditerranéen. Nous avons ensuite calculé des rétro-trajectoires à 10 jours sur une période de 3 ans (2012-2014) pour chacune des stations en utilisant le modèle HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Plusieurs analyses statistiques des rétro-trajectoires ont été utilisées, telles que la classification statistique non-supervisée (clustering) pour distinguer les différentes masses d'air parvenant aux sites récepteurs. Nous utilisons ensuite des modèles statistiques appelés « modèle sources-récepteur orienté » comme le PSCF (Potential Source Contribution Function) et le CWT (Concentration Weighted Trajectory) qui permettent d'identifier les sources de polluants mesurés dans les stations en question lorsque la concentration est élevée ($> 90^{\text{ème}}$ percentile dans notre cas). Le principe de ces modèles consiste à combiner l'information fournie par les rétro-trajectoires des masses d'air et celle donnée par les mesures collectées au-dessus d'un site donné. Chaque modèle statistique permet donc d'identifier les sources de pollution en fournissant une distribution spatiale de probabilités (PSCF) ou de concentrations (CWT). L'approche utilisée dans cette étude a été réalisée pour chaque station de mesures séparément. L'altitude à laquelle finissent les rétro-trajectoires est celle de la station de mesures considérée. Les mouvements verticaux sont pris en compte grâce aux champs de vent en 3 dimensions (NOAA-NCEP/NCAR; National Centers for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research) utilisés pour calculer les rétro-trajectoires. Nous avons fait une distinction entre la couche limite et la troposphère libre suivant que la masse d'air se trouve dans la grille distante à une altitude inférieure à 1,5km (couche limite) ou supérieure à 1,5 km (troposphère libre).

Dans l'ouest du Bassin Méditerranéen représenté par la station de Majorque, nous montrons que les fortes concentrations d'ozone de surface mesurées sont transportées à partir de l'ouest du Bassin Méditerranéen et du Benelux dans la couche limite, et de l'ouest de l'Europe et de la Mer de Norvège dans la troposphère libre. En ce qui concerne le centre du Bassin Méditerranéen, représenté par la station de Malte, nous montrons que les fortes concentrations d'O₃ de surface sont transportées durant le printemps et l'été en provenance de l'Europe centrale dans la couche limite et en provenance de l'Europe continentale et de la Mer de Norvège dans la troposphère libre. Les fortes concentrations

de CO de surface mesurées sont dues au transport à longue distance dans la couche limite en provenance du sud-est de l'Europe (Grèce, Bulgarie et Roumanie) et de l'Europe de l'Est (Ukraine et Russie), de l'Europe centrale et des Pays Baltes. Dans la troposphère libre, l'Europe de l'Est a été identifiée comme la principale source de CO. Enfin, dans l'est du Bassin Méditerranéen représenté par la station de Chypre, nous montrons que les plus fortes concentrations d'ozone proviennent dans la couche limite de la Turquie, de l'Ukraine, de la Russie et des alentours de la Mer Noire et de la Mer Caspienne. Dans la troposphère libre, les masses d'air enrichies en O₃ proviennent de l'Europe continentale. Les fortes concentrations de CO sont transportées depuis l'est de l'Europe, en particulier l'est de l'Ukraine. Nous avons également identifié la région du Caire comme une importante source de CO dans la couche limite.

Il faut aussi noter qu'un travail de sélection a été fait, de manière optimale, afin de représenter le mieux possible le Bassin Méditerranéen. Dans un premier temps, nous avons effectué une sélection des stations de mesures parmi toutes les stations AQeR disponibles. Un ensemble de 22 stations a été choisi, il a été réduit ensuite à 7 stations en prenant en compte la similitude de leur comportement. Enfin, nous avons décidé de ne présenter dans cette étude que les 3 stations les plus représentatives du Bassin Méditerranéen.

4.2 Article II

Manuscript prepared for Atmos. Chem. Phys.
with version 3.0 of the L^AT_EX class copernicus.cls.
Date: 8 June 2018

Origin and source regions of high surface O₃ and CO concentrations in the Mediterranean Basin based on a statistical approach using back-trajectories

Nizar Jaidan¹, Laaziz El Amraoui¹, Jean-Luc Attié², and Philippe Ricaud¹

¹CNRM, Météo-France and CNRS, UMR 3589, Toulouse, France

²Laboratoire d'Aérodologie, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 31400 Toulouse, France

Correspondence to: N. Jaidan (nizar.jaidan@meteo.fr)

Abstract.

In the framework of the Chemistry and Aerosol Mediterranean Experiment project (ChArMEx; <http://charmex.lscce.ipsl.fr>), we identify the origin and transport patterns of polluted air masses inducing high measured surface O₃ and CO concentrations in 3 background stations over the Mediterranean Basin between 2012 and 2014. These stations are located in the east (Cyprus), center (Malta) and west (Mallorca) of the Mediterranean Basin. In this study, in order to investigate the source-receptor relationships of the Mediterranean atmospheric composition and to identify long-range transport patterns, we use several statistical techniques with backward trajectories reaching the surface of the three selected Mediterranean islands. We use several backward trajectory statistical analyses, such as the clustering method, the Potential Source Contribution Function (PSCF) and Concentration Weighted Trajectory (CWT), to distinguish the different air masses reaching the receptor site and to associate them with the measured concentration of each species. The atmospheric 10-day backward trajectories used in this study were computed with the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model for a 3-year period (2012-2014). In the western Mediterranean Basin represented by the Mallorca station, we show that high surface O₃ concentrations are mainly transported from the western Mediterranean Basin and the Benelux area in the boundary layer and from the western Europe and the Norwegian Sea in the free troposphere. In the central Mediterranean Basin represented by the Malta station, we show that high surface O₃ concentrations are observed during spring and summer with relatively high O₃ levels observed at nighttime transported from central Europe in the boundary layer and from the continental Europe and the Norwegian Sea in the free troposphere. However, the high measured surface CO levels are likely due to long-range

transport from the southeastern (Greece, Bulgaria and Romania) and eastern Europe (Ukraine and Russia), central Europe and the Baltic states in the boundary layer and from the east of the domain in the free troposphere. In the eastern Mediterranean Basin represented by the Cyprus station, we show that the highest surface O_3 concentrations are from Turkey, Ukraine, Russia and around the Black Sea and Caspian Sea in the boundary layer. Whilst in the free troposphere, O_3 -enriched air masses come from both western and eastern Europe. The high measured surface CO concentrations are transported from the eastern part of Europe in particular eastern Ukraine and we also found that the Cairo area is an anthropogenic source of CO in the boundary layer.

25 **1 Introduction**

Tropospheric ozone (O_3) and carbon monoxide (CO) are atmospheric pollutants with significant adverse effects on human health and environment (Pope III et al., 1991; Dockery et al., 1993; McKee, 1993; Raub et al., 2000; Kappos et al., 2004; Bell et al., 2004, 2007; Kampa and Castanas, 2008). Tropospheric O_3 is also an efficient greenhouse gas (Forster et al., 2007) and the primary source of hydroxyl radicals (OH) that control the oxidation capacity of the troposphere (Ehhalt et al., 2001).

30 Tropospheric O_3 is produced by photochemical oxidation of CO, methane (CH_4) and volatile organic compounds (VOCs) in the presence of nitrogen oxides ($NO_x = NO + NO_2$). CO is primarily emitted from combustion processes and also formed from CH_4 oxidation. In the troposphere, CO can strongly influence the abundance of OH and the lifetime of CH_4 and other greenhouse gases (Forster et al., 2007).

The Mediterranean Basin (MB), surrounded by three continents (Europe, Asia and Africa) with diverse pollution sources, is
35 a hot spot of pollutants and air pollution (Millán et al., 1996, 1997; Lelieveld et al., 2002; Schicker et al., 2010; Im et al., 2011). Local pollution sources are varied and are located on the highly urbanized coastal areas and the densely populated cities such as Barcelona (Spain), Marseilles (France), and Algiers (Algeria) in the western MB, as well as Cairo (Egypt), Istanbul (Turkey) and Athens (Greece) in the eastern MB (Kanakidou et al., 2011; Hodnebrog et al., 2011; Im and Kanakidou, 2012). The MB is also a climate sensitive region (Giorgi and Lionello, 2008; Lelieveld et al., 2002) due to its location and
40 diversity of ecosystems. A large number of studies highlights the influence of different local and mesoscale meteorological processes like land-sea breeze circulations and orographic flows on the polluted air masses over the MB (Millán et al., 1997; Gangoiti et al., 2001; Millán et al., 2000; Lelieveld et al., 2002; Duncan et al., 2008). Polluted air masses can be transported from Europe (Kallos et al., 1998; Pace et al., 2006; Kallos et al., 2006), Africa (Ziv et al., 2004), Asia (Lelieveld et al., 2002; Carslaw and Ropkins, 2012a), or even North America (Forster et al., 2001; Stohl et al., 2003; Auvray and Bey,
45 2005; Cristofanelli and Bonasoni, 2009; Ancellet et al., 2016). Gerasopoulos et al. (2005) showed that high O_3 levels over the eastern MB in spring and summer attributed to meteorological conditions were mainly transported from the European continent. Akritidis et al. (2014) showed that the reduction in O_3 precursors emissions over continental Europe leads to a significant decrease in O_3 trends over the MB between 1996 and 2006. Surface O_3 is also a global pollutant that influences air quality at intercontinental scales (Akimoto, 2003; Wild et al., 2012). Nevertheless, the short lifetime of surface O_3 (few
50 days) and the complexity of ozone-forming processes make sources more difficult to identify. Mostly due to incomplete combustion, CO is directly emitted by biomass burning, man-made sources, vegetation, ocean and can be also produced

from hydrocarbons oxidation. CO may be transported to a long distance due to its relatively long lifetime (few months) in the troposphere. Long-range transport of CO from Europe, issued mostly from fossil fuel use, contributes 60 to 80% of the boundary layer CO over the MB in summer (Lelieveld et al., 2002). In addition, the variability of CO is impacted by the
55 forest wildfires from Europe and North America.

The purpose of our study is to identify the geographical sources and the transport patterns of polluted air masses inducing high levels of O₃ and CO concentrations at the surface in three background stations representative of the west, the center and the east of the MB between 2012 and 2014. Air quality measurements obtained from the Air Quality e-Reporting (AQeR) database and gridded air masses from the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) were
60 exploited using several backward trajectory statistical analyses including the clustering method (Sirois and Bottenheim, 1995), the potential source contribution function (PSCF) (Ashbaugh et al., 1985) and the concentration weighted trajectory (CWT) (Seibert et al., 1994; Hsu et al., 2003) to identify the geographical sources and the direction of polluted air masses reaching the receptor sites. This paper is organised as follows. In Section, 2 we provide a summary of data and statistical methods used. Section 3 focuses on the identification of transport patterns and sources of polluted air masses reaching the
65 MB. Conclusions are given in Section 4.

2 Data and Methods

2.1 Ozone and carbon monoxide from Air Quality e-Reporting

In this paper, we use O₃ and CO measurements obtained from the Air Quality e-Reporting (AQeR) database. AQeR is an air quality database, which replaces the Air Quality Database (AirBase) of the European Environmental Agency (EEA).
70 The AQeR database contains a collection of validated measurements by different air-quality networks for more than 30 participating countries throughout Europe. The networks provide measurements with a short 1-hour integration period in the form of multi-annual time series, as well as statistical metrics calculated for a number of air pollutants. Measurement sites are classified according to their area type (urban, suburban, or rural) and dominant local source (traffic, industrial, or background) (Spangl et al., 2007). This classification depends on the sources surrounding the station and the pollutant
75 considered. Our study focuses mainly on transport patterns of air mass over the MB. Therefore, the stations used in this study were selected according to 2 criteria: (1) area type and dominant local source (rural-background) because such stations are not greatly affected by local sources according to Spangl et al. (2007); (2) geographical location (islands covering the MB) for a better spatial representativity of the MB.

2.2 Back trajectory modelling

80 The Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model (see <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>; Stein et al. 2015) is one of the most used models for atmospheric trajectories. HYSPLIT was used in our study to calculate 10-day back-trajectories of air parcels originated from 3 AQeR stations (see Table 1 for coordinates) in order to assess their origins: Mallorca, Malta and Cyprus, which represent the west, the center and the east of the MB, respectively. Three-dimensional back trajectories are calculated every 3 hours over a period of 3 years (2012-2014) using the Global NOAA-
85 NCEP/NCAR (National Centers for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research) reanalysis data archives as meteorological data input to the model, which was described in detail by Kalnay et al. (1996). The global reanalysis data are on a latitude-longitude grid ($2.5^\circ \times 2.5^\circ$). A total of 8760 trajectories is calculated for each station (+ 8 for 29 Feb. 2012). Vertical transport is considered in the back-trajectory calculation by using three-dimensional wind fields. The end of the back-trajectories reach an altitude corresponding to that of the ground-based station.

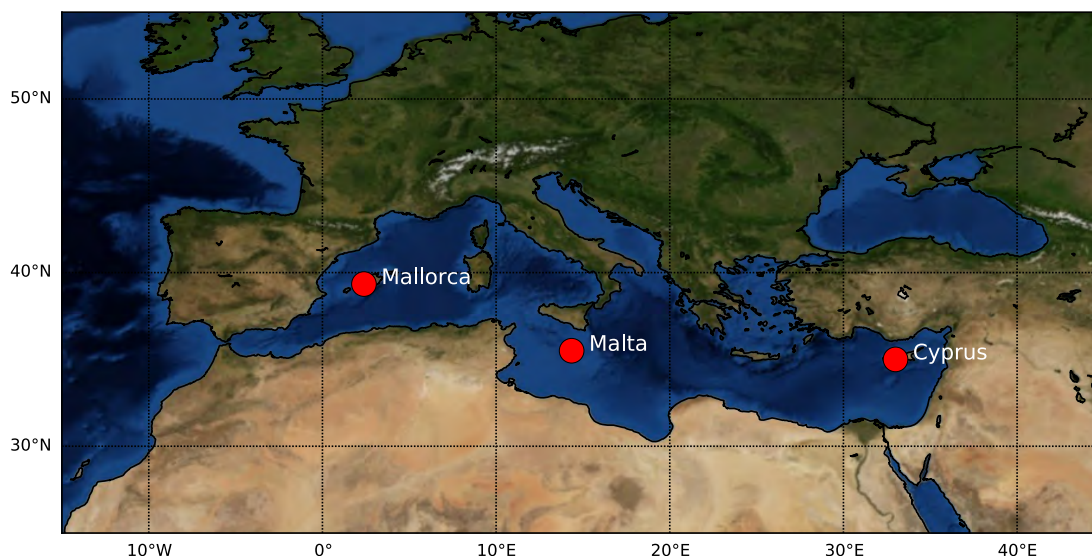


Fig. 1. Location of the 3 rural-background stations selected in our study, sited on Mediterranean islands.

Table 1. List of the AQeR stations and data used: (★) = available, (-) = not available for the year 2012, 2013 or 2014. All stations are labeled as rural and background.

Name	Code	Country	Station		O ₃		CO	
			(Latitude, Longitude)	Altitude (m)	12 13 14	12 13 14	12 13 14	
Mallorca	ES1827A	Spain	(39.67, 2.68)	172	★ ★ ★	- - -		
Malta	MT00007	Malta	(36.06, 14.19)	114	★ ★ ★	★ ★ ★		
Cyprus	CY0002R	Cyprus	(35.03, 33.05)	532	★ ★ ★	- ★ ★		

90 2.3 Cluster analysis

In order to determine the transport pathways of pollutants from the source to receptor, we associate back trajectories calculated each 3 hours and the corresponding (in terms of time) measurements of O₃ and CO concentrations in air mass reaching the three stations over the MB. We use non-hierarchical cluster analysis (Fleming et al., 2012) on air mass back trajectories to associate air masses with similar origins into different groups (clusters). The number of clusters can be determined a priori or oriented by the examination of the interclass variance (Dorling et al., 1992). The aim of this approach is to define pollutant species with similar chemical histories and similar geographic origins. Our statistical approach uses a significant number (8768) of back trajectories for each receptor site, which greatly reduces the error of individual trajectories. We use a non-hierarchical clustering algorithm by minimizing the angle-based distance (considering the full length of each 10-day

air mass backward trajectory). These calculations are performed using the clustering routines available in the Openair R
 100 statistical package (Carslaw and Ropkins, 2012b). The angle distance matrix is a measure of how similar two back trajectory
 points are in terms of their angle from the origin. The angle-based distance measure $d_{1,2}$ between trajectories 1 and 2 is
 defined as:

$$d_{1,2} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \cos^{-1} \left(0.5 \frac{(A_i + B_i - C_i)}{\sqrt{A_i B_i}} \right),$$

$$A_i = (X_1(i) - X_0)^2 + (Y_1(i) - Y_0)^2,$$

$$B_i = (X_2(i) - X_0)^2 + (Y_2(i) - Y_0)^2,$$

$$C_i = (X_2(i) - X_1(i))^2 + (Y_2(i) - Y_1(i))^2.$$

where X_0 and Y_0 are the coordinates of the receptor site. $X_1(i)$, $Y_1(i)$ and $X_2(i)$, $Y_2(i)$ are the coordinates of the i^{th} segment
 105 for the two compared trajectories. The number of trajectory clusters has been determined in advance using sensitivity analysis
 (not shown): six clusters for each station. We attempted to use specifically six clusters providing the best representation of air
 mass classifications in order to determine the main atmospheric circulation pathways influencing O_3 and CO concentrations.
 The air parcel back-trajectories were calculated at 3 hour intervals for the period of time between 0 (receptor site) and 240
 hours before reaching the receptor site.

110 2.3.1 Potential Source Contribution Function

The Potential Source Contribution Function (PSCF) is a conditional probability that describes the spatial distribution of the
 probable geographical sources inferred by using trajectories arriving at the sampling site (Polissar et al., 2001). The PSCF
 approach has been widely used to identify different sources of pollutants (Fleming et al., 2012; Ashbaugh et al., 1985; Lupu
 and Maenhaut, 2002; Pekney et al., 2006). The PSCF value can be defined as the probability for an air parcel back trajectory
 crossing through the (i, j) cell to have a high concentration (> 90 th percentile) upon arrival at the receptor site.

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}$$

where n_{ij} is the number of times that the trajectories crossed the cell (i, j) and m_{ij} is the number of times that the concentration at the receptor site was high (> 90 th percentile) when the trajectories crossed the cell (i, j) . Statistically, under a certain threshold, the higher the number n_{ij} , the more robust the PSCF value. To reduce the effect of small values of n_{ij} that results in a non-representative PSCF probability, we use a weighting function $W(n_{ij})$ multiplied by the PSCF value. This better
 115 reflects the uncertainty in the PSCF values (Polissar et al., 2001). In other words, cells with few data are penalized in order to reduce their effect. The arbitrary weighting function $W(n_{ij})$ is defined as:

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1 & (2m < n_{ij}), \\ 0.8 & (m < n_{ij} < 2m), \\ 0.6 & (\frac{m}{2} < n_{ij} < m), \\ 0.4 & (\frac{m}{4} < n_{ij} < \frac{m}{2}), \\ 0.2 & (\frac{m}{6} < n_{ij} < \frac{m}{4}), \\ 0.05 & (n_{ij} < \frac{m}{6}). \end{cases}$$

where i and j are the index of grid, m the mean of n_{ij} over the whole grid.

2.3.2 Concentration Weighted Trajectory

The PSCF provides the source regions where the sample concentrations are greater than a certain criterion (> 90 th percentile in our case), but without distinction between moderate and strong source regions (Hsu et al., 2003). In order to complete the information provided by the PSCF probability, we use another approach to identify the source areas of pollutants referred to the Concentration Weighted Trajectory (CWT) (Seibert et al., 1994). For each grid cell, the CWT is calculated and defined as:

$$CWT_{ij} = \frac{1}{\sum_{k=1}^N \tau_{ijk}} \sum_{k=1}^N c_k \tau_{ijk}$$

120 where i and j are the indices of the grid, k the index of the trajectory, N is the total number of trajectories used in the analysis, c_k is the pollutant concentration measured upon arrival of the trajectory k , and τ_{ijk} the residence time of the trajectory k in the grid cell (i, j) . The CWT approach gives us additional information about the distribution of air pollutant concentration levels. A high value of CWT_{ij} means that air parcels crossing the cell (i, j) produce statistically high concentrations at the receptor site. To calculate the CWT values, we select back trajectories with high concentrations (> 90 th percentile) in order
 125 to associate the two approaches (PSCF and CWT). The same weighting function $W(n_{ij})$ used with the PSCF (see previous

section) is also used for the CWT to better reflect the uncertainty in the CWT values.

3 Results and discussion

In the following sections, the backward trajectory analyses are presented separately for the different areas of the MB: the west, the center and the east, represented by the 3 island stations: Mallorca, Malta and Cyprus, respectively (Fig. 1). However, it is worth noting that CO measurements are not available in the Mallorca station. The CO-measurements in Cyprus cover only 2 years: 2013 and 2014 (see Table 1). In order to distinguish between sources from the boundary layer (BL) and sources from the free troposphere (FT), we calculate the PSCF and the CWT for each station over two vertical domains: the BL (from the surface up to 1.5 km) and the FT (between 1.5 and 10 km).

3.1 Mallorca station

Mallorca is the largest island of the Balearic Islands. Its located in the middle of the western part of MB, Mallorca is relatively distant from the continent. Cerro et al. (2015) showed that Mallorca represents the western Mediterranean atmospheric phenomenology by studying a multi-year (from 2000 to 2012) dataset of regulated air pollutants. In our study, we separate the air masses reaching the Mallorca station during the period 2012-2014 in 6 clusters in terms of their angle of arrival (Fig. 2). Clusters C1, C2 and C3 originate from the North Atlantic Ocean, representing 28%, 28% and 12% of the total air mass, respectively, and reach the receptor site (Mallorca) from different angles on average: the west, the north and the east, respectively. Air masses in cluster C4 (13%) come from mainland Europe, and move through Europe and the Mediterranean Sea to reach Mallorca from the north-east on average. Cluster C5 (13%) represents air masses coming from northern Europe and reaching Mallorca from the north-west on average. The cluster C6 (4%) represents air masses coming from southern Europe, which on average, travels out to the MB and North Africa, before turning back to Mallorca. The average altitude of the different back-trajectory clusters varies in time before reaching the Mallorca station (Fig. 2 bottom). Clusters C2 and C3 come from a 10-day average altitude of ~ 1100 m before reaching Mallorca whilst air masses following cluster C6 vary around ~ 700 m. However, average air masses from all clusters are between 1400 and 1800 m 10 days before.

Figure 3 (top) shows the temporal (diurnal and seasonal) characteristics of surface O_3 concentrations for each cluster. We note that, for all clusters, O_3 mean concentrations reach high levels ($>120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) during summer daytime periods 09:00-18:00 LT (local time), likely due to photolysis. Relatively high mean concentrations of O_3 ($>100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) are also captured during summer nighttime (21:00-06:00 LT) likely due to transported O_3 from a more distant location. Clusters C3 and C4 are dominated by the highest concentrations of O_3 ($>120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), originating from continental Europe, whilst clusters

C1 and C2 present lower concentrations of O_3 ($\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) that originate from the North Atlantic Ocean regions. High concentrations are also observed in June during nighttime (03:00-06:00 LT) for cluster C6, but with a lower occurrence (less than 5 days in all) (Fig. 3 bottom).

Concerning the PSCF for O_3 , which is the probability for a back trajectory to have a high concentration (>90 th percentile) within a cell before reaching the receptor site (namely Mallorca), Figure 4a shows that a maximum of PSCF values in the boundary layer is observed over the western MB and the Benelux area. Figure 4b shows the CWT spatial distribution for high O_3 concentrations (>90 th percentile). The air masses passing over the western MB, the Benelux area and western continental Europe (France, Germany and northern Spain) would give, on average, greater concentrations of O_3 at the Mallorca station. Several studies show that the Benelux area is a "hot spot" of ozone and high NO_x emissions (Amann and Lutz, 2000; Colette et al., 2012). The northwestern Europe (the Benelux, southern UK, Northern France and Western Germany) is also characterized by a VOC sensitive regime (Beekmann and Vautard, 2010) due to large emissions and low VOC/ NO_x concentration ratios. In the free troposphere, the O_3 source regions are different from those in the boundary layer. The maxima of PSCF (Fig. 4c) and CWT values (Fig. 4d) are observed over the western Europe and the Norwegian Sea. To distinguish between transported O_3 at nighttime and daytime, we calculate the difference of PSCF between daytime (09:00-18:00 LT) and nighttime (21:00-06:00 LT) conditions. Figure 5 shows a clear maximum of PSCF over the western MB and continental Europe at daytime likely due to photolysis and a maximum of PSCF over the Norwegian Sea, North Sea, northern and eastern Europe at nighttime. Considering the origin of the trajectories from above the Norwegian Sea, we found that the air masses come from higher altitudes (1-6 km) (not shown). This means that subsiding O_3 -rich air masses from the upper-troposphere over the Norwegian Sea results in high O_3 concentrations at the Mallorca station. These air masses contribute to the O_3 nighttime variability. An interesting maximum PSCF is observed at nighttime over the Paris region and the Algerian coastal regions (Fig. 5).

As a conclusion, we show that 68% of back trajectories reaching the Mallorca station come from North America and the North Atlantic Ocean, but the regions likely to serve as a source of high surface O_3 concentrations at Mallorca are mainly the BL of the western MB and the Benelux area and the FT of the western Europe and the Norwegian Sea.

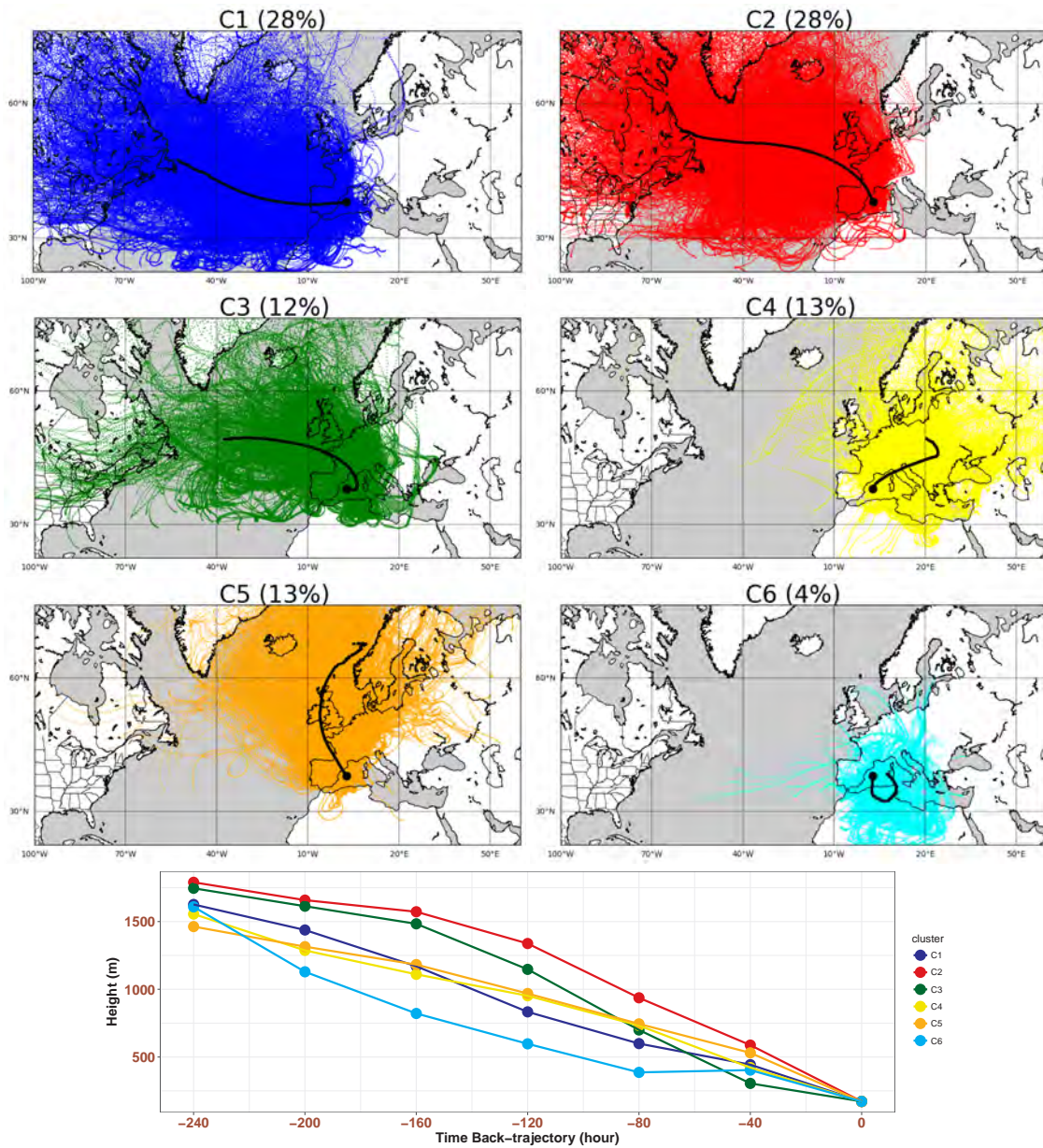


Fig. 2. Back trajectory cluster analysis for the Mallorca AQeR station (ES1827A) over the period 2012-2014, 10-day (240-hour) backwards trajectories are plotted with the frequency occurrence in percentage (%) indicated on the top-center of each panel. Black continuous lines represent the mean trajectory pathways for each cluster. Each color represents a cluster. The bottom plot shows the mean trajectory pathways for each cluster as a function of height (m) for the Mallorca station.

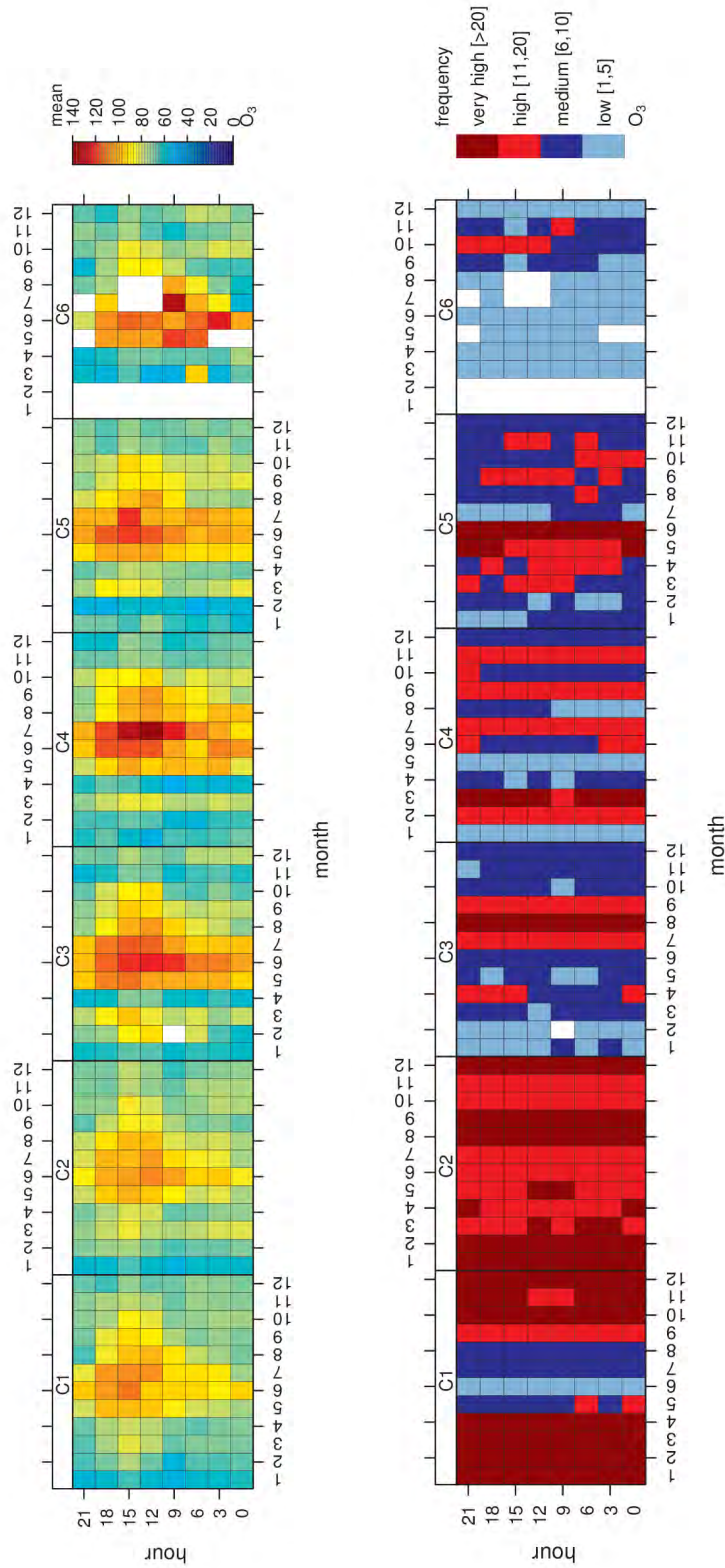


Fig. 3. Temporal variability of O₃ level in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (top) and occurrence of O₃ level (bottom) at the Mallorca station for each of the clusters and over the period 2012-2014. White indicates the absence of air masses following the associated cluster.

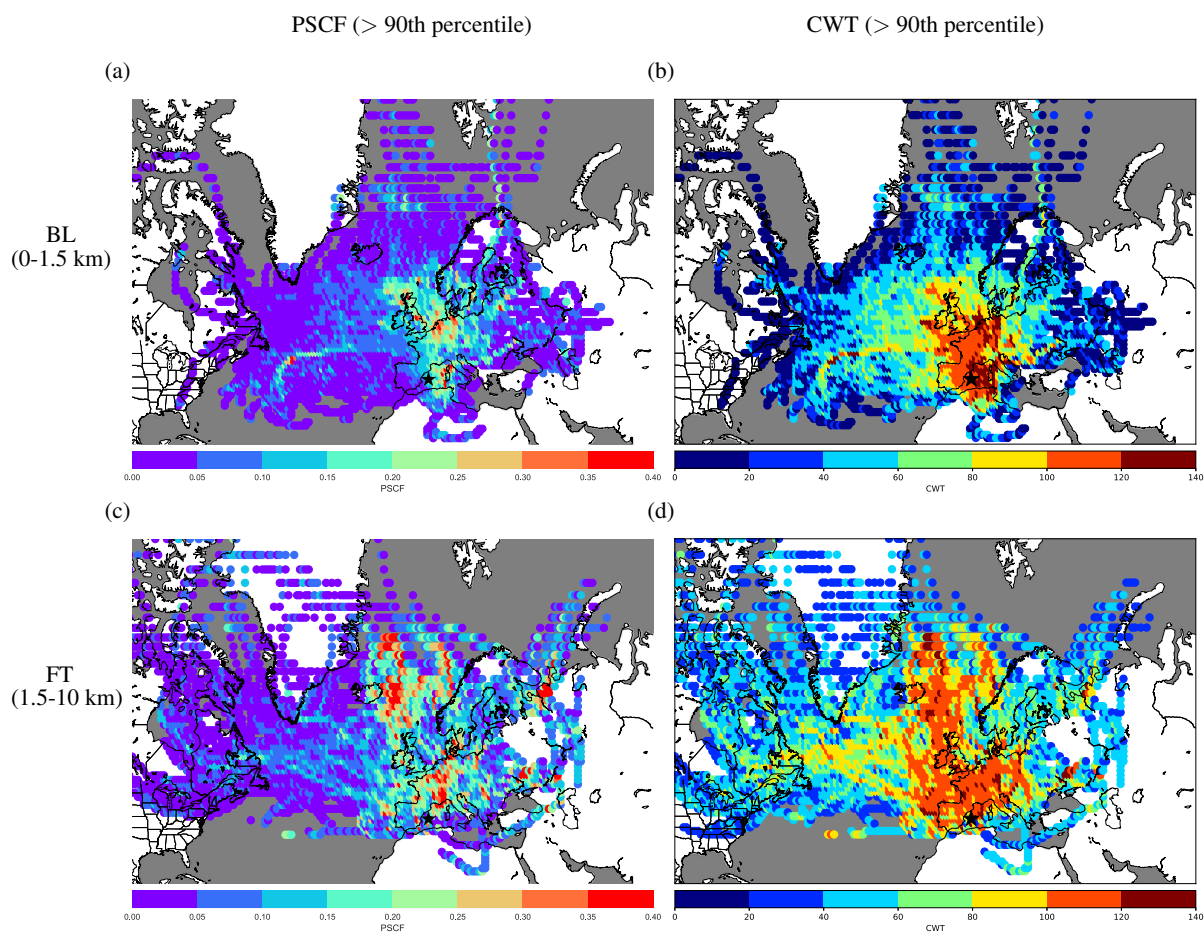


Fig. 4. Potential Source Contribution Function (PSCF; left) and the Concentration-Weighted Trajectory (CWT; right) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) plots of O_3 at the Mallorca station in the BL (0-1.5 km; top) and the FT (1.5-10 km; bottom).

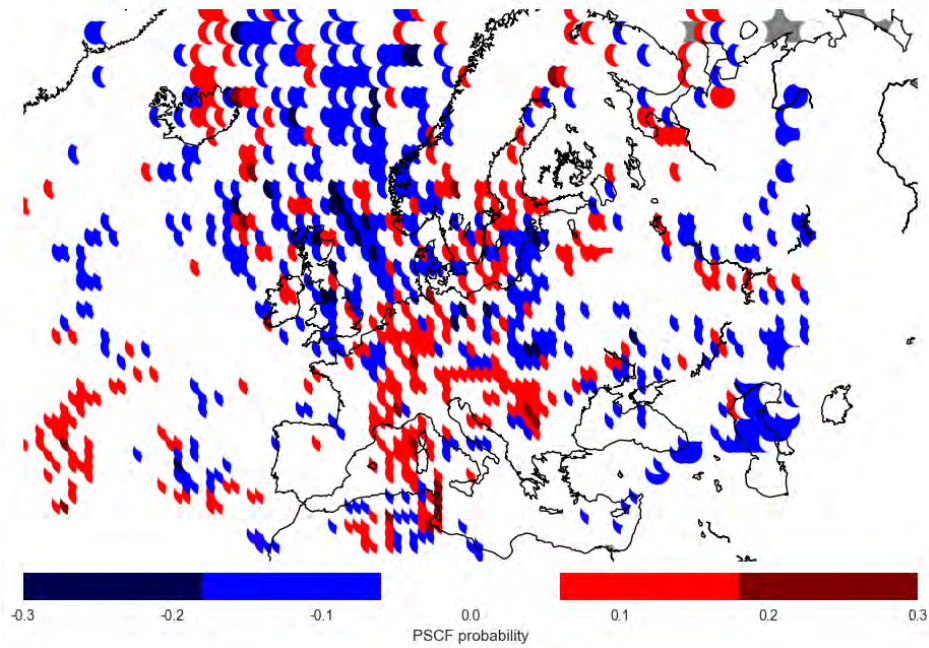


Fig. 5. Potential Source Contribution Function (PSCF) during daytime (09:00-18:00 LT) minus PSCF during nighttime (21:00-06:00 LT). The blue color expresses a PSCF during nighttime greater by at least 0.06 than that of daytime while the red color indicate a PSCF during daytime greater by at least 0.06 than that of nighttime.

3.2 Malta station

Figure 6 shows the airmass 10-day back-trajectory clusters for the Malta station over the period 2012-2014. The majority of back trajectories are represented by the clusters C1, C2 and C4 representing 32%, 24% and 11% of trajectories, respectively
180 with a total of 67% mainly from the west and northwest part of the domain reaching the receptor site (Malta) from different angles: west, north-west and east, respectively. However, air masses originating from Europe (C3 and C5) reach the Malta station from the north, the west and the south. Same as for the Mallorca station, cluster C6 is crossing the north of Africa before reaching Malta from the south. This again shows that wind analysis alone is not sufficient to identify the origin of the pollutants and it is more interesting to look at the behavior of backward trajectories. Figure 6 (bottom) shows the mean
185 trajectory for each cluster. We note that most of the trajectories come on average from altitudes between 1500 and 2500 m, 10 days before reaching Malta. C4 and C6 show a larger average altitude (~ 1500 m and ~ 1300 m, respectively) than other clusters (~ 1000 m).

The temporal (diurnal and seasonal) variability of surface O_3 concentrations for each cluster is presented in Figure 7 (top). Cluster C1 shows a maximum of O_3 concentrations at daytime (09:00-18:00) during the spring-summer period. Clusters C2
190 and C3 show a maximum of O_3 concentrations all day long during the spring-summer period. However, clusters C4 and C5 show a maximum of O_3 concentrations all day long only during the spring season. O_3 are relatively homogeneous for cluster C6 even if with a lower occurrence (less than 5 days) (Fig. 7 bottom), likely due to transport of O_3 background from the MB itself. Figure 8a shows that the maximum of PSCF-BL is located over continental Europe (Central Europe including Germany and Switzerland, western France, southern Sweden and the northern Caspian Sea). The CWT-BL (CWT in the
195 BL) (Fig. 8b) clearly shows a maximum over continental Europe and the MB, suggesting that the highest O_3 concentrations come mainly from these areas. In the free troposphere, the maxima of PSCF (Fig. 8c) and CWT values (Fig. 8d) are observed over southeastern Europe and the Norwegian Sea with moderately high PSCF values over the continental Europe and North Atlantic Ocean. Same as for Mallorca station, subsiding O_3 -rich air masses from the upper-troposphere over the Norwegian Sea results in high O_3 concentrations at the Malta station.

200 CO with a lifetime of about 2 months in the troposphere, is a good tracer of pollution. The temporal (diurnal and seasonal) variations of CO (Fig. 9) shows a maximum all day long during the period January-April particularly for clusters C3, C4 and C5, which originate from the east and the north of the domain. Some maxima are also observed in August (all the clusters) and December (C4). The CO seasonal cycle is mainly controlled by the concentration of OH in the troposphere (Novelli

et al., 1992). OH presents a seasonal wintertime minimum which leads to the low loss of CO in the troposphere explaining the maxima of observed CO concentrations in winter. The PSCF-BL (Fig. 10a) shows maxima over the southeastern (Greece, Bulgaria and Romania) and eastern Europe (Ukraine and Russia), central Europe and the Baltic states that are likely the origin of high CO concentrations at the Malta station. The CWT-BL distribution (Fig. 10b) shows that maximum of CO concentrations are originated from continental Europe and the MB. In the free troposphere, the PSCF and the CWT distributions (Fig. 10c and Fig. 10d) show a relatively homogeneous field with several maxima over eastern Europe. Lelieveld et al. (2002) found that the western MB is strongly affected by CO pollution from the western Europe in summer, unlike the eastern MB which is mainly affected by CO pollution from the eastern Europe in particular Poland, Ukraine, and Russia. They also show that 60 to 80% of the boundary-layer CO over the MB are due to long-range transport from both western and eastern Europe, mostly from fossil fuel use, whilst this contribution is only 10% in the mid-troposphere CO over the MB. As a conclusion, we show that 67% of back trajectories reaching the Malta station come from North America and the North Atlantic Ocean and high surface O₃ concentrations are observed during spring and summer with relatively high O₃ concentrations observed at nighttime. The regions likely to serve as a source of high surface O₃ concentrations in Malta are mainly central Europe in the BL and the continental Europe and the Norwegian Sea in the FT. We show that high measured CO levels at the Malta station are likely due to long-range transport from the southeastern (Greece, Bulgaria and Romania) and eastern Europe (Ukraine and Russia), central Europe and the Baltic states in the BL. In the free troposphere, high surface CO concentrations are mainly transported from eastern Europe.

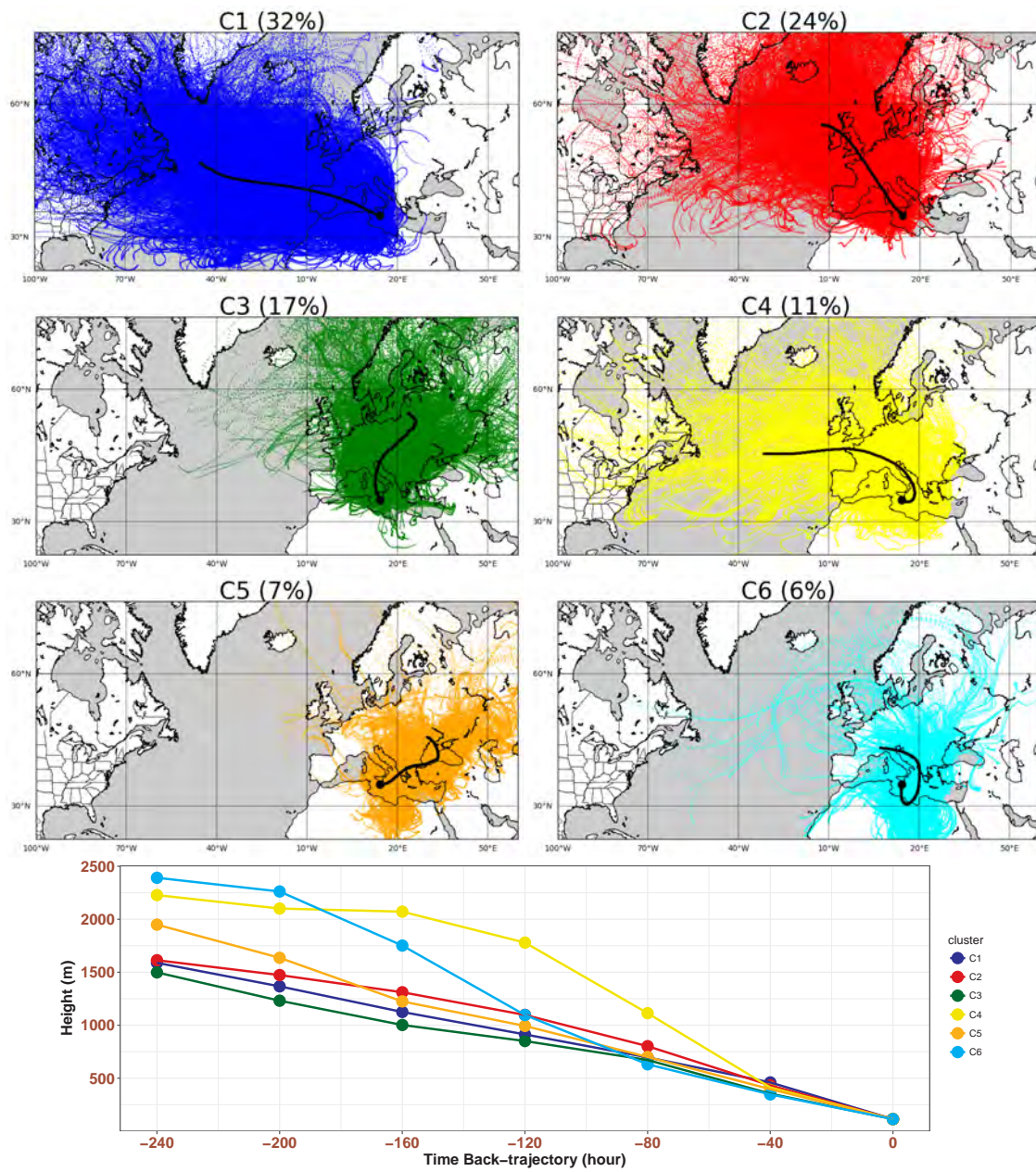


Fig. 6. Same as Fig. 2 but for the Malta station.

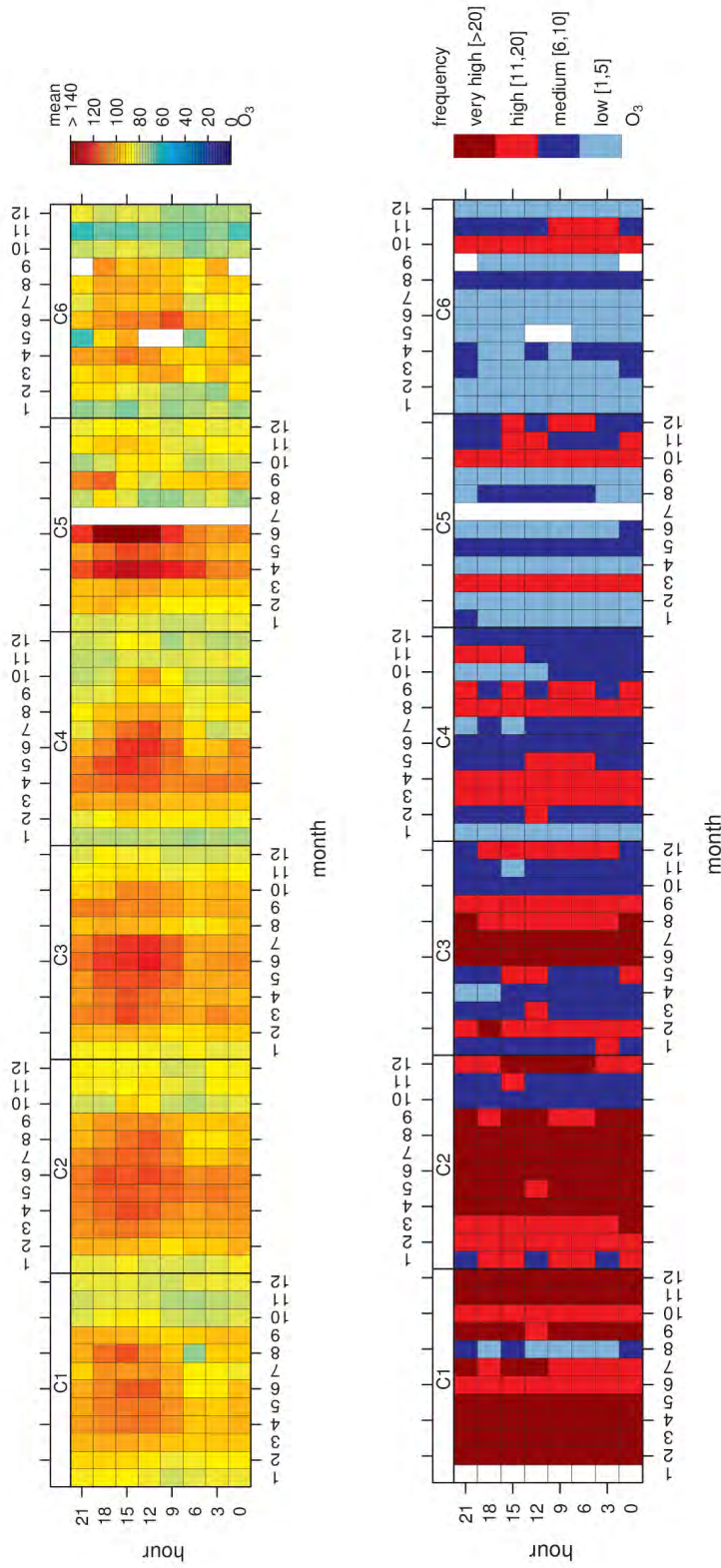


Fig. 7. Same as Fig. 3 but for the Malta station.

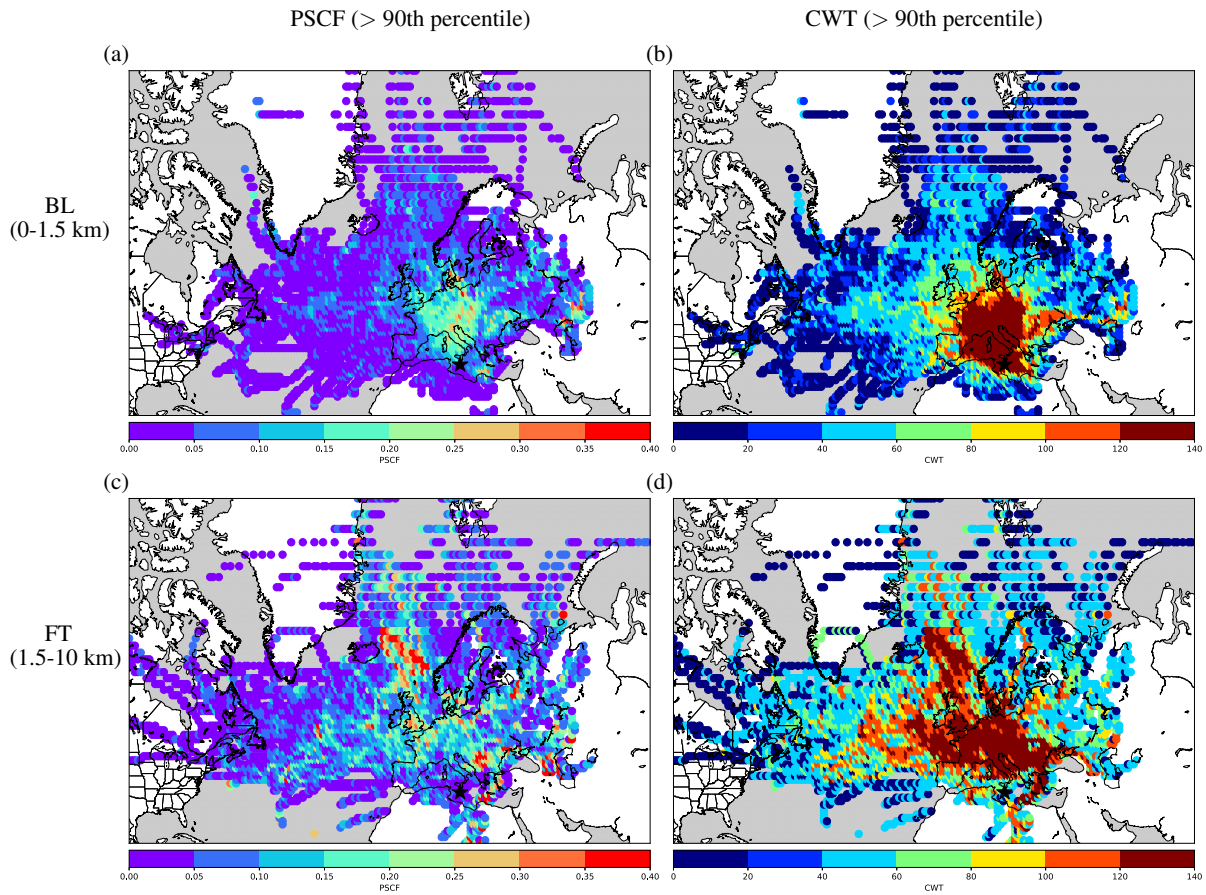


Fig. 8. Same as Fig. 4 but for the Malta station.

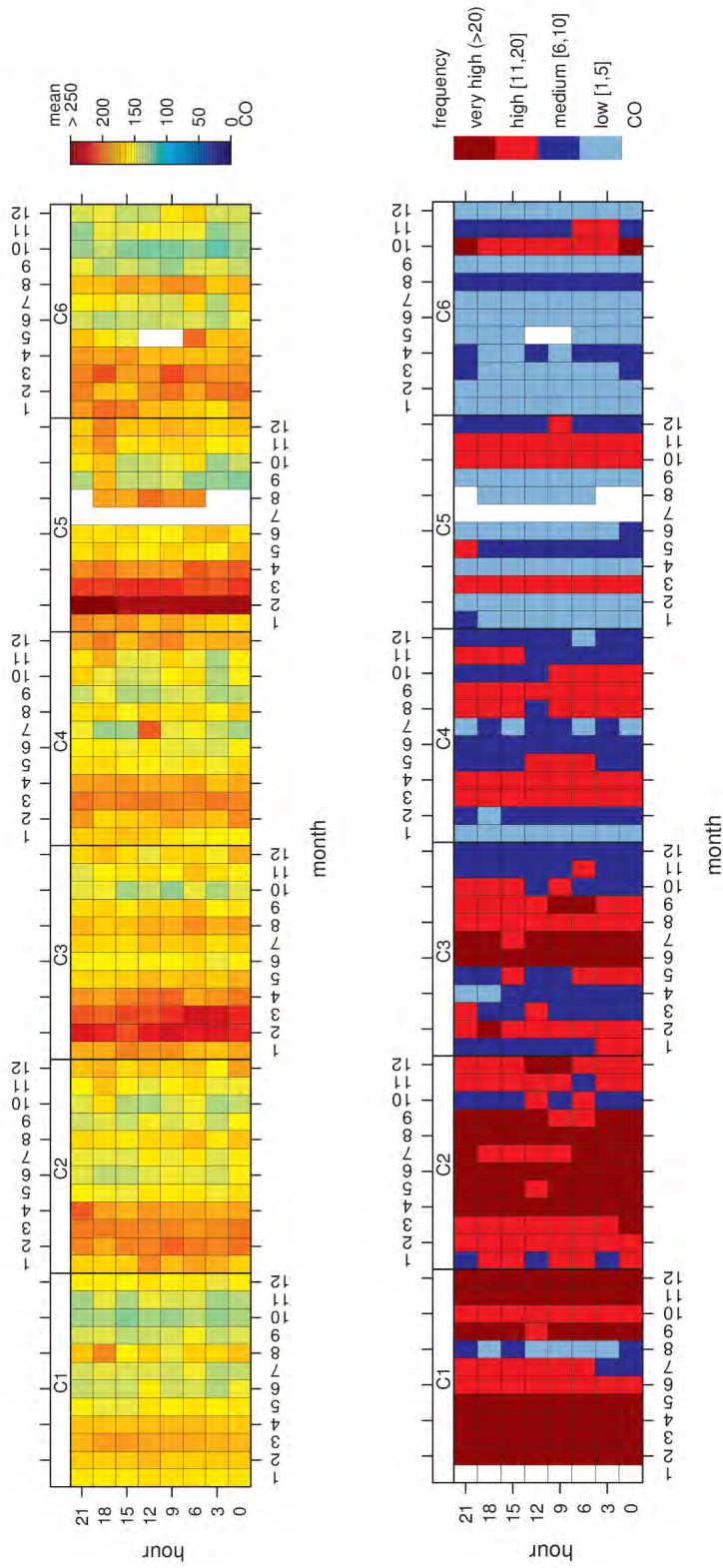


Fig. 9. Same as Fig. 3 but for the Malta station and for CO.

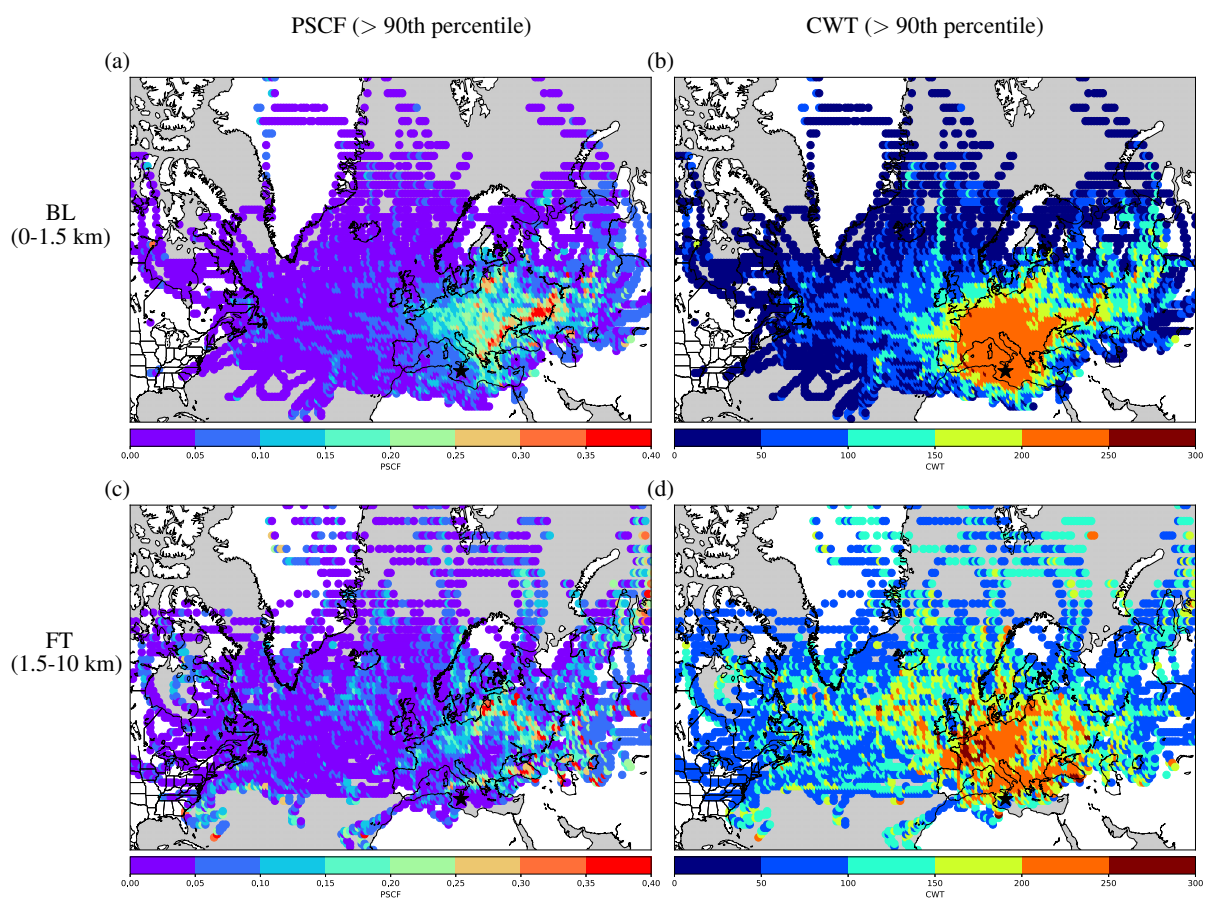


Fig. 10. Same as Fig. 4 but for the Malta station and for CO.

3.3 Cyprus station

For the Cyprus station, the same analysis is performed and the six clusters (Fig. 11) show the air mass origin and trajectories that reach Cyprus. The majority of back trajectories are represented by the clusters C1, C2 and C3 representing 33%, 16% and 13% of trajectories, respectively with a total of 62% whose origin is the western part of the domain, namely from the US
225 and mainly from the North Atlantic Ocean. Note that cluster C3 has a mean back trajectory with a more pronounced rounded shape that crosses Europe before reaching the Cyprus station. Conversely, the clusters C4 (12%), C5 (13%) and C6 (9%) show shorter back trajectories with a more local origin in central Europe, eastern Europe and the eastern MB, respectively. In addition, most of the trajectories (see mean trajectory in Fig. 11 bottom) come from an altitude between 2000 and 3000 m after 10 days indicating that transport is likely occurring even for clusters C4 and C5. Interestingly, C6 which represents 9%
230 of the back trajectories shows an air mass origin that stagnates over the eastern part of the domain.

In terms of temporal (diurnal and seasonal) variations, the surface O_3 concentration maximum (Fig. 12) reaching the Cyprus station is for cluster C2, C3 and C5 in which most of the trajectories cross Europe. In general, for all the clusters, the period exhibiting O_3 maxima is between March and October with transport of O_3 occurring almost all day. However, clusters C2, C3 and C5 have the highest concentrations and one can see a more pronounced maximum between 09:00 and 17:00 likely
235 indicating an effect of O_3 photochemistry (values of about $140 \mu g.m^{-3}$). Note that C6 does not have enough trajectories reaching Cyprus to statically determine the effect of the air mass transport related to that cluster. In the boundary layer, Figure 13a shows that the maximum of PSCF-BL is over the northeastern part of the domain (Anatolian plateau, Ukraine, Russia and around the Black Sea and Caspian Sea), suggesting that most of the high surface O_3 concentrations originate from this region. This is confirmed by the CWT (Fig. 13b) which clearly shows a maximum over this region suggesting
240 that the highest O_3 concentrations reaching the Cyprus station come from the eastern MB, Anatolian plateau and Black Sea. In the free troposphere, where westerly winds are prevailing, the PSCF in the FT (PSCF-FT) (Fig. 13c) and the CWT in the FT (CWT-FT) (Fig. 13d) show that O_3 -enriched air masses come from central and eastern Europe, and the northeastern MB. Myriokefalitakis et al. (2016) show that the subsidence from the FT is about 4 times greater in the eastern MB than in the western MB and that the FT is the principal origin (59%) of the eastern MB O_3 boundary layer. Gerasopoulos et al.
245 (2005) found that the high background tropospheric O_3 concentration levels in the eastern MB is controlled by the long-range transport from the European continent during warm seasons and from the local photochemical O_3 build-up during stagnant wind conditions. The temporal (diurnal and seasonal) variation for CO (Fig. 14 top) is different from the O_3

time variation with maxima all day long during the period January-April and occasionally some maxima in August and December. This is observed for all the clusters except for C6 in which the number of data points is relatively low. This
250 seasonal cycle was highlighted by several studies dealing with CO measurements over the MB (Dayan et al., 2017). In the boundary layer, the maximum of PSCF-BL (Fig. 15a) is observed over the Cairo area and the eastern Ukraine. The CWT (Fig. 13b) shows a maximum over the eastern MB, the Middle East, Turkey, the Black Sea, Ukraine and Russia. Drori et al. (2012) found that anthropogenic CO emissions sources from Turkey and Eastern Europe are the main contributor to surface CO concentration in the eastern MB during the winter season. They also show that enhancement of CO concentrations in
255 the eastern MB during summer is due to the typical summer synoptic conditions rather than emission enhancement such as European biomass burning. In the free troposphere, the PSCF (Fig. 15c) and the CWT (Fig. 15d) show a relatively homogeneous field, suggesting that CO is transported from Europe, North America and northwestern Asia to the Cyprus station. This result is consistent with the study of Lelieveld et al. (2002) arguing that the western MB is affected by CO pollution from the eastern Europe and that, in the FT, western and eastern Europe represent only 10% of the CO sources.
260 To conclude, we show that 66% of back trajectories transporting O_3 and reaching the Cyprus station come from the North Atlantic Ocean, but the regions likely to serve as a source of high O_3 concentrations are the Anatolian plateau, Ukraine, Russia and around the Black Sea and Caspian Sea in the BL. Whilst in the FT, O_3 -enriched air masses come from both western and eastern Europe. In the BL, we show that high measured surface CO concentrations at the Cyprus station come from sources in the vicinity of Cyprus: Cairo area and eastern Ukraine.

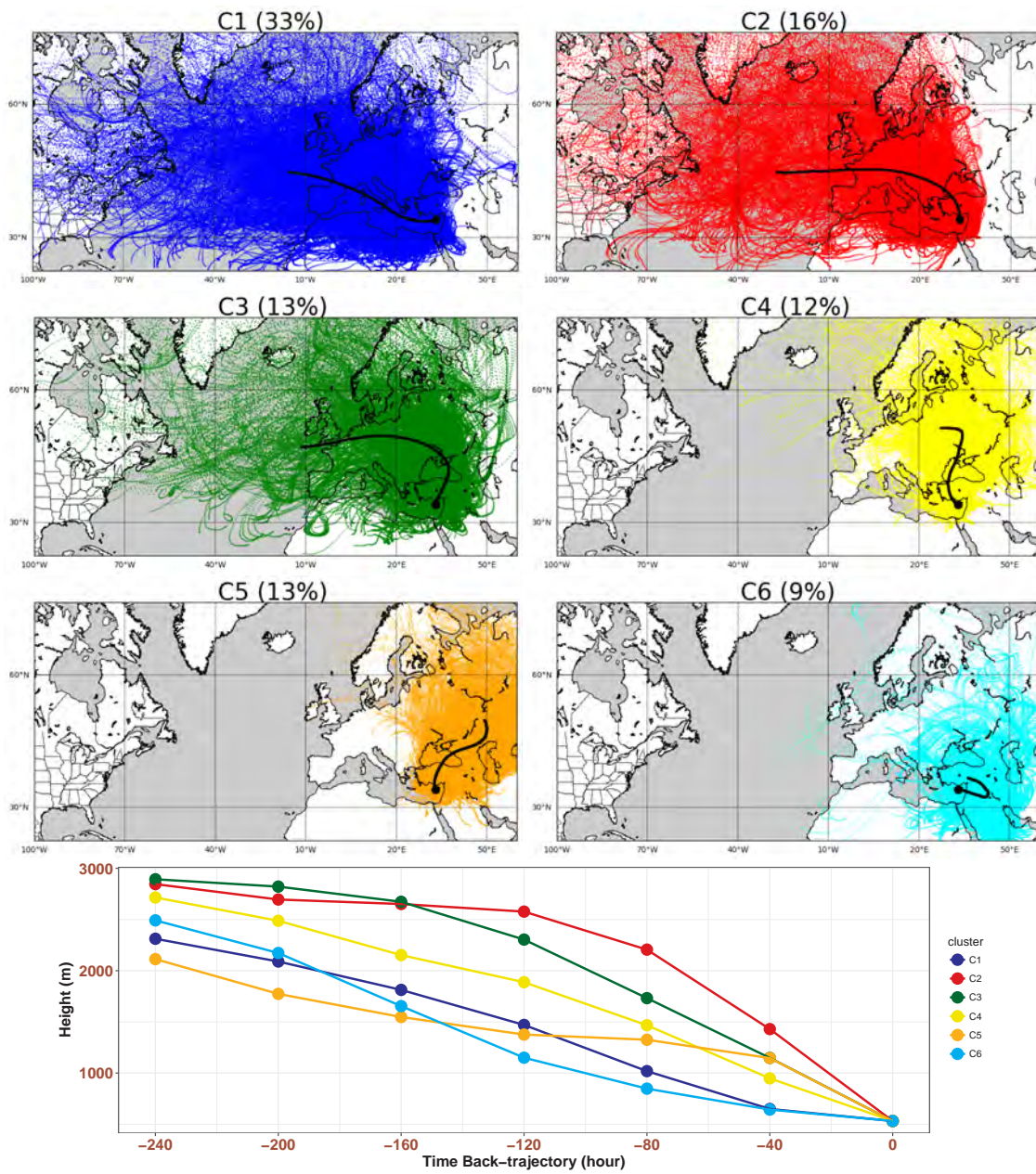


Fig. 11. Same as Fig. 2 but for the Cyprus station.

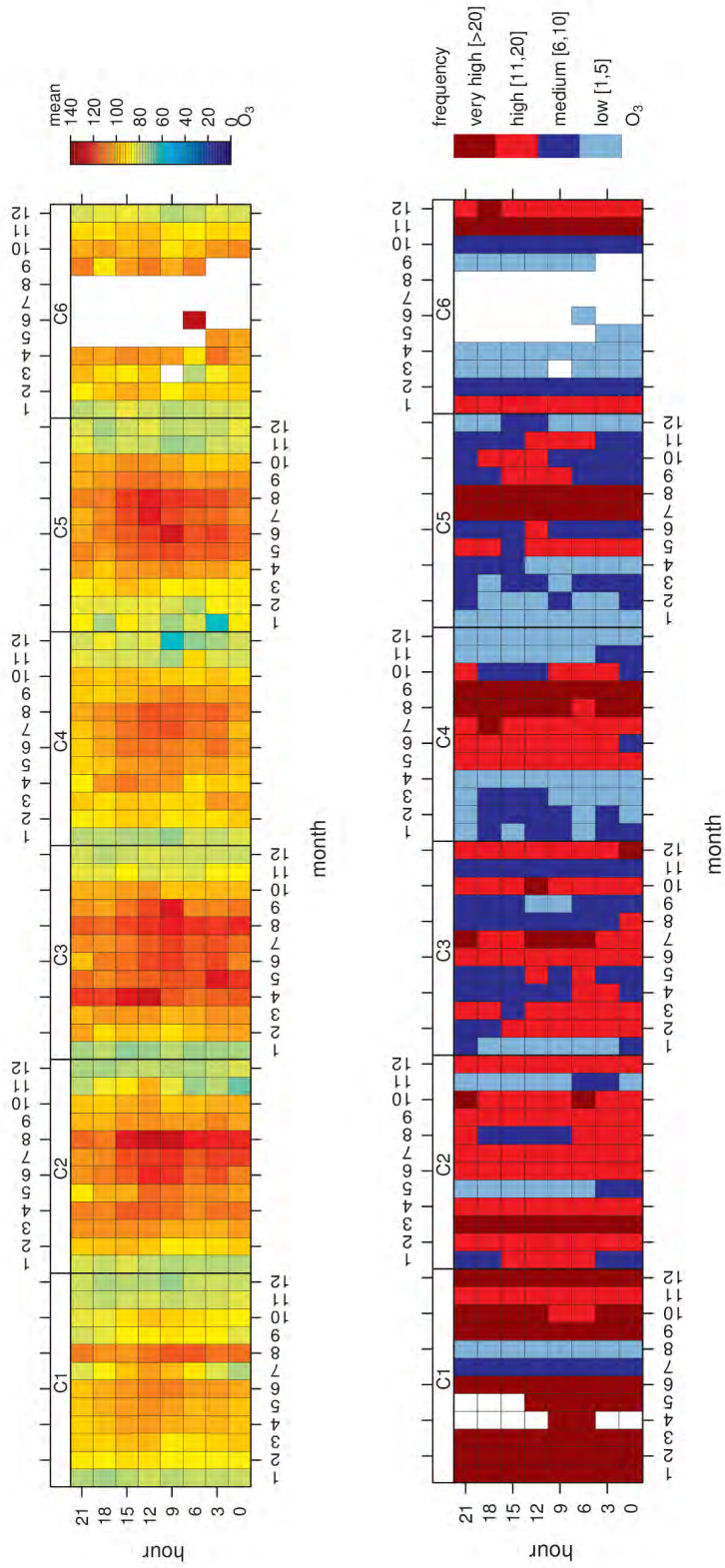


Fig. 12. Same as Fig. 3 but for the Cyprus station.

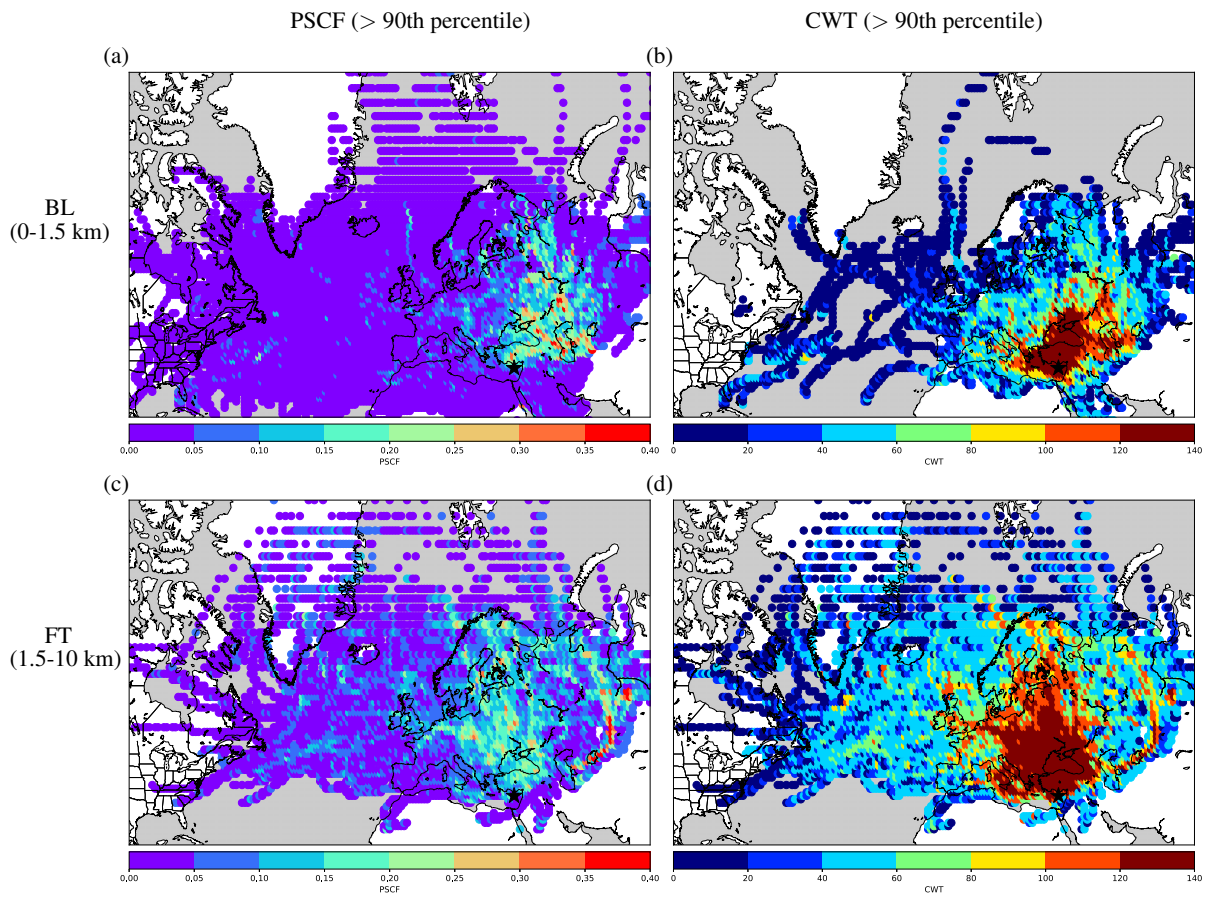


Fig. 13. Same as Fig. 4 but for the Cyprus station.

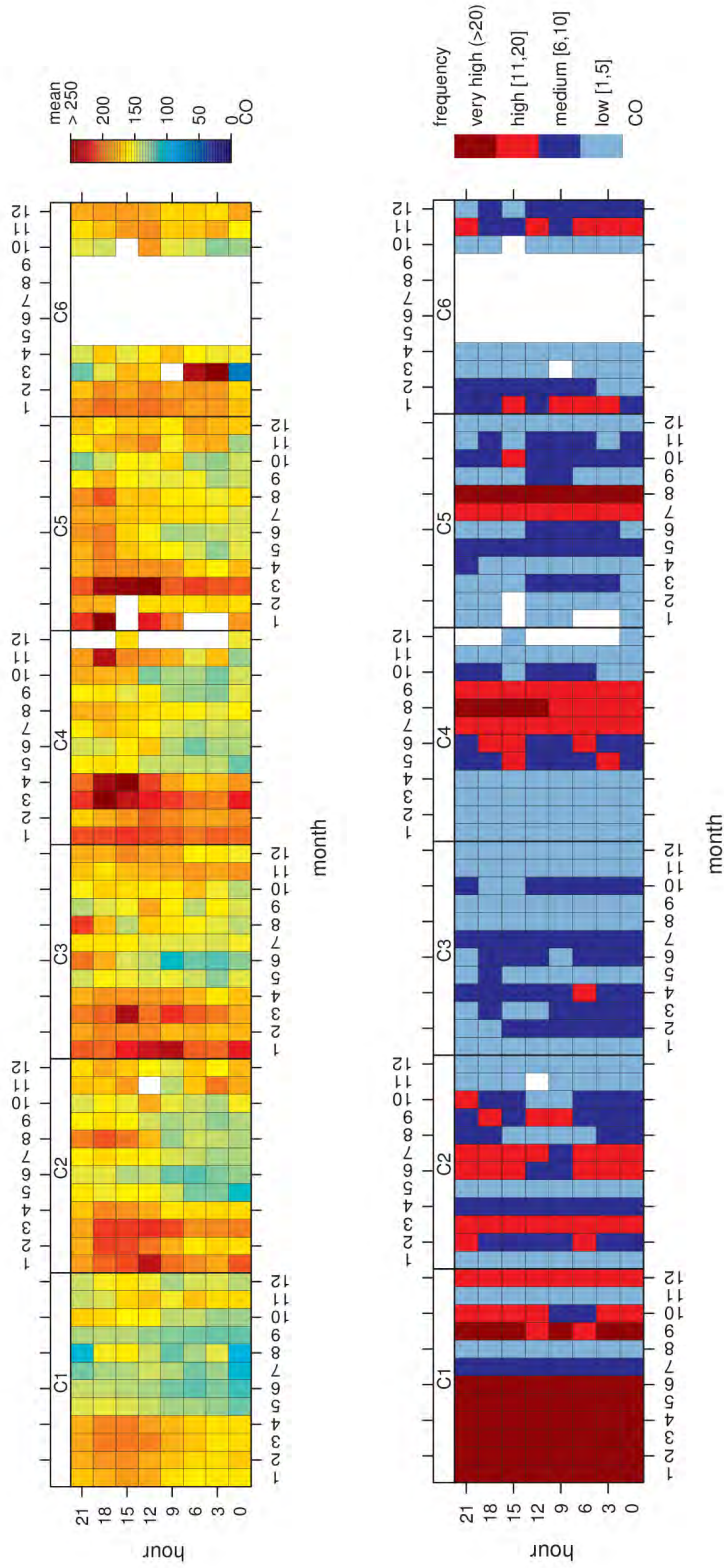


Fig. 14. Same as Fig. 2 but for the Cyprus station over 2012-2013 only and for CO.

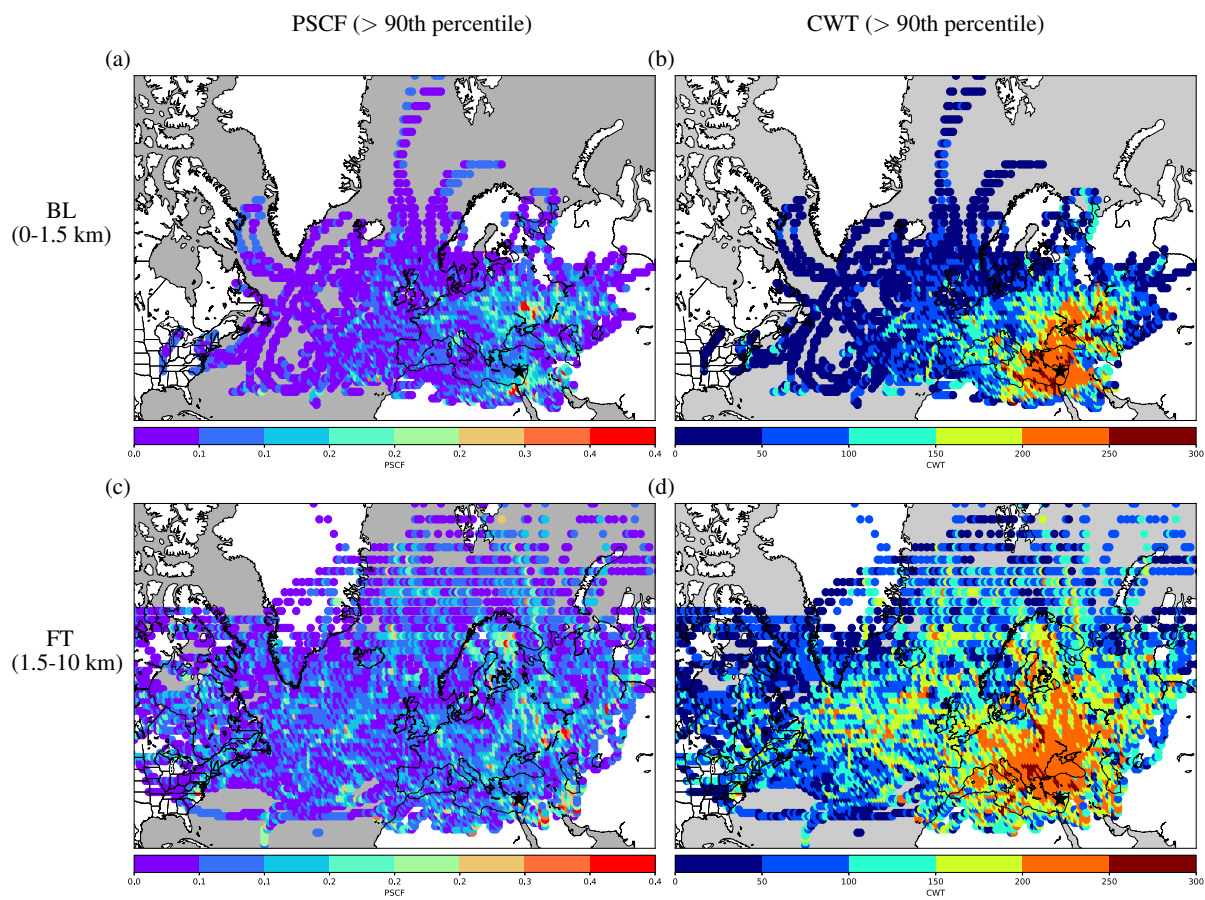


Fig. 15. Same as Fig. 2 but for the Cyprus station over 2012-2013 only and for CO.

265 **4 Discussion**

The Mediterranean Basin is a highly sensitive region to air pollution and climate change. Most studies dealing with Mediterranean pollution focus on the study of a specific region or use chemistry transport models to describe pollution sources. The scientific community is increasingly recommended to conduct focused research efforts that couple measurements with models to quantify the process of air exchange between free troposphere and boundary layer, with the purpose to better understand how tropospheric pollution enhanced by long-range transport is mixed to surface pollution (Council et al., 2010). Our approach consists in using a statistical method to identify the origin of pollutants at the surface in the MB over a 3-year period (2012-2014), based on 2012-2014 measurements at 3 island monitoring stations available from the Air Quality e-Reporting database, and 3-hourly, 10-day backward trajectories from the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory. This approach has been widely used by the scientific community to identify the sources of pollution as summarized by Fleming et al. (2012). One of our approach strengths is that only in situ measurements and back trajectories from the global NOAA-NCEP/NCAR reanalysis data are used to identify pollutants sources. This means that for example our results are not subject to errors and assumptions that would spread from emission inventories and may result in biased source regions attribution results.

Figure 16 shows a schematic map summarizing the O₃ and CO sources in both the boundary layer and the free troposphere as identified in this study. This figure shows the different transport pathways leading to high surface pollution in the western, central and eastern MB represented by the Mallorca, the Malta and the Cyprus stations, respectively. These 3 stations were selected to represent the different pathways of pollution in the MB as well as possible. Figure 16 shows that elevated surface O₃ concentrations are predominantly transported from Europe, both in the boundary layer and in the free troposphere. These results are consistent with several studies (e.g. Kouvarakis et al., 2002; Gerasopoulos et al., 2005) and more accurate in terms of pollution source region location. We also show that the subsidence of O₃-rich air masses from the free troposphere over the Norwegian Sea leads to high surface O₃ concentration in the western and central MB. However, the extent of these results is limited, since CO measurements are only available at the center and the east of the MB (stations of Malta and Cyprus, respectively). We also show that high measured surface CO levels at the center of the MB are due to long-range transport mainly from the eastern Europe both in the boundary layer and in the free troposphere. Several studies have reported similar findings in the Eastern MB boundary layer (Lelieveld et al., 2002; Drori et al., 2012). We also show that CO in the BL come from the Baltic States, which is likely due to wildfires in this region (not shown). The Eastern MB is sensitive to high CO

concentrations from anthropogenic sources in the vicinity of Cyprus such as Cairo and the eastern Ukraine in the boundary layer. CO concentrations are high during winter and spring months (December-April). This CO seasonal cycle is mainly governed by the concentration of OH in the troposphere (Novelli et al., 1992; Drori et al., 2012; Dayan et al., 2017). In

295 the eastern MB free troposphere, no specific pollution source is detected considering our approach focused on the highest episodes (90th percentile), possibly due to the multitude of origins in the free troposphere (Asia, North America and Europe) as shown by Lelieveld et al. (2002), who found that contributions by pollution from western and eastern Europe to mid-tropospheric CO were only about 10%. Unlike CO, O₃ has generally a short lifetime (few days to few weeks), with a longer atmospheric lifetime in the free troposphere than in the boundary layer (Price et al., 2004), making the O₃ long-range trans-

300 port process more complex to identify. In addition, the back trajectories are associated with several errors (Stohl, 1998), such as uncertainty arising from interpolation of sparse meteorological data, assumptions regarding vertical transport, turbulence and convection (Polissar et al., 1999). The uncertainty of trajectories increases with time along the pathway, mainly due to the associated errors and assumptions in the wind fields used to calculate back trajectory (Seibert, 1993). Back trajectories are often better suited to large-scale circulation studies (Fleming et al., 2012). In the present study, we use a significant num-

305 ber (8768) of back trajectories for each receptor site, which greatly reduces the error of individual trajectories. Our approach should underestimate the sporadic pollution as a result of using the weighted function that mitigate the possible impact of sources crossed by a small number of trajectories. Future studies that aim to study pollution sources over the MB using similar statistical approaches should include more data and over a longer period of time to better understand the temporal variations of pollution sources.

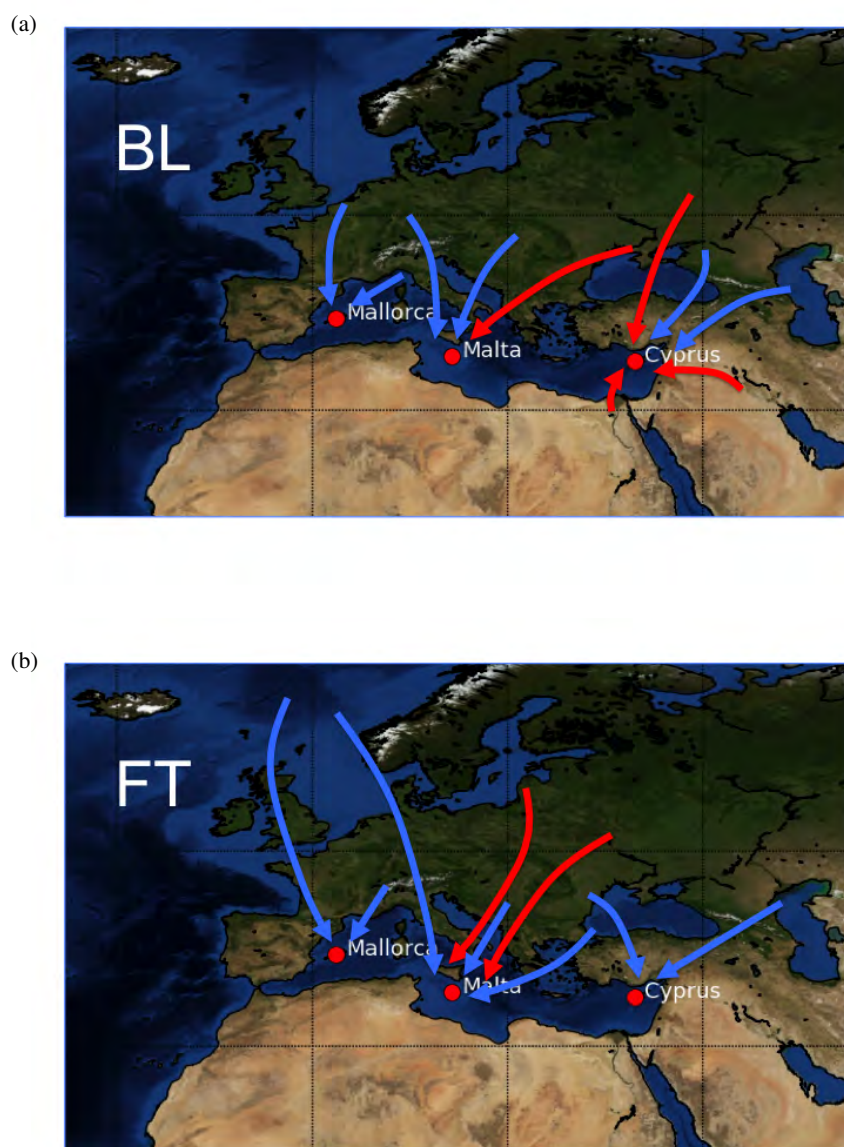


Fig. 16. Schematic transport pathways contributing to the highest surface levels of O₃ (blue) and CO (red) reaching the west, the center and the east of the Mediterranean Basin, represented by the Mallorca, the Malta and the Cyprus station, respectively, from (a) the boundary layer (<1.5 km) and (b) the free troposphere (>1.5 km) over the 3-year period (2012-2014).

310 **5 Conclusions**

We identified the origin and source regions of surface O_3 and CO over the MB using a statistical approach with 3-D, 3-hourly, 10-day back-trajectories. This study was carried out over the MB, using in situ hourly average measurements at 3 stations located over the islands of Mallorca, Malta and Cyprus located in the west, the center and the east of the MB, respectively. These data are obtained from the Air Quality e-Reporting (AQeR) database. We associated these measurements with 10-
315 day backward trajectories arriving in the three Mediterranean islands obtained from the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model for a 3-year period (2012-2014). We used several backward trajectory statistical analyses such as the clustering method, the Potential Source Contribution Function (PSCF) and the Concentration Weighted Trajectory (CWT) to identify the geographic sources and long-range transport patterns of polluted air masses reaching the receptor sites. Our approach consists in a first step in distinguishing the different air masses into classes (clusters) and
320 in analyzing a subset of the 10% highest O_3 and CO concentration episodes measured in each receptor station, in order to determine the main transport pathways. Then, we identify the sources of pollution by using the PSCF and the CWT statistical methods. In the western Mediterranean Basin represented by the Mallorca station, we show that 68% of back trajectories reaching the Mallorca station come from North America and the North Atlantic Ocean, but the regions inducing high O_3 concentrations are mainly the boundary layer of the western MB and the Benelux area and the free troposphere over the
325 western Europe and the Norwegian Sea. In the central Mediterranean Basin represented by the Malta station, we show that 67% of back trajectories come from North America and the North Atlantic Ocean, reaching the station from different angles, and that high surface O_3 concentrations are observed during spring and summer with relatively high O_3 levels also observed at nighttime. The regions which are likely to be sources of high O_3 concentrations are mainly the boundary layer in central Europe and the free troposphere over the continental Europe and the Norwegian Sea. We show that high measured CO levels
330 at the Malta station are likely due to long-range transport from the southeastern (Greece, Bulgaria and Romania) and eastern Europe (Ukraine and Russia), central Europe and the Baltic states in the boundary layer. High surface CO concentrations from transport in the free troposphere are mainly from eastern Europe. In the eastern Mediterranean Basin represented by the Cyprus station, we show that 66% of back trajectories transporting O_3 come from the North Atlantic Ocean, but the regions which are likely to be the source regions of the highest O_3 concentrations are relatively close to Cyprus. This is
335 confirmed by the PSCF and the CWT which clearly show a maximum over eastern Europe. The regions which potentially may be sources of high O_3 concentrations are the Anatolian plateau, Ukraine, Russia and around the Black Sea and Caspian

Sea in the boundary layer. In the free troposphere, O₃-enriched air masses come from both the western and eastern Europe.

In the boundary layer, the Cyprus station is more sensitive to high CO concentrations from sources in the vicinity of Cyprus.

We show that high measured CO concentrations at the Cyprus station come from the boundary layer (namely below 1.5 km)

340 over Cairo area and eastern Ukraine.

Acknowledgements. We would like to thank the following institutes and programs for funding our study: Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM) of Météo-France, the Region Occitanie and the Centre National de Recherches Scientifiques (CNRS). Thanks are also due to Kings College, Univ. of London for Openair R software tools (<http://www.openair-project.org/>) that we used in this study.

Bibliography

- 345 Akimoto, H.: Global air quality and pollution, *Science*, 302, 1716–1719, doi:10.1126/science.1092666, 2003.
- Akritidis, D., Zanis, P., Pytharoulis, I., and Karacostas, T.: Near-surface ozone trends over Europe in RegCM3/CAMx simulations for the time period 1996–2006, *Atmospheric environment*, 97, 6–18, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.002, 2014.
- Amann, M. and Lutz, M.: The revision of the air quality legislation in the European Union related to ground-level ozone, *Journal of Hazardous Materials*, 78, 41–62, 2000.
- 350 Ancellet, G., Pelon, J., Totems, J., Chazette, P., Bazureau, A., Sicard, M., Di Iorio, T., Dulac, F., and Mallet, M.: Long-range transport and mixing of aerosol sources during the 2013 North American biomass burning episode: analysis of multiple lidar observations in the western Mediterranean basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 4725–4742, 2016.
- Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., and Sadeh, W. Z.: A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park, *Atmospheric Environment (1967)*, 19, 1263–1270, doi:10.1016/0004-6981(85)90256-2, 1985.
- 355 Auvray, M. and Bey, I.: Long-range transport to Europe: Seasonal variations and implications for the European ozone budget, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110, doi:10.1029/2004jd005503, 2005.
- Beekmann, M. and Vautard, R.: A modelling study of photochemical regimes over Europe: robustness and variability, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10 067, 2010.
- Bell, M. L., McDermott, A., Zeger, S. L., Samet, J. M., and Dominici, F.: Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987–2000, *Jama*, 292, 2372–2378, 2004.
- 360 Bell, M. L., Goldberg, R., Hogrefe, C., Kinney, P. L., Knowlton, K., Lynn, B., Rosenthal, J., Rosenzweig, C., and Patz, J. A.: Climate change, ambient ozone, and health in 50 US cities, *Climatic Change*, 82, 61–76, doi:10.1007/s10584-006-9166-7, 2007.
- Carslaw, D. C. and Ropkins, K.: openair — An R package for air quality data analysis, *Environmental Modelling Software*, 27–28, 52–61, doi:10.1016/j.envsoft.2011.09.008, 2012a.
- 365 Carslaw, D. C. and Ropkins, K.: Openairan R package for air quality data analysis, *Environmental Modelling & Software*, 27, 52–61, doi:10.1016/j.envsoft.2011.09.008, 2012b.
- Cerro, J., Cerdà, V., and Pey, J.: Trends of air pollution in the Western Mediterranean Basin from a 13-year database: A research considering regional, suburban and urban environments in Mallorca (Balearic Islands), *Atmospheric Environment*, 103, 138–146, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.12.014, 2015.
- 370 Colette, A., Granier, C., Hodnebrog, Ø., Jakobs, H., Maurizi, A., Nyiri, A., Rao, S., Amann, M., Bessagnet, B., D’Angiola, A., et al.: Future air quality in Europe: a multi-model assessment of projected exposure to ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 10613–10630, 2012.
- Council, N. R. et al.: Global sources of local pollution: An assessment of long-range transport of key air pollutants to and from the United States, National Academies Press, 2010.
- 375 Cristofanelli, P. and Bonasoni, P.: Background ozone in the southern Europe and Mediterranean area: influence of the transport processes, *Environmental Pollution*, 157, 1399–1406, doi:10.1016/j.envpol.2008.09.017, 2009.
- Dayan, U., Ricaud, P., Zbinden, R., and Dulac, F.: Atmospheric pollution over the eastern Mediterranean during summer—a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 13 233–13 263, 2017.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris Jr, B. G., and Speizer, F. E.: An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England journal of medicine*, 329, 1753–1759, doi:10.1056/nejm199312093292401, 1993.
- 380 Dorling, S., Davies, T., and Pierce, C.: Cluster analysis: a technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry method and applications, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26, 2575–2581, doi:10.1016/0960-1686(92)90110-7, 1992.

- 385 Drori, R., Dayan, U., Edwards, D., Emmons, L., and Erlick, C.: Attributing and quantifying carbon monoxide sources affecting the Eastern Mediterranean: a combined satellite, modelling, and synoptic analysis study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1067, 2012.
- Duncan, B., West, J. J., Yoshida, Y., Fiore, A. M., and Ziemke, J.: The influence of European pollution on ozone in the Near East and northern Africa, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2267–2283, doi:10.5194/acp-8-2267-2008, 2008.
- Ehhalt, D., Prather, M., Dentener, F., Derwent, R., Dlugokencky, E. J., Holland, E., Isaksen, I., Katima, J., Kirchhoff, V., Matson, P., et al.: Atmospheric chemistry and greenhouse gases, Tech. rep., Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), 2001.
- 390 Fleming, Z. L., Monks, P. S., and Manning, A. J.: Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition, *Atmospheric Research*, 104, 1–39, doi:10.1016/j.atmosres.2011.09.009, 2012.
- Forster, C., Wandinger, U., Wotawa, G., James, P., Mattis, I., Althausen, D., Simmonds, P., O’Doherty, S., Jennings, S. G., Kleefeld, C., et al.: Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, 22 887–22 906, doi:10.1029/2001jd900115, 2001.
- 395 Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., et al.: Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2, in: *Climate Change 2007. The Physical Science Basis*, 2007.
- Gangoiti, G., Millán, M. M., Salvador, R., and Mantilla, E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmospheric Environment*, 35, 6267–6276, doi:10.1016/s1352-2310(01)00440-x, 2001.
- 400 Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N.: Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110, 2005.
- Giorgi, F. and Lionello, P.: Climate change projections for the Mediterranean region, *Global and planetary change*, 63, 90–104, doi:10.1016/j.gloplacha.2007.09.005, 2008.
- 405 Hodnebrog, Ø., Stordal, F., and Berntsen, T. K.: Does the resolution of megacity emissions impact large scale ozone?, *Atmospheric environment*, 45, 6852–6862, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.012, 2011.
- Hsu, Y.-K., Holsen, T. M., and Hopke, P. K.: Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago, *Atmospheric Environment*, 37, 545–562, doi:10.1016/s1352-2310(02)00886-5, 2003.
- Im, U. and Kanakidou, M.: Impacts of East Mediterranean megacity emissions on air quality, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 6335–6355, doi:10.5194/acp-12-6335-2012, 2012.
- 410 Im, U., Markakis, K., Poupkou, A., Melas, D., Unal, A., Gerasopoulos, E., Daskalakis, N., Kindap, T., and Kanakidou, M.: The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3847–3864, doi:10.5194/acp-11-3847-2011, 2011.
- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., and Papadopoulos, A.: On the Long-Range transport of air pollutants from Europe to Africa, *Geophysical Research Letters*, 25, 619–622, doi:10.1029/97gl03317, 1998.
- 415 Kallos, G., Papadopoulos, A., Katsafados, P., and Nickovic, S.: Transatlantic Saharan dust transport: Model simulation and results, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, doi:10.1029/2005jd006207, 2006.
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L., Iredell, M., Saha, S., White, G., Woollen, J., et al.: The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project, *Bulletin of the American meteorological Society*, 77, 437–471, doi:10.1175/1520-0477(1996)077<0437:tnyrp>2.0.co;2, 1996.
- 420 Kampa, M. and Castanas, E.: Human health effects of air pollution, *Environmental pollution*, 151, 362–367, doi:10.1016/j.envpol.2007.06.012, 2008.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., et al.: Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 45, 1223–1235, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.048, 2011.
- 425 Kappos, A. D., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höpfe, P., Koch, E., Krause, G. H., Kreyling, W. G., Rauchfuss,

- K., et al.: Health effects of particles in ambient air, *International journal of hygiene and environmental health*, 207, 399–407, doi: 10.1078/1438-4639-00306, 2004.
- 430 Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Kourtidis, K., Rappenglueck, B., Gerasopoulos, E., and Zerefos, C.: Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O₃) in the boundary layer above the Aegean Sea (eastern Mediterranean), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, 2002.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P., Dentener, F., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P., Heland, J., Holzinger, R., et al.: Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799, doi:10.1126/science.1075457, 2002.
- Lupu, A. and Maenhaut, W.: Application and comparison of two statistical trajectory techniques for identification of source regions of atmospheric aerosol species, *Atmospheric Environment*, 36, 5607–5618, doi:10.1016/s1352-2310(02)00697-0, 2002.
- 435 McKee, D.: Tropospheric ozone: human health and agricultural impacts, CRC Press, doi:10.5860/choice.32-2752, 1993.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., and Artano, B.: Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects, *Atmospheric environment*, 30, 1909–1924, doi:10.1016/1352-2310(95)00220-0, 1996.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102, 8811–8823, doi:10.1029/96jd03610, 1997.
- 440 Millán, M. M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M. J., Alonso, L., Gangoiti, G., and Navazo, M.: Ozone cycles in the western Mediterranean basin: interpretation of monitoring data in complex coastal terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39, 487–508, doi:10.1175/1520-0450(2000)039<0487:ocitwm>2.0.co;2, 2000.
- Myriokefalitakis, S., Daskalakis, N., Fanourgakis, G., Voulgarakis, A., Krol, M., de Brugh, J. A., and Kanakidou, M.: Ozone and carbon monoxide budgets over the Eastern Mediterranean, *Science of the Total Environment*, 563, 40–52, 2016.
- 445 Novelli, P. C., Steele, L. P., and Tans, P. P.: Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97, 20 731–20 750, 1992.
- Pace, G., Sarra, A. d., Meloni, D., Piacentino, S., and Chamard, P.: Aerosol optical properties at Lampedusa (Central Mediterranean). 1. Influence of transport and identification of different aerosol types, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 697–713, doi:10.5194/acp-6-697-2006, 2006.
- 450 Pekney, N. J., Davidson, C. I., Zhou, L., and Hopke, P. K.: Application of PSCF and CPF to PMF-modeled sources of PM_{2.5} in Pittsburgh, *Aerosol Science and Technology*, 40, 952–961, doi:10.1080/02786820500543324, 2006.
- Polissar, A., Hopke, P., Paatero, P., Kaufmann, Y., Hall, D., Bodhaine, B., Dutton, E., and Harris, J.: The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations, *Atmospheric Environment*, 33, 2441–2458, 1999.
- 455 Polissar, A. V., Hopke, P. K., and Harris, J. M.: Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska, *Environmental science & technology*, 35, 4214–4226, doi:10.1021/es0107529, 2001.
- Pope III, C. A., Dockery, D. W., Spengler, J. D., and Raizenne, M. E.: Respiratory health and PM₁₀ pollution: a daily time series analysis, *American Review of Respiratory Disease*, 144, 668–674, doi:10.1164/ajrccm/144.3.pt.1.668, 1991.
- Price, H. U., Jaffe, D. A., Cooper, O. R., and Doskey, P. V.: Photochemistry, ozone production, and dilution during long-range transport episodes from Eurasia to the northwest United States, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, 2004.
- 460 Raub, J. A., Mathieu-Nolf, M., Hampson, N. B., and Thom, S. R.: Carbon monoxide poisoning a public health perspective, *Toxicology*, 145, 1–14, doi:10.1016/s0300-483x(99)00217-6, 2000.
- Schicker, I., Radanovics, S., and Seibert, P.: Origin and transport of Mediterranean moisture and air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5089, doi:10.5194/acp-10-5089-2010, 2010.
- 465 Seibert, P.: Convergence and accuracy of numerical methods for trajectory calculations, *Journal of Applied Meteorology*, 32, 558–566, 1993.
- Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Baltensperger, U., Jost, D., Schwikowski, M., Kasper, A., and Puxbaum, H.: Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites, *Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere*, 15, 689–693, 1994.

- Sirois, A. and Bottenheim, J. W.: Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at
470 Kejimikujik National Park, Nova Scotia, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 2867–2881, 1995.
- Spangl, W., Schneider, J., Moosmann, L., and Nagl, C.: Representativeness and classification of air quality monitoring stations, Umwelt-
bundesamt report, 2007.
- Stein, A., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J., Cohen, M., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion
modeling system, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96, 2059–2077, 2015.
- 475 Stohl, A.: Computation, accuracy and applications of trajectories: a review and bibliography, *Atmospheric Environment*, 32, 947–966,
1998.
- Stohl, A., Forster, C., Eckhardt, S., Spichtinger, N., Huntrieser, H., Heland, J., Schlager, H., Wilhelm, S., Arnold, F., and Cooper, O.:
A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements, *Journal of Geophysical Research:*
Atmospheres, 108, doi:10.1029/2002jd002862, 2003.
- 480 Wild, O., Fiore, A. M., Shindell, D., Doherty, R., Collins, W., Dentener, F., Schultz, M., Gong, S., MacKenzie, I., Zeng, G., et al.:
Modelling future changes in surface ozone: a parameterized approach, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2037–2054, doi:
10.5194/acp-12-2037-2012, 2012.
- Ziv, B., Saaroni, H., and Alpert, P.: The factors governing the summer regime of the eastern Mediterranean, *International Journal of*
Climatology, 24, 1859–1871, doi:10.1002/joc.1113, 2004.

Chapitre 5

Import et export de l'ozone et du monoxyde de carbone au-dessus du Bassin Méditerranéen

Le Bassin Méditerranéen est considéré comme l'une des régions du globe les plus sensibles à la pollution atmosphérique, du fait de sa position entre différents continents, sa démographie explosive et ses conditions météorologiques complexes qui fragilisent son écosystème. Ce chapitre porte sur une étude réalisée sur le Bassin Méditerranéen dans le cadre du projet ChArMEx. Les objectifs de cette étude s'inscrivent dans ce contexte, et visent plus spécifiquement à étudier la caractérisation des processus dynamiques des masses d'air polluées depuis les régions-sources. La première partie de ce chapitre présente les simulations réalisées en utilisant le modèle de chimie transport MOCAGE ainsi que sa validation. La deuxième partie consiste à étudier le processus de transport des masses d'air polluées lors de deux campagnes de mesures : TRAQA (TRANsport à longue distance et Qualité de l'Air) en 2012 et GLAM (Gradient in Longitude of Atmospheric constituents above the Mediterranean basin) en 2014. Une troisième et dernière partie porte sur le bilan d'O₃ et de CO au-dessus du Bassin Méditerranéen pour l'année 2012.

5.1 Simulations numériques

5.1.1 Configuration des simulations MOCAGE

Nous avons effectué des simulations avec le modèle MOCAGE sur une durée de 3 ans couvrant la période 2012-2014 au sein du projet ChArMEx, avec une initialisation de 3 mois (octobre, novembre et décembre) de l'année 2011. Ces simulations ont été réalisées afin de calculer le bilan d'O₃ et de CO au-dessus du Bassin Méditerranéen et aussi pour étudier certaines POI issues des mesures aéroportées. La configuration de ces simulations (Fig. 5.1) a été soigneusement choisie afin d'atteindre ces objectifs. Nous avons opté pour une configuration spatiale à deux domaines imbriqués, un domaine global de résolution 2° × 2° qui force un domaine régional centré sur le Bassin Méditerranéen à plus haute résolution 0.2° × 0.2° correspondant à environ 20 km × 20 km, avec une résolution temporelle horaire. Sur la verticale, la configuration choisie possède 47 niveaux verticaux en coordonnées hybride σ -pression allant de la surface jusqu'à 5 hPa. Le modèle MOCAGE est un CTM comme défini dans le chapitre II, qui a donc besoin en entrée des forçages météorologiques, des émissions anthropiques et biogéniques.

Les forçages météorologiques sont des analyses fournies par le modèle de prévision numérique du temps de Météo-France ARPEGE (Déqué et al., 1994), avec une résolution temporelle de 3 heures. Ainsi, les paramètres fournis au modèle MOCAGE sont les 3 composantes du vents (u,v,w), la température, l'humidité, les précipitations et la pression.

Les émissions anthropiques fournies au modèle MOCAGE sont issues du cadastre d'émissions MACC II (Monitoring Atmospheric Composition and Climate; Kuenen et al. 2014). Les parties non couvertes par ce cadastre sont l'Afrique du Nord et le sud du Bassin Méditerranéen. Elles ont été complétées par des émissions ACCMIP.

Les émissions biogéniques proviennent du cadastre d'émissions GEIA (Global Emissions Initiative), avec une résolution horizontale de 1° × 1°.

Les émissions des feux de biomasse sont issues des émissions journalières GFAS (Global Fire Assimilation System; Kaiser et al. 2012), produites en utilisant des mesures satellitaires. Néanmoins, contrairement aux autres paramètres d'entrée, ces émissions GFAS

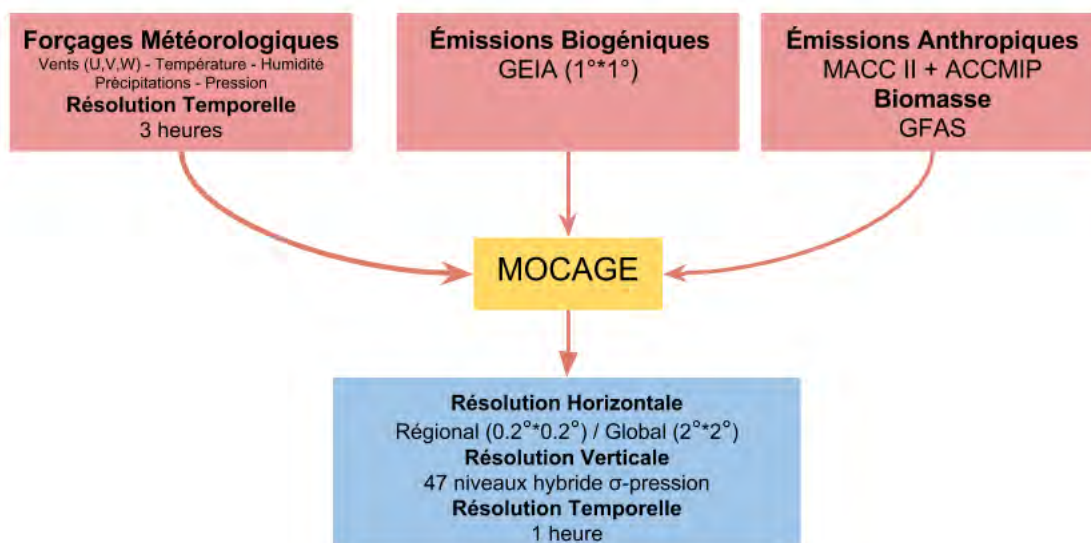


FIGURE 5.1: Schéma simplifié de la configuration utilisée dans cette étude pour les simulations MOCAGE.

ne couvrent pas l'initialisation de 3 mois car elles ne sont disponibles qu'à partir du 01/01/2012. On peut les négliger car la période de fin d'année est peu propice aux feux de forêts.

5.1.2 Évaluation des simulations MOCAGE

À première vue, une évaluation d'un modèle de chimie transport peut sembler aisée à réaliser, surtout en ayant un large panel d'outils statistiques en notre possession. Cependant, l'évaluation d'un modèle reste délicate et complexe. Une simulation peut ainsi apparaître correcte ou plutôt éloignée des observations pour de mauvaises raisons, du fait de la complexité et aux processus non linéaires qui font du modèle ce qu'il est. La nouvelle version de MOCAGE utilisée dans cette étude incluant les aérosols inorganiques secondaires a été validée par Guth et al. (2015). Nous évaluons donc directement les performances du modèle MOCAGE à simuler O_3 et CO que nous allons étudier par la

suite.

5.1.2.1 Comparaison des simulations MOCAGE avec les observations de surface

Dans un premier temps, l'évaluation du modèle se fait à la surface et au-dessus de la région méditerranéenne en utilisant des mesures in situ issues de la plateforme AQeR (Air Quality e-Reporting). La Figure 5.2.a montre la distribution géographique des différentes stations AQeR disponibles pour O_3 et CO. On peut noter que le réseau des stations de mesures est très dense sur l'Europe Centrale et l'Europe de l'Ouest, ainsi que sur les îles et les côtes nord-ouest du Bassin Méditerranéen, avec un nombre de stations disponibles plus important pour O_3 (1922) que pour CO (891). La différence est plus remarquable sur la France avec nettement moins de stations de mesures de CO. Les stations de mesures de surface sont classées par type croisé entre le type de zone : urbain (urb), péri-urbain (sub) et rural (rur), et le type de site : trafic (tra), industriel (ind) et de fond (bac). En ce qui concerne la représentativité des stations par type, on trouve plus de stations de type de site "fond" que "trafic" ou "industriel" pour O_3 , et plus de stations de type de zone "urbain" que "péri-urbain" ou "rural" pour CO (Fig. 5.2.b). Le calcul des performances du modèle selon les différents types de stations nous permettra de mieux connaître la capacité et les limitations du modèle à simuler O_3 et CO sur des zones affectées par différents types et degrés de pollution. Un modèle numérique n'a pas la même représentativité spatiotemporelle qu'une mesure in situ. Dans notre cas, la taille de la maille du domaine régional est d'environ 20×20 km. Contrairement au modèle, la mesure in situ est représentative d'une zone géographique qui varie selon sa localisation et selon le polluant en question. Il existe généralement deux approches différentes pour comparer le modèle aux observations. Une première approche consiste à interpoler les observations aux grilles du modèle. Cette approche a le désavantage d'induire des incertitudes sur les observations qu'on considère comme une référence. La deuxième approche pour laquelle nous avons opté, consiste à interpoler les grilles du modèle vers les coordonnées latitude et longitude de chaque station, ce qui permet ainsi de préserver les valeurs observées.

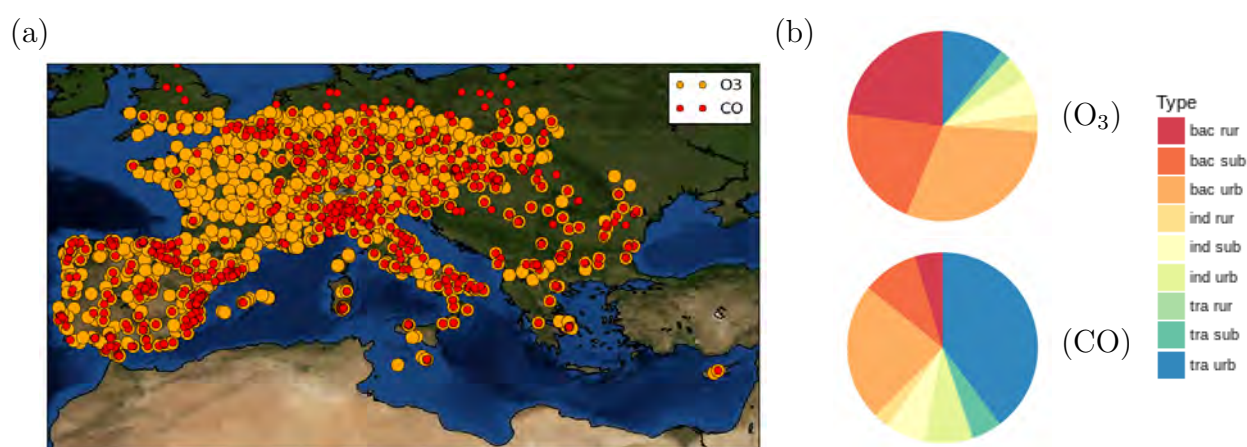


FIGURE 5.2: (a) Distribution géographique des différentes stations Air Quality e-Reporting (AQeR) pour O₃ (cercle jaune) et CO (cercle rouge) (b) représentation des stations AQeR par type croisé entre le type de zone : urbain (urb), périurbain (sub) et rural (rur), et le type de station : trafic (tra), industriel (ind) et de fond (bac).

Pour l'évaluation de MOCAGE, plusieurs métriques statistiques ont été utilisées : le coefficient de corrélation (R), le biais moyen (MB pour Mean Bias), l'erreur absolue moyenne (MAGE pour Mean Absolute Gross Error), l'erreur quadratique moyenne (RMSE pour Root Mean Square Error), ainsi que deux métriques introduites par Yu et al. (2006), qui se sont révélées statistiquement robustes et plus faciles à interpréter : le facteur du biais moyen normalisé (NMBF pour Normalized Mean Bias Factor) et le facteur de l'erreur moyenne absolue normalisée (NMAEF pour Normalized Mean Absolute Error Factor). À titre d'exemple, un NMBF de -0.1 signifie que le modèle sous-estime l'observation de -10%. La Figure 5.3 montre les performances des simulations du modèle MOCAGE, comparées aux mesures AQeR d'O₃ et de CO de surface. L'O₃ est généralement bien représenté par le modèle avec un coefficient de corrélation moyen relativement élevé ($R > 0.67$) pour la plupart des stations, excepté pour les stations de type croisé "trafic rural" ($R = 0.55$), mais avec un nombre ($N = 4$) de stations non-représentatif. Le coefficient de corrélation moyen varie en général de 0.55 à 0.76 pour tous les types de stations, tandis que le RMSE varie de 14 à 24 ppbv et atteint des minima pour les stations de type de zone "rural". Le biais moyen est positif pour la plupart des stations. En d'autres termes, le modèle surestime en

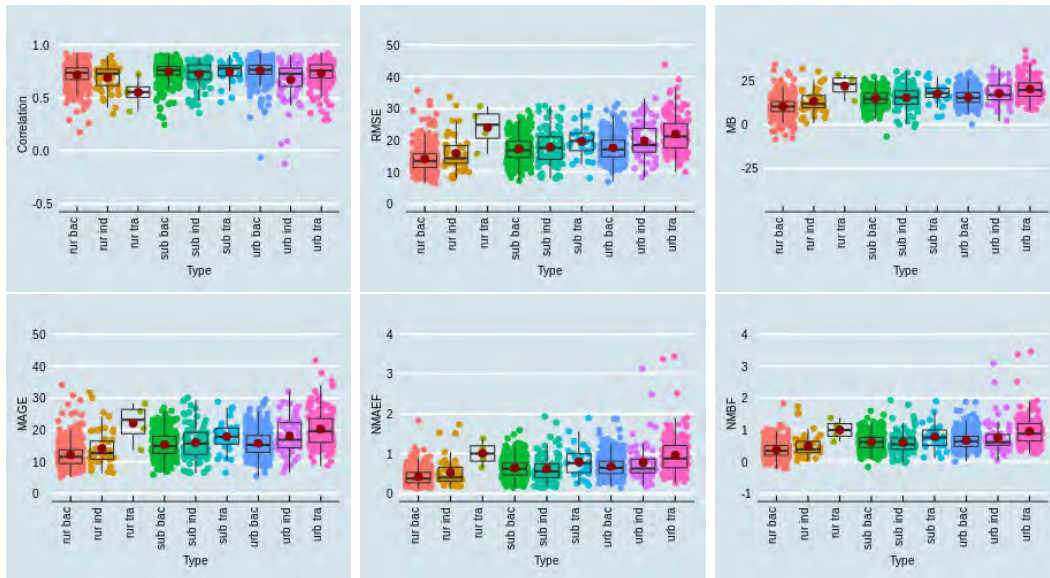
général l'ozone de surface, le minimum du biais (10.25 ppbv en moyenne) est atteint pour les stations de type croisé "rural bac". Le MAGE affiche les mêmes différences rapportées par le RMSE, pour chaque type de station. Le NMBF et le NMAEF nous renseignent respectivement sur l'amplitude du biais et de l'erreur, sachant que ces deux métriques peuvent être exprimées en pourcentage. La surestimation du modèle pour les stations de type croisé "rural bac" est de l'ordre de 37%, tandis qu'elle est de 98% pour le type croisé "urb tra".

En ce qui concerne le CO de surface, le coefficient de corrélation moyen pour le CO varie de 0.29 à 0.48, le RMSE, le MAGE et le NMAEF affichent des valeurs relativement élevées pour des stations de type de zone "urb". Contrairement à l'ozone, le modèle sous-estime les valeurs du CO pour toutes les stations à l'exception des stations de type croisé "rur tra" avec un MB qui varie de -220 à -39.63 ppbv. La sous-estimation relative aux valeurs du CO mesuré par le modèle est quantifiée par le NMBF, qui varie de -24% pour le "rur bac" à -129% pour le "urb tra". En conclusion, les stations de type croisé "rur bac" sont les mieux représentées par le modèle, du fait de leur éloignement des sources de pollution. Or, les cadastres d'émissions en entrée du modèle sont sujets à des incertitudes considérables. En général, le modèle MOCAGE tend à surestimer l'O₃ de surface et à sous-estimer le CO de surface.

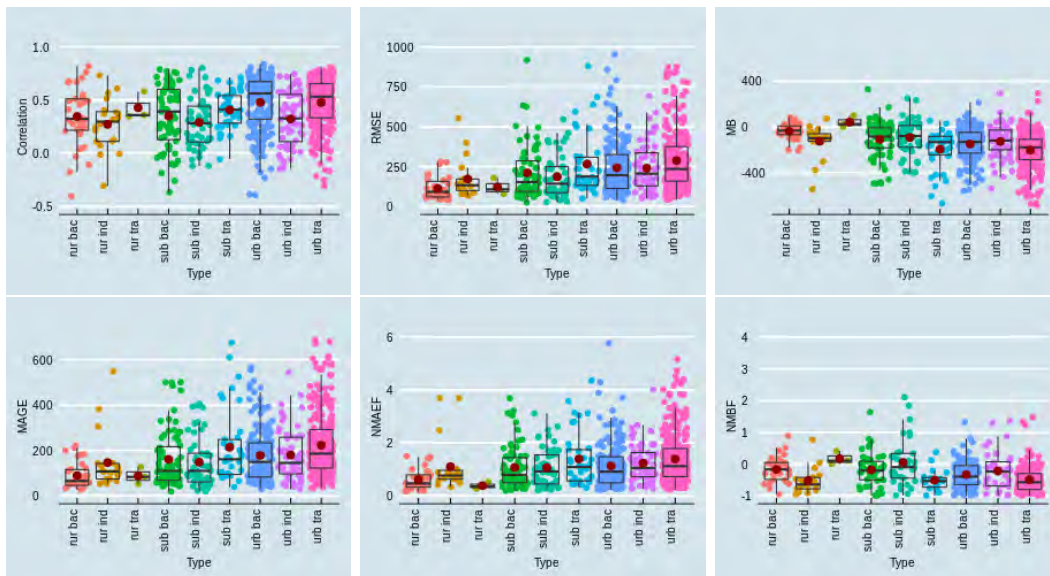
La classification selon le type de site et le type de zone permet de distinguer entre les différentes stations selon leur exposition à la pollution. Cependant, certains types de station sont communément connues pour être plus sensibles à cette classification, et produire de fausses interprétations. C'est pourquoi une nouvelle classification a été développée par Joly and Peuch (2012b), qui se base sur la variabilité temporelle des observations afin de déduire l'étendue de la représentativité spatiale de chaque station. Nous évaluons donc le modèle en utilisant les observations de surface selon les critères de cette nouvelle classification, en utilisant les mêmes métriques que pour l'évaluation précédente. Les stations sont classées de 1 à 10 pour chaque espèce, 1 pour les stations les moins polluées, et 10 pour les stations les plus polluées, tandis que 0 représente les sites non classifiés. Dans le but de réduire le nombre de classes relativement important, nous avons créé de nouvelles

classes : (1) la classe NC (Non-Classified), pour les stations de classe 0, (2) la classe A, pour les stations de classe 1 à 4, (3) la classe B, pour les stations de classe 5 à 8. (4) la classe C, pour les stations de classe 9 à 10. La Figure 5.4 montre les performances des simulations du modèle MOCAGE, comparées aux mesures AqER d'O₃ et de CO de surface selon la classification de Joly and Peuch (2012b). Les performances des simulations MOCAGE sont meilleures pour les stations de classe A que pour celles de classe B ou C, avec, respectivement pour la classe A, un NMAEF de 44% (95%) et un NMBF de 39% (-58%) pour O₃ (CO) contre un NMAEF de 99% (139%) et un NMBF de 80% (75%) pour la classe C. Quant au coefficient de corrélation, il est quasiment inchangé selon la classe (Table 5.2). On constate que cette deuxième classification nous permet d'avoir une idée plus claire sur la capacité du modèle à simuler l'ozone et le CO selon les différents degrés de pollution, avec un biais du modèle qui augmente en fonction du degré de pollution.

En conclusion, nous avons évalué les simulations du modèle MOCAGE au-dessus de la région méditerranéenne en utilisant des mesures in situ issues de la plateforme AqER. Nous avons constaté que le modèle reproduisait relativement bien l'O₃ de surface pour la plupart des stations avec un coefficient de corrélation moyen relativement élevé ($R > 0.67$), mais que le modèle tendait à surestimer l'O₃ de surface avec un biais systématique variant de 10.25 à 21.75 ppbv selon le type croisé des stations. En ce qui concerne le CO, le modèle sous-estime les valeurs du CO de surface pour la plupart des stations, avec un coefficient de corrélation moyen qui varie entre 0.29 et 0.48. L'évaluation du modèle selon la classification classique nous a indiqué que les stations de type croisé rural et fond (rur bac) sont les mieux représentées par le modèle, du fait de leur éloignement des sources de pollution, tandis que les autres types de stations ne donnent pas une information supplémentaire. L'évaluation du modèle selon la classification de Joly and Peuch (2012b) nous a indiqué que le biais et l'erreur (que ce soit pour l'O₃ ou le CO) du modèle augmentent au fur et à mesure depuis les stations les moins polluées jusqu'aux stations les plus polluées. Cette deuxième classification nous donne une idée plus claire sur la capacité du modèle MOCAGE à simuler l'O₃ et le CO selon le degré de pollution de l'endroit étudié.

Ozone (O_3)

Monoxyde de carbone (CO)



Type • rur bac • rur ind • rur tra • sub bac • sub ind • sub tra • urb bac • urb ind • urb tra

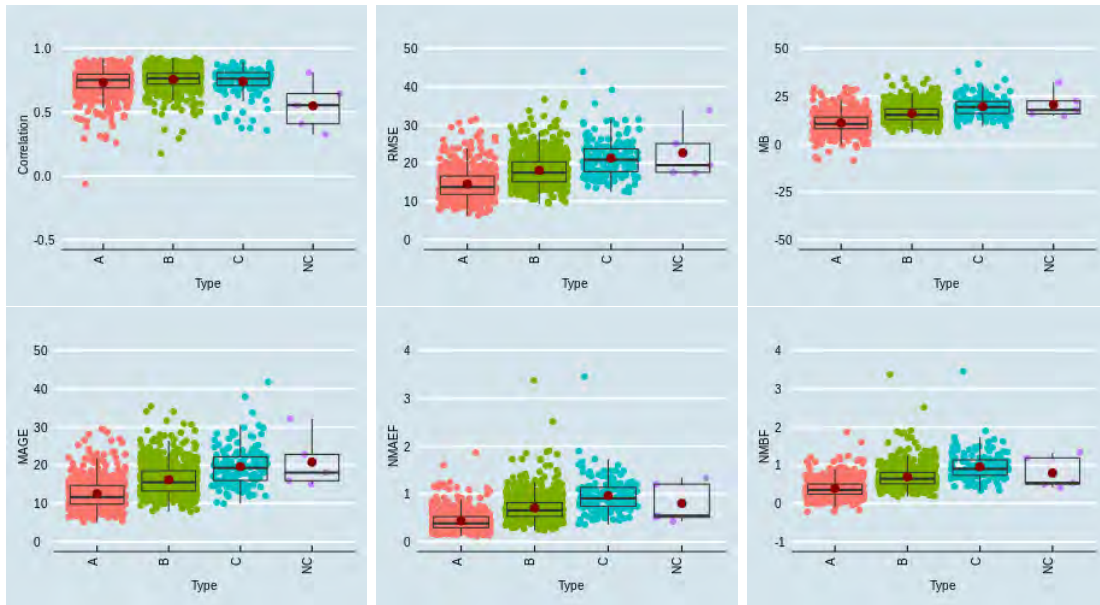
FIGURE 5.3: Performances des simulations du modèle MOCAGE, basées sur des mesures *in situ* d' O_3 et de CO de surface. Chaque point représente une station et chaque couleur un type de station selon la classification classique. Le coefficient de corrélation (R), le RMSE, le MB, le MAGE (en ppbv), le NMAEF et le NMBF sont calculés pour chaque station sur la base de données horaires moyennées sur un jour. La boîte à moustache représente la médiane par le trait central du graphique. Les bords du rectangle représentent les quartiles et le cercle rouge représente la moyenne.

TABLE 5.1: Statistiques de comparaison entre les simulations du modèle MOCAGE et les mesures in situ AQeR de l'O₃ et du CO de surface en fonction de la classification AQeR des stations.

Station		O ₃ (ppbv)					CO					
Type	R	RMSE	MB	MAGE	NMAEF	NMBF	R	RMSE	MB	MAGE	NMAEF	NMBF
rur bac	0.72	14.14	10.25	12.11	0.42	0.37	0.35	113.98	-39.63	89.01	0.62	-0.24
rur ind	0.69	15.94	13.06	14.08	0.53	0.50	0.27	172.31	-126.33	146.28	1.10	-0.93
rur tra	0.55	24.03	21.75	22.01	1.01	1.00	0.43	121.79	41.40	87.79	0.38	0.17
sub bac	0.75	17.24	14.77	15.33	0.64	0.62	0.35	210.88	-111.57	160.51	1.07	-0.76
sub ind	0.73	17.83	15.13	15.98	0.62	0.59	0.29	186.63	-93.57	148.11	1.07	-0.57
sub tra	0.75	19.65	17.38	17.85	0.79	0.78	0.41	266.28	-196.44	214.13	1.39	-1.28
urb bac	0.76	17.60	15.31	15.71	0.68	0.66	0.48	242.70	-159.38	185.68	1.13	-0.97
urb ind	0.67	19.84	17.54	18.05	0.78	0.76	0.32	264.43	-138.29	188.93	1.23	-0.88
urb tra	0.73	21.97	20.05	20.23	0.98	0.98	0.48	288.02	-220.03	237.29	1.39	-1.29

TABLE 5.2: Statistiques de comparaison entre les simulations du modèle MOCAGE et les mesures in situ AQeR de l'O₃ et du CO de surface pour 4 classes de stations recomposées à partir de la classification de Joly and Peuch (2012b). La classe NC (Non-Classified) correspond aux stations de classe 0, la classe A aux stations de classe 1 à 4, la classe B aux stations de classe 5 à 8 et la classe C, pour les stations de classe 9 à 10, le niveau de pollution augmente de 1 à 10 (donc de la classe A à la classe C).

Station		O ₃					CO					
Class	R	RMSE	MB	MAGE	NMAEF	NMBF	R	RMSE	MB	MAGE	NMAEF	NMBF
A	0.73	14.58	11.07	12.58	0.44	0.39	0.38	191.70	-88.56	147.24	0.95	-0.58
B	0.76	18.12	15.88	16.22	0.71	0.70	0.48	237.26	-162.78	186.58	1.14	-1.01
C	0.74	21.34	19.50	19.63	0.99	0.98	0.47	286.56	-214.95	232.53	1.39	-1.28
NC	0.55	22.70	20.58	20.81	0.81	0.80	0.24	135.54	-38.99	108.17	0.75	-0.27

Ozone (O_3)

Monoxyde de carbone (CO)

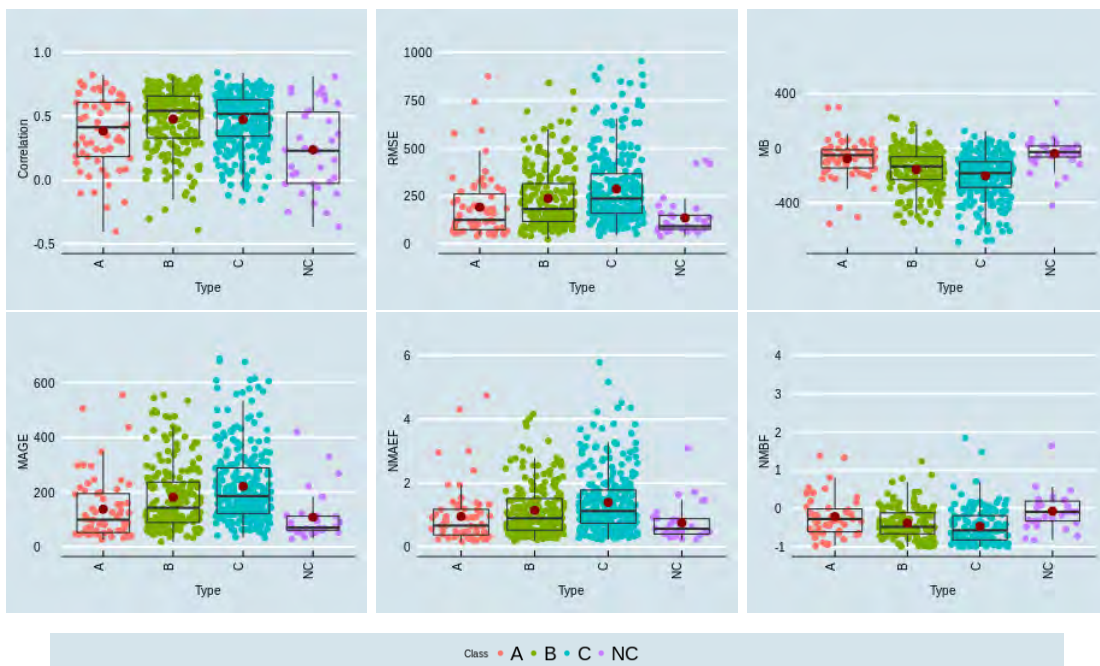


FIGURE 5.4: Similaire à la Figure 5.3, mais selon la classification de Joly and Peuch (2012b).

5.1.3 MOCAGE et les campagnes de mesures aéroportées ChArME_x

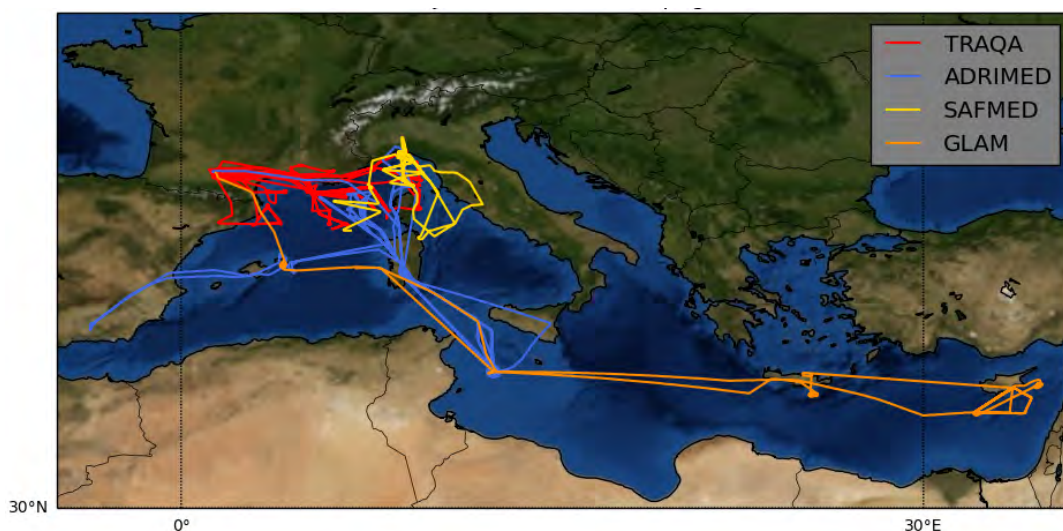


FIGURE 5.5: Trajectoires des vols effectués dans le cadre des campagnes ChArME_x, TRAQA (2012), ADRIMED (2013), SAFMED (2013) et GLAM (2014).

Dans cette section, nous comparons les simulations MOCAGE aux données aéroportées collectées lors des différentes campagnes de mesures d'été de ChArME_x, à savoir **TRAQA** (2012), **ADRIMED** (2013), **SAFMED** (2013) et **GLAM** (2014) telles que décrites dans le chapitre II. La Figure 5.5 montre les trajectoires des 42 vols effectués lors des 4 campagnes de mesures. Les campagnes TRAQA et SAFMED couvrent d'une manière relativement dense le nord-ouest du Bassin Méditerranéen, tandis que la campagne ADRIMED relie principalement la Corse, Lampedusa, Minorque et la Sicile, couvrant ainsi la partie ouest du Bassin Méditerranéen. Les vols effectués dans le cadre de la campagne expérimentale GLAM traversent la Méditerranée dans la direction est-ouest, étant donné que l'expérience aéroportée avait pour objectif de caractériser la variabilité spatiale des espèces chimiques entre l'est et l'ouest du bassin en relation avec le transport à longue distance. Dans l'objectif de comparer les simulations de MOCAGE aux observations aéroportées d'O₃ et de CO, nous avons calculé les concentrations issues des simulations MOCAGE le long de chaque trajectoire de vol. La résolution temporelle des observations

est relativement élevée (1 seconde) comparée à celle du modèle (1 heure). Nous avons donc agrégé les observations en les moyennant sur une période de 60 secondes, afin d'éliminer la variabilité des mesures que le modèle ne peut simuler. À cause du nombre élevé des vols effectués ($n=42$) et dans l'optique de comparer le modèle aux observations sans que cela soit fastidieux, nous avons eu recours au diagramme de Taylor défini comme un diagramme mathématique synthétisant plusieurs métriques statistiques sur un seul graphique. Il a été conçu pour faciliter l'évaluation des différents modèles dans le domaine du climat et des sciences de l'environnement, introduit par Karl E. Taylor en 1994 et publié en 2001 (Taylor, 2001). Ce diagramme est utilisé pour quantifier le degré de similitude entre le comportement du modèle et celui des observations en trois métriques statistiques : le coefficient de corrélation (R), l'écart-type (SD pour Standard Deviation), l'erreur quadratique moyenne ($RMSE$ pour Root Mean Square Error) ou la déviation quadratique moyenne ($RMSD$ pour Root Mean Square Deviation). Ainsi l'évaluation du modèle devient plus aisée avec le diagramme de Taylor. Les simulations qui concordent le mieux avec les observations devraient être proches du cercle marqué "Obs" sur l'axe des abscisses (correspond à un maximum de corrélation avec $RMSD$ moindre entre les simulations du modèle et les observations ; voir Figure 5.6). Cependant, l'information du biais est manquante dans ce diagramme, on ne peut pas savoir si le modèle sous-estime ou surestime les observations. Nous avons donc introduit un graphique complémentaire qui fournit les valeurs du NMBF et du NMAEF pour chaque vol avion (voir Figure 5.6 en bas).

La Figure 5.6 montre les performances du modèle MOCAGE à simuler l' O_3 et le CO pour chaque vol de la campagne TRAQA. Le coefficient de corrélation entre les simulations et les observations varie autour de 0.5 pour l' O_3 avec un maximum ($R=0.87$) pour le vol numéro 12 et des corrélations négatives de -0.2 et -0.4, respectivement pour les vols 1 et 13. Les écarts types des simulations sont inférieurs à ceux des mesures, ces dernières ayant donc une plus grande variabilité. Cela peut être dû à la résolution (spatiale et temporelle) de la mesure qui est plus fine que celle du modèle. D'une manière générale, le modèle surestime l'ozone de 10% à 40% et le sous-estime pour le vol 1 (Fig. 5.6 ; en bas). En ce qui concerne le CO, le coefficient de corrélation est relativement faible et varie de -0.38

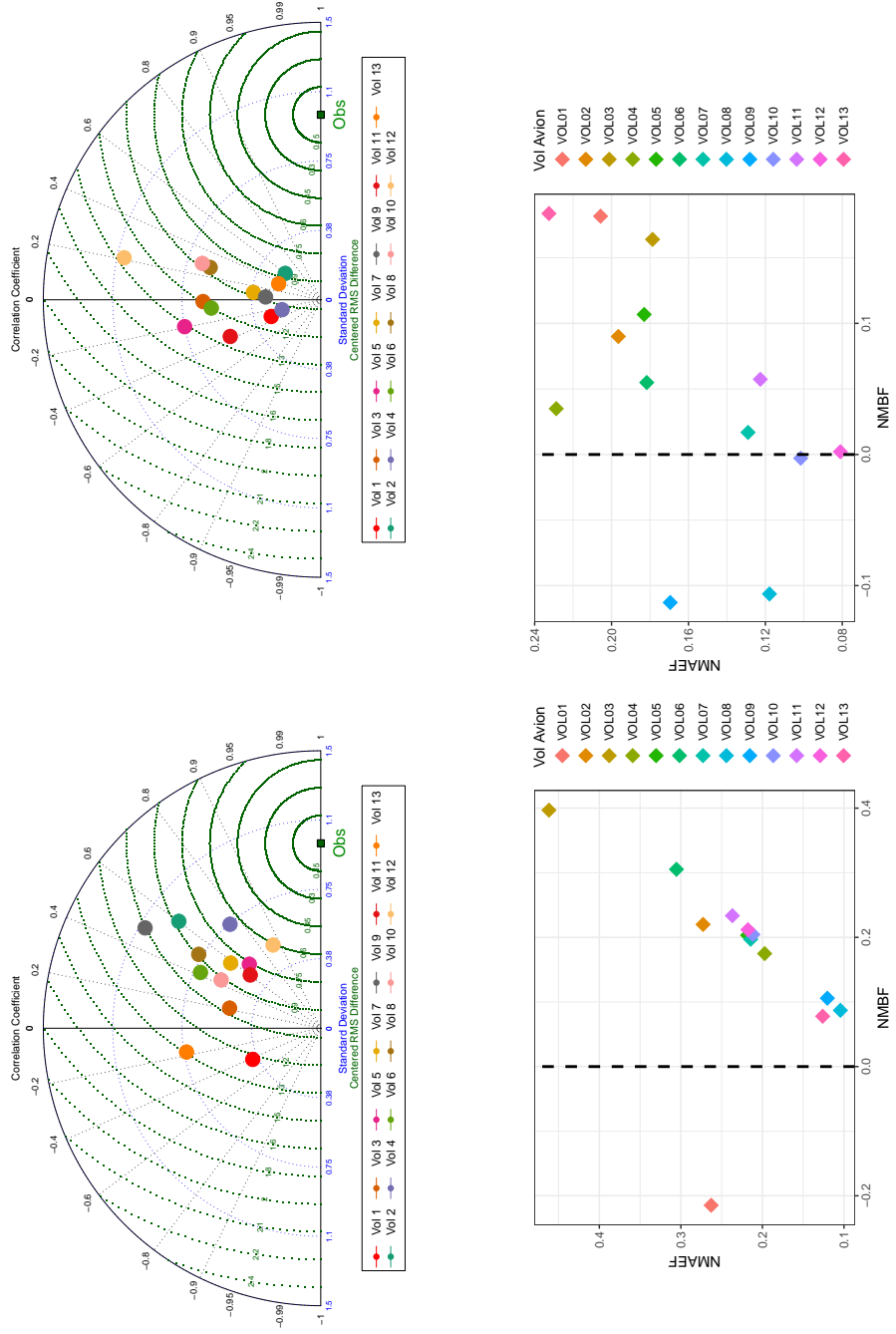


FIGURE 5.6: Performances des simulations du modèle MOCAGE à simuler l'O₃ (à gauche) et le CO (à droite) pour chaque vol de la campagne de mesures TRAQA : (en haut) diagramme de Taylor - La variable azimutale montre la valeur du coefficient de corrélation entre les simulations et les observations. La coordonnée radiale montre l'écart-type, normalisé par l'écart-type observé. L'écart quadratique moyen est indiqué par le cercle vert centré sur le point de référence d'observation (Obs). La référence des observations est indiquée par le carré vert sur l'axe des abscisses. (en bas) Nuage de points pour chaque vol de la campagne, exprimé en fonction du NMBF et du NMAEF.

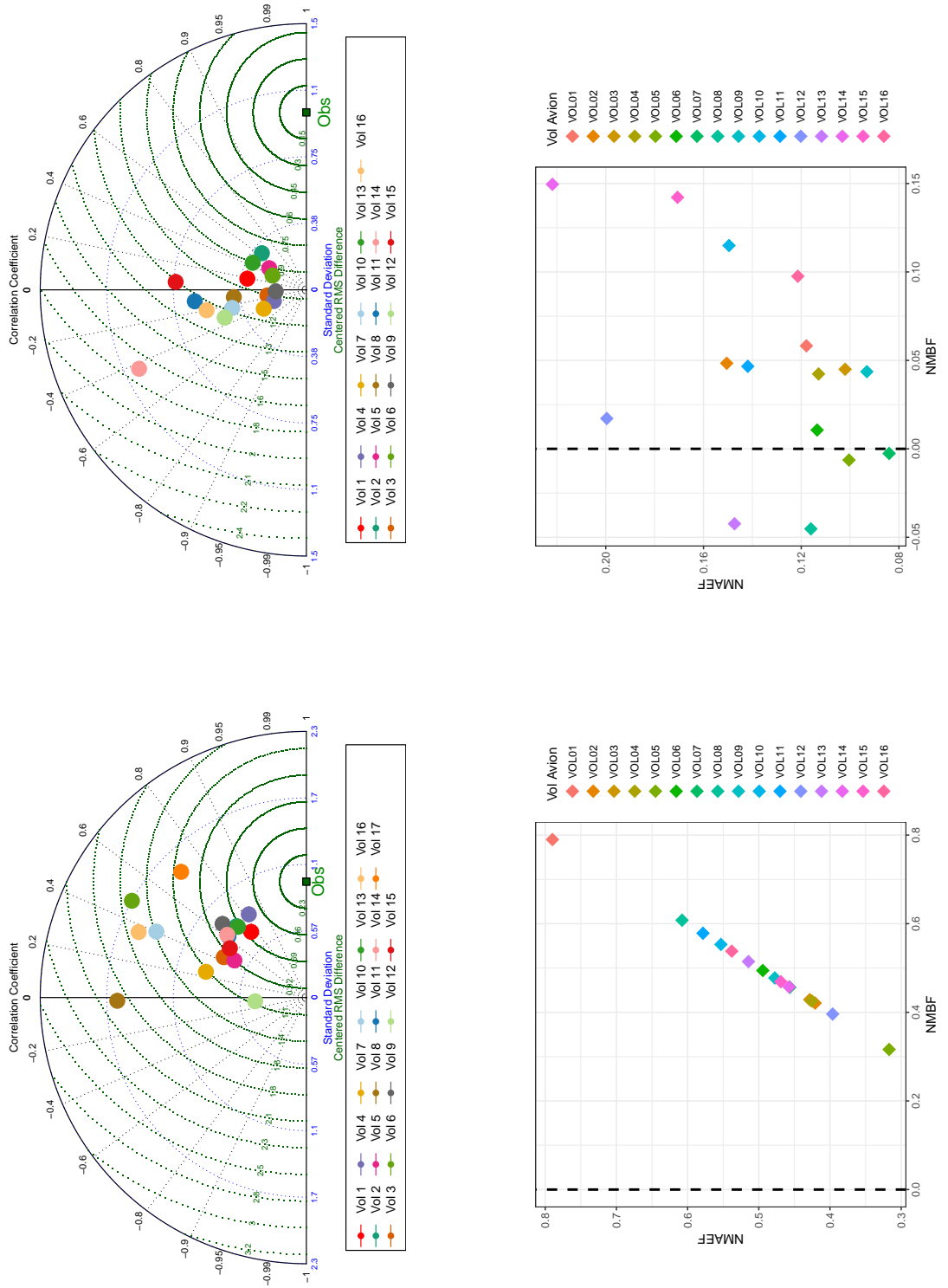


FIGURE 5.7: Similaire à la Figure 5.6, mais pour la campagne de mesures ADRIMED.

à 0.6, avec un biais qui varie de -10% à 20%. Le premier vol de la campagne TRAQA présente des scores incohérents en comparaison aux autres vols, dus probablement à des erreurs liées à l'instrument de mesure.

La Figure 5.7 montre les performances du modèle MOCAGE à simuler l'O₃ et le CO pour chaque vol de la campagne ADRIMED. Le coefficient de corrélation varie pour la plupart des vols de 0.4 à 0.8, excepté pour les vols 7, 8 et 12. En ce qui concerne l'écart type, les simulations peuvent être séparées en deux groupes distincts, un premier groupe où la valeur de l'écart type est proche de celle des observations et un deuxième groupe avec un écart type des simulations supérieur à +70% de celui des observations. Le NMBF varie de 30% à 60% pour la plupart des vols. Concernant le CO, le coefficient de corrélation pour le CO varie de -0.4 à 0.7. Tandis que le biais est positif pour la plupart des vols, sauf pour les vols 5, 7, 8 et 13.

La Figure 5.8 montre les performances du modèle MOCAGE à simuler l'O₃ et le CO pour chaque vol de la campagne SAFMED. Le coefficient de corrélation varie de -0.2 à 0.7, à l'exception des vols 7, 8 et 12. Les écarts types des simulations sont supérieurs à ceux des observations de 10% à 60%. Le biais relatif (NMBF) est positif pour tous les vols et varie de 30% à 60%, sauf pour le vol 1 (NMBF=0.8%). En ce qui concerne le CO, le coefficient de corrélation varie de -0.6 à 0.7. Les écarts types des simulations sont faibles comparés à ceux des observations, le biais relatif (NMBF) varie de -40% à 20%.

La Figure 5.9 montre les performances du modèle MOCAGE à simuler l'O₃ et le CO pour chaque vol de la campagne GLAM. Le coefficient de corrélation varie généralement de -0.2 à 0.95, sauf pour le vol numéro 4 où $R < -0.90$, le biais varie entre 20% et 90%. Concernant le CO, le coefficient de corrélation varie de -0.2 à 0.85. Le biais est positif pour tous les vols et varie de 10% à 50%.

En conclusion, la comparaison des simulations MOCAGE aux observations relevées lors des 4 campagnes de mesures, montre que le modèle a tendance à surestimer l'O₃ et le CO en général, avec d'une part une meilleure corrélation et un biais élevé pour l'O₃ et d'autre part une faible corrélation et un faible biais pour le CO. Cependant, les performances du modèle changent considérablement d'un vol à l'autre. Devant ce constat, resurgit une

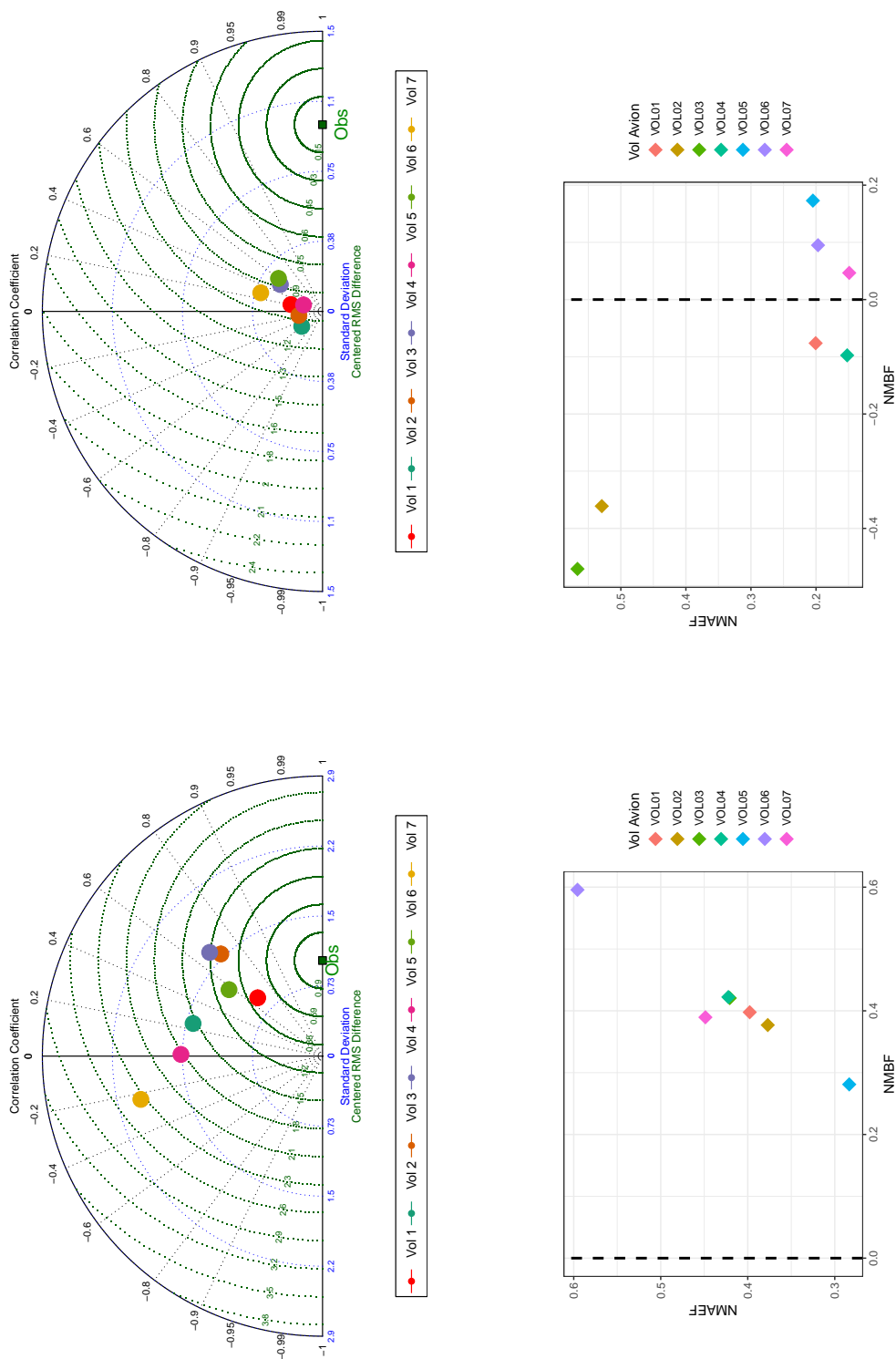


FIGURE 5.8: Similaire à la Figure 5.6, mais pour la campagne de mesures SAFMED.

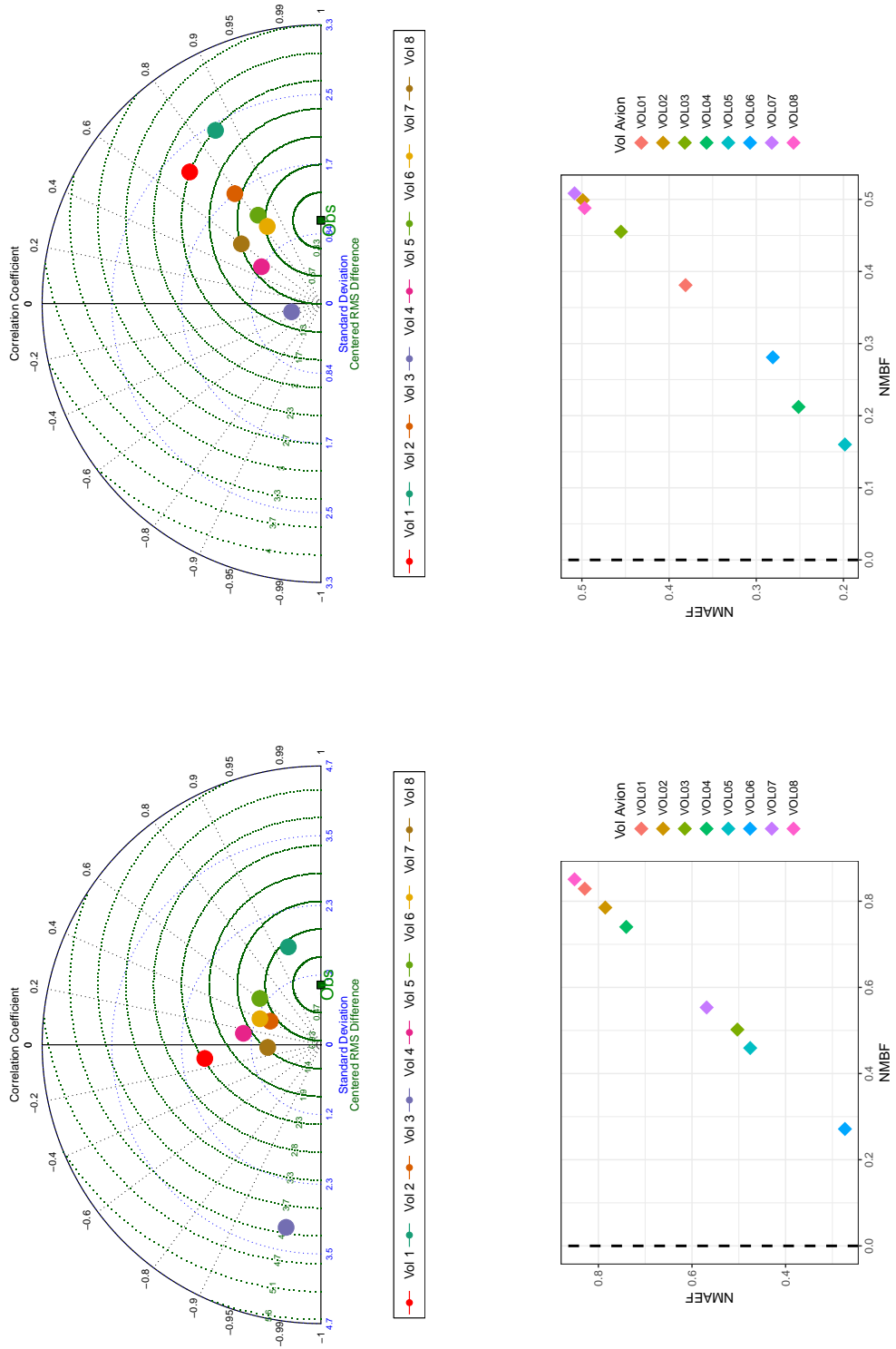


FIGURE 5.9: Similaire à la Figure 5.6, mais pour la campagne de mesures GLAM.

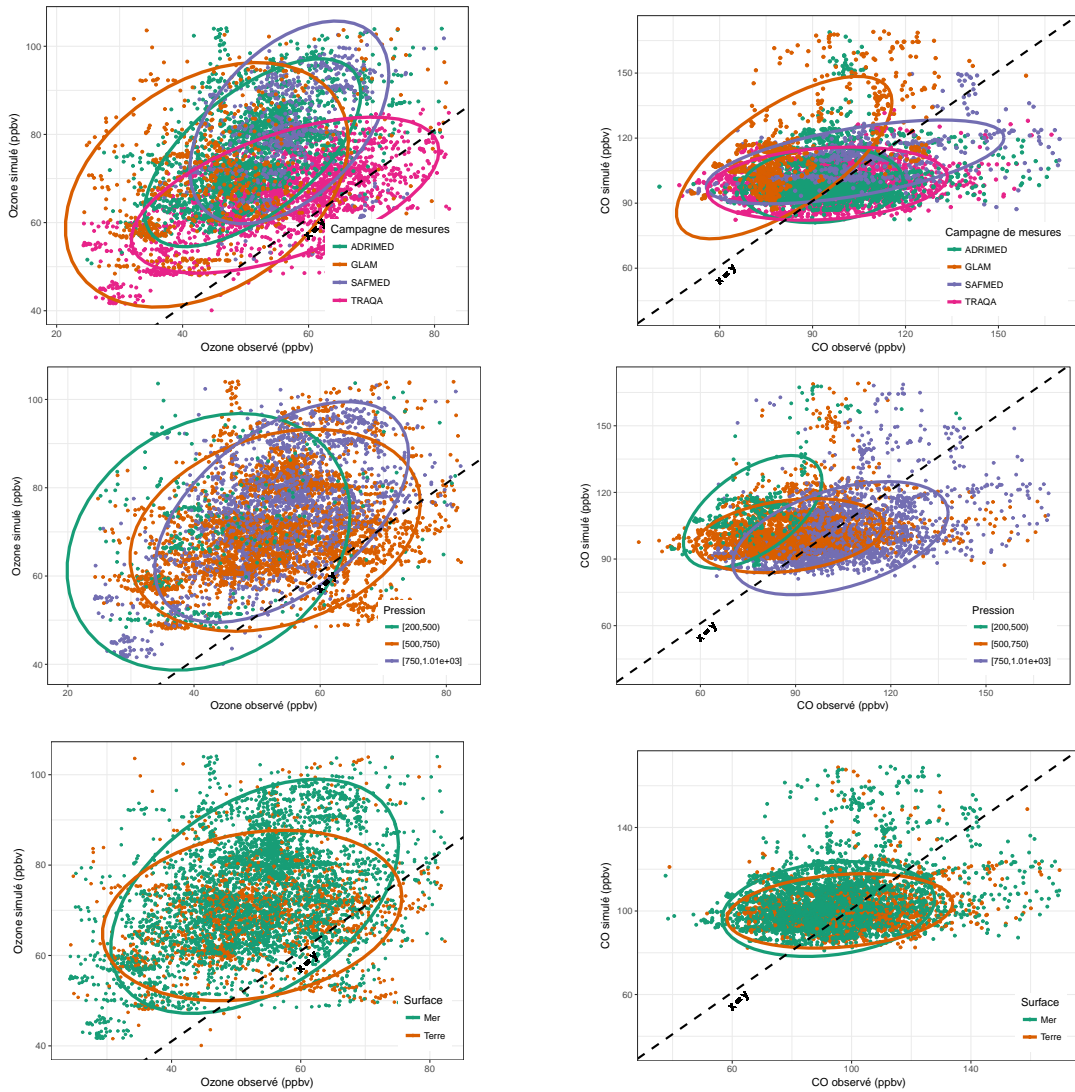


FIGURE 5.10: Nuages de points entre les mesures aéroportées lors des 4 campagnes (TRAQA, ADRMED, SAFMED et GLAM) et les simulations MOCAGE pour l’ozone (à gauche) et le CO (à droite) en ppbv, exprimées en fonction de : la campagne de mesures (en haut) l’altitude (au milieu) et la surface terre/mer (en bas). La ligne de référence diagonale est également affichée. Chaque ellipse représente l’estimation elliptique d’un nuage de point selon Fox and Weisberg (2011).

autre question : "quels sont les autres paramètres qui entrent en jeu?" Sachant que les vols de la même campagne de mesures n'ont pas été effectués dans les mêmes conditions comme la localisation géographique et l'altitude du vol. Pour identifier cette différence de performances entre vols simulés par le modèle, la Figure 5.10 montre le nuage de points entre les observations et les simulations en fonction de la campagne de mesures, de l'altitude et de la surface terre/mer. Selon l'altitude, la surestimation du modèle de l'O₃ observé est moins importante dans la moyenne troposphère (750-500 hPa), qu'en basse altitude (1000-750 hPa) et haute troposphère (500-250 hPa), sachant que les hautes altitudes (<500 hPa) ne sont représentées que par la campagne GLAM. Contrairement à O₃, le CO simulé par le modèle présente un biais qui augmente avec l'altitude. Nous constatons que le modèle MOCAGE surestime l'O₃ plus sur la mer que sur la terre. Ce constat a été rapporté par plusieurs études (Ganzeveld et al., 2009; Coleman et al., 2010), qui suggèrent que les modèles sont déficients en terme de dépôt sec d'espèces gazeuses sur les océans. Cette sous-estimation pourrait donc conduire à une surproduction de O₃ et par conséquent à sa surestimation. Selon la campagne de mesures, nous remarquons que la surestimation est plus importante pour les campagnes ADRIMED, SAFMED et GLAM que pour TRAQA, aussi bien pour l'O₃ que pour le CO. Ceci peut être expliqué par le fait que la campagne TRAQA a eu lieu en grande partie sur terre et à basses et moyennes altitudes, contrairement à la campagne GLAM, qui a été effectuée principalement sur la mer et à des altitudes plus élevées.

En conclusion, la comparaison des simulations MOCAGE aux observations relevées lors des 4 campagnes de mesures, montre que le modèle a tendance à surestimer l'O₃ et le CO, avec d'une part une meilleure corrélation et un biais élevé pour l'O₃ et d'autre part une faible corrélation et un faible biais pour le CO. Nous avons constaté que les performances du modèle varient considérablement d'un vol à l'autre et que la surestimation du modèle à l'O₃ observé est moins importante dans la moyenne troposphère (750 - 500 hPa), qu'en basse altitude (1000-750 hPa) et haute troposphère (500-250 hPa), tandis que pour le CO, le biais du modèle augmente avec l'altitude. Nous avons aussi constaté que le modèle MOCAGE surestime l'O₃ plus sur la mer que sur la terre. Ceci est dû probablement à

la déficience des modèles en terme de dépôt sec de l'O₃ sur la mer (Ganzeveld et al., 2009; Coleman et al., 2010). Il faut noter que le coefficient de corrélation pour le CO est généralement plus élevé pour la campagne GLAM que pour les autres campagnes de mesures. La campagne GLAM a bénéficié d'une autre instrumentation aéroportée que lors des campagnes TRAQA, ADRIMED et SAFMED, et avec un domaine de mesures plus important qui traversait le Bassin Méditerranéen d'ouest en est.

5.2 Périodes d'Observations Intensives dans le cadre des campagnes TRAQA et GLAM

5.2.1 Pollution lors d'épisodes de Mistral pendant la campagne TRAQA

La campagne de mesures aéroportées TRAQA a eu lieu durant l'été 2012. Elle a été la première campagne de mesures dans le cadre du projet ChArMEx (voir chapitre II). Dans cette section, nous étudions 3 des 7 Périodes d'Observations Intensives (POI) réalisées lors de cette campagne avec l'ATR-42 de SAFIRE. Ces 3 POI ont été déclenchées suite à 3 situations météorologiques différentes (Mistral relativement fort, Mistral modéré établi, et un Mistral faible commençant). Dans chacune des 3 POI, des maxima d'ozone ou de CO ont été observés à différentes altitudes. L'objectif de cette étude est donc de caractériser le transport des masses d'air riches en O₃ pendant ces POI et aussi d'identifier les régions-sources responsables de ces épisodes de pollution. Pour ce faire, nous exploitons les différentes mesures effectuées lors de cette campagne ainsi que les simulations du modèle MOCAGE et des rétro-trajectoires issues du modèle lagrangien HYSPLIT décrit dans le chapitre II. Dans cette étude, nous avons étudié le vol le plus intéressant de chaque POI, sachant qu'il y a eu entre 2 à 3 vols lors de chacune des POI. Le choix de chaque vol a été fait en tenant compte des maxima d'ozone mesurés.

5.2.1.1 Mistral Fort

La situation météorologique du 26 juin 2012 a été caractérisée par un Mistral relativement fort qui a dispersé la pollution à l'intérieur du Bassin Méditerranéen, transformant ainsi la distribution géographique de l'ozone en deux zones de pollution distinctes qui sont d'une part le Nord-Est délimité par la ville de Marseille, le Golfe de Gênes et la Corse, et d'autre par le sud-ouest du Bassin Méditerranéen (Fig. 5.11). Ces zones sont marquées par de fortes concentrations d'ozone et de faibles vents à 500 m d'altitude. Deux vols ont eu lieu durant cette POI. Notre intérêt s'est porté sur le 2^{ème} vol, qui a eu lieu entre 10:00

TU et 14:00 TU, au départ de la Corse et à destination de Toulouse (Fig. 5.11).

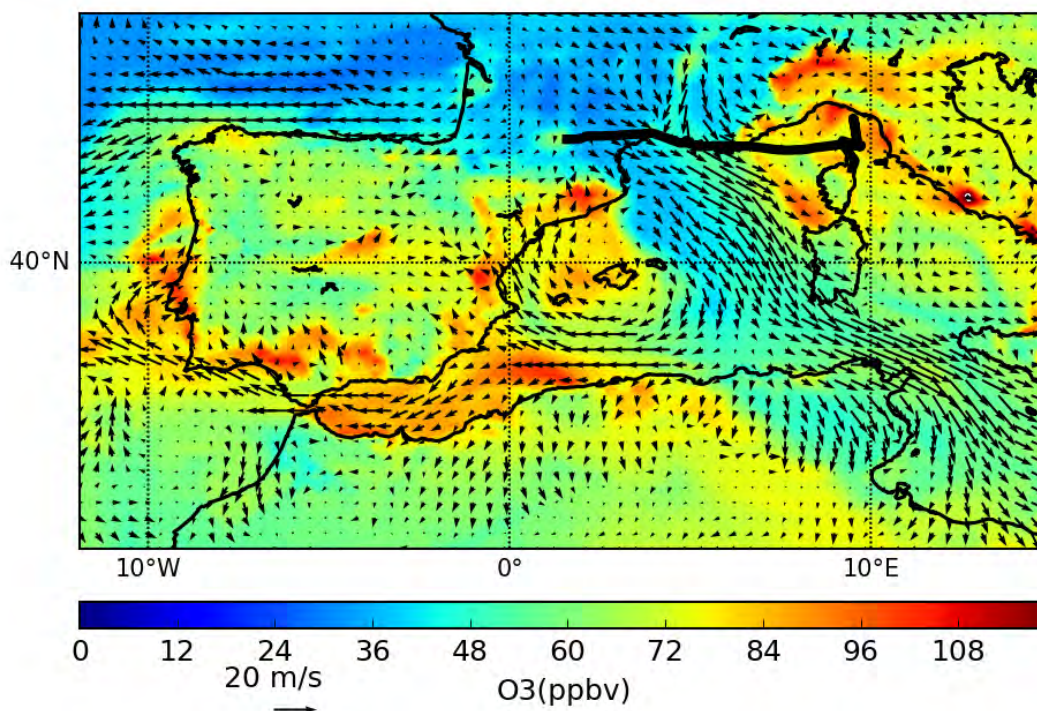


FIGURE 5.11: Champs de concentrations d'ozone (ppbv) et de vent horizontal (représenté par les flèches) simulés par le modèle MOCAGE pour la journée du 26 juin 2012 à 11:00 TU, le trait en couleur noir représente la trajectoire de l'avion.

La Figure 5.12 présente les mesures in situ de l' O_3 , de CO et d'humidité relative, ainsi que les simulations MOCAGE pour l' O_3 et le CO le long de la trajectoire de l'ATR-42. Ce vol a été effectué à 500 m, 1 et 3 km d'altitude. À basse altitude (entre 500 m et 1 km), les concentrations d' O_3 et de CO mesurées sont moyennes et stables : elles varient respectivement aux alentours de 50 et 100 ppbv respectivement, tandis que pour une altitude de 3 km, le CO mesuré reste stable à 50 ppbv et l' O_3 à 35 ppbv. Néanmoins, deux maxima intéressants d' O_3 ont été mesurés au-dessus de la mer dépassant 60 ppbv. Ces deux maxima coïncident avec une diminution brutale de l'humidité relative, qui atteint ensuite des valeurs quasi-nulles. Ceci semble indiquer une subsidence des masses d'air riches en ozone puisqu'il s'agit d'air sec qui provient des couches plus hautes. Il faut aussi noter que les concentrations du CO restent stables pour les mesures comme pour les simulations. Le

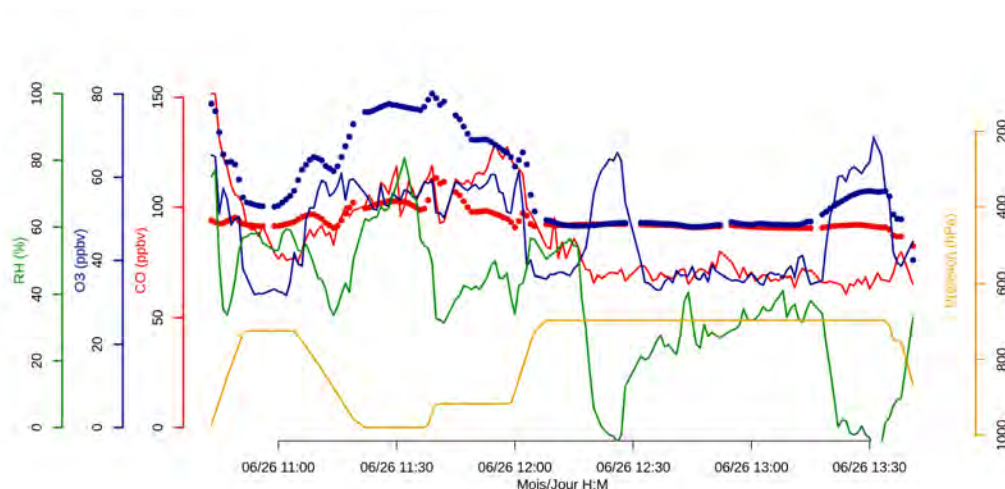


FIGURE 5.12: Séries chronologiques des différents composés mesurés et simulés au cours du vol du 26 juin 2012, entre 10:00 et 14:00 TU au départ de la Corse et à destination de Toulouse : l'ozone (bleu), le monoxyde de carbone (rouge) en ppbv, l'humidité relative (vert) en % et la pression atmosphérique (jaune) en hPa. La ligne continue représente les mesures et les points représentent les simulations coïncidents.

modèle MOCAGE reproduit correctement le deuxième maximum d'ozone et simule bien l'évolution du CO et de l'ozone ainsi que leurs variabilités spatiotemporelles avec une légère surestimation du CO à haute altitude et une surestimation systématique de l'ozone. Cette surestimation a été déjà discutée lors de l'évaluation du modèle (section 5.1.2). Il ressort de cette première analyse des séries temporelles que les deux maxima d'ozone mesurés sont dus à une subsidence des masses d'air polluées. Pour une analyse plus fine, nous visualisons les champs de l'ozone, du CO, de la vapeur d'eau et des vents simulés par le modèle MOCAGE à plusieurs altitudes afin d'établir les processus qui entrent en jeu.

La Figure 5.13 présente les champs de concentrations d'ozone et du vent horizontal simulés par le modèle MOCAGE à 3 et 8.5 km d'altitude, le 26 juin à 13 :00 TU. On observe des concentrations d'ozone qui dépassent 100 ppbv à haute altitude (8.5 km) avec des signatures d'ozone qui ressemblent à des filaments d'ozone stratosphérique au-dessus du nord de l'Espagne et du milieu du Bassin Méditerranéen. Les mêmes signatures sont

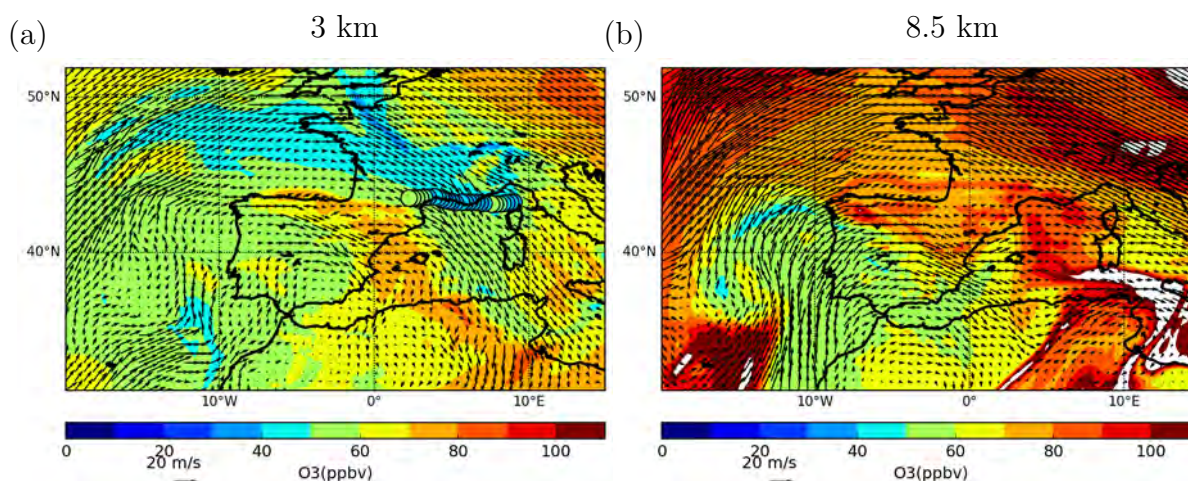


FIGURE 5.13: Champs de concentrations d'ozone (ppbv) et de vent horizontal (représenté par les flèches) simulés par le modèle MOCAGE à (a) 3 km et (b) 8.5 km pour la journée du 26 juin 2012 à 13 :00 TU. Les points colorés sur la figure (a) représentent les concentrations du vol le long de la trajectoire de l'avion à 3 km d'altitude.

observées à 3 km d'altitude avec moins de teneur en ozone et des vents plus faibles. La Figure 5.13.a montre les deux maxima d'ozone observés, le premier maximum apparaît au-dessus du Golfe de Gênes, qui cependant n'a pas été capturé par le modèle, dû probablement à un décalage dans les champs de concentrations du modèle MOCAGE. Cependant, le deuxième maximum peut correspondre à un panache de pollution couvrant le nord de l'Espagne et l'Est de l'Océan Atlantique, ce panache a été bien modélisé et ainsi capturé par le modèle (Fig.5.13.a). On observe aussi un panache appauvri en ozone issu probablement de la couche limite marine sur l'Atlantique Nord. Ce panache a été bien reproduit par le modèle MOCAGE.

Pour essayer de mieux comprendre l'origine des deux maxima de l'O₃ observés, nous présentons la Figure 5.14 des champs de concentrations de l'O₃, de CO et de H₂O, ainsi que le vent horizontal simulés par le modèle MOCAGE pour plusieurs altitudes allant de 500 m à 8.5 km. On observe que dans la couche limite (ici entre 500 m et 1 km d'altitude), de faibles quantités d'ozone et de CO sont dispersées sur le Bassin Méditerranéen par le Mistral, et les concentrations de H₂O sont relativement élevées sur toute la France. À partir de 1.6 km d'altitude, on observe des masses d'air pauvres en vapeur d'eau en provenance

de l'Océan Atlantique se mélanger avec le Mistral. Ces masses d'air atlantiques apportent des concentrations d'ozone et de CO relativement élevées. Avec l'altitude, ce phénomène s'accroît avec plus d'ozone et de CO et moins de H₂O. Les fortes concentrations de CO dans la haute troposphère sont probablement dues au transport à longue distance qui entraîne des panaches de CO au-dessus du Bassin Méditerranéen en été. Le transport du CO de la haute troposphère vers la basse troposphère peut expliquer en partie le CO constant mesuré et simulé le long de la trajectoire du vol à 3 km d'altitude. Les fortes concentrations de l'O₃ dans la haute troposphère (8.5 km) sont probablement dues à l'apport d'O₃ depuis la stratosphère. Afin d'évaluer l'origine des maxima d'ozone mesurés au cours de cet épisode de pollution, nous avons utilisé le modèle HYSPLIT pour calculer des rétro-trajectoires à 480-heures le long de la trajectoire du vol TRAQA. La Figure 5.15 montre les rétro-trajectoires qui correspondent aux deux maxima d'ozone prélevés à 3 km d'altitude. On constate que les masses d'air qui coïncident avec le maximum de concentration d'ozone prélevé entre 12:15 et 12:30 TU (Fig.5.15.a,c) provenaient de l'Afrique de l'Ouest, entre 1 et 3 km d'altitude, tandis que le deuxième maximum prélevé entre 13:15 et 13:45 TU (Fig.5.15.b,d) correspond à des masses d'air qui peuvent être divisées en trois chemins de transport : un premier chemin provenant des territoires canadiens entre 6 et 9 km d'altitude, un deuxième chemin en provenance des États-Unis de 1 à 3 km d'altitude et un troisième chemin en provenance de l'Afrique de l'Ouest de 3 à 4 km. Ces trois chemins convergent vers un anticyclone situé au-dessus de l'Océan Atlantique qui transporte ensuite les masses d'air vers le Bassin Méditerranéen via le Mistral vers 3 km d'altitude.

En conclusion, nous avons étudié la situation météorologique du 26 juin 2012 qui a été caractérisée par un Mistral relativement fort. Lors de cette POI, deux pics d'O₃ ont été mesurés à 3 km d'altitude au-dessus de la mer dépassant 60 ppbv. Ces deux pics ont été associés à une diminution de l'humidité relative de 40% à 0%. Un des pics (le deuxième maximum) a été correctement simulé par le modèle MOCAGE. Nous avons pu montrer grâce au modèle MOCAGE que des masses d'air riches en ozone et pauvres en vapeur d'eau en provenance des couches supérieures de l'Océan Atlantique s'étaient mélangées

avec le Mistral fort. Nous avons pu montrer grâce au modèle HYSPLIT que les masses d'air qui coïncident avec les maxima de concentration d'O₃ provenaient de l'Afrique de l'Ouest (entre 1 et 4 km d'altitude), des territoires canadiens (entre 6 et 9 km d'altitude) et des États-Unis (entre 1 et 3 km d'altitude). Ces chemins convergent vers un anticyclone au-dessus de l'Océan Atlantique qui transporte ensuite les masses d'air vers le Bassin Méditerranéen à 3 km d'altitude.

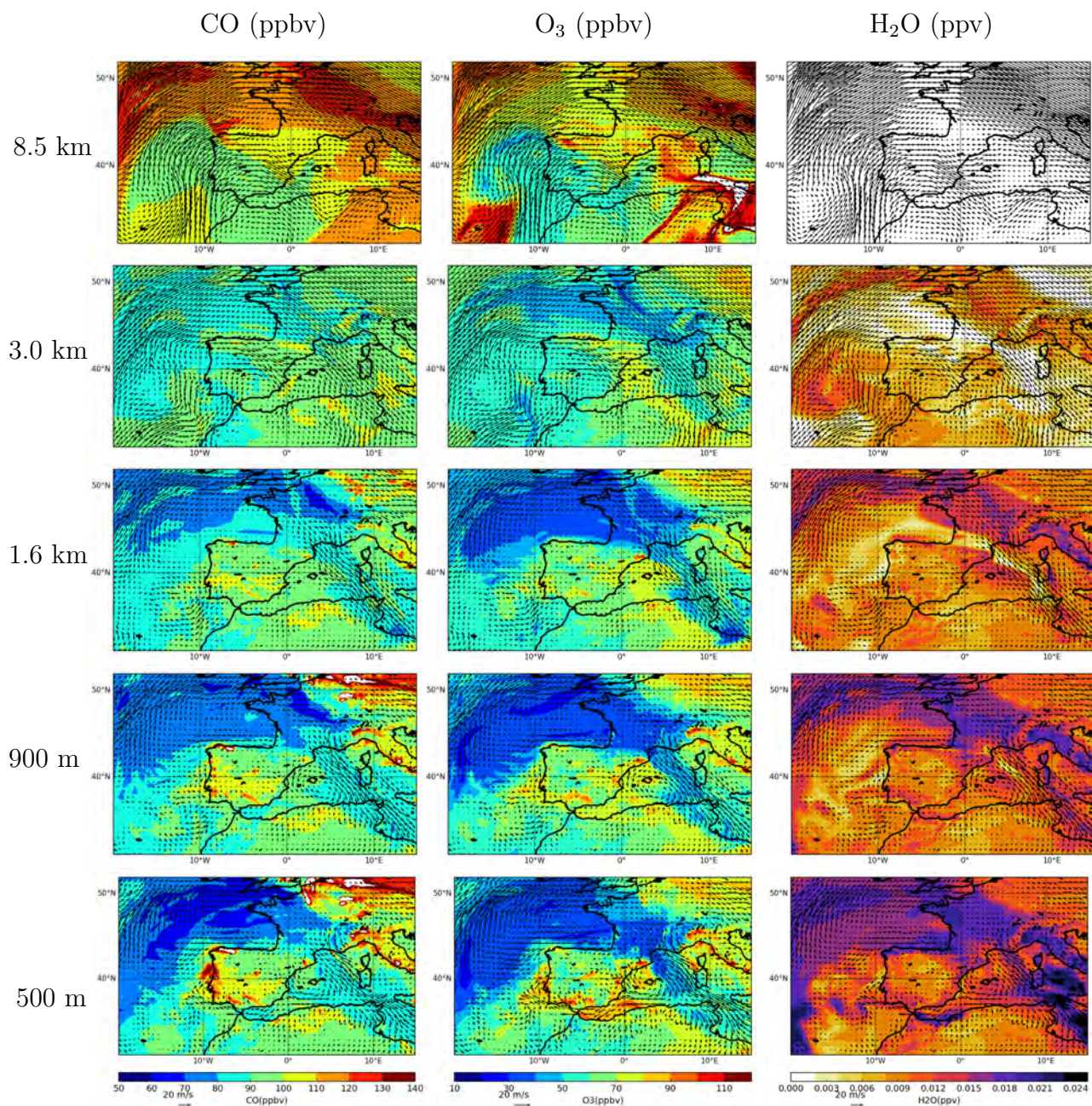


FIGURE 5.14: Champs de concentrations de CO (à gauche) d'O₃ (au centre) en ppbv, H₂O (à droite) et du vent horizontal (représenté par les flèches) simulés par le modèle MOCAGE à différentes altitudes de haut en bas : 8.5, 3, 1.6 km, 900 et 500 m pour la journée du 26 juin 2012 à 13 :00 TU.

5.2.1.2 Mistral modéré établi

La situation météorologique du 27 juin 2012 a été caractérisée par un Mistral établi avec un vent modéré. Deux vols d'avion ont eu lieu durant cette POI. Notre étude est focalisée sur les mesures issues du 2^{ème} vol qui a eu lieu entre 09:30 TU et 13:30 TU. Contrairement à la situation du 26 juin, les vents sont plus faibles et l'effet de Mistral est moins marqué, avec des concentrations d'O₃ et de CO plus élevées (Fig. 5.16). Ainsi, la trajectoire du vol parcourt une zone où les vents stagnent sans effet de dispersion par le Mistral. De fortes concentrations d'O₃ et de CO sont observées le long de la trajectoire du vol (Fig. 5.16). À basse altitude (500 m) la pollution a été transportée depuis les villes côtières fortement polluées comme la plaine du Pô et le Golfe de Gènes (Fig. 5.16.a,b). À plus haute altitude (4 km) les concentrations d'ozone et de CO mesurées sont relativement faibles (Fig. 5.16.c,d), avec un pic d'ozone bien reproduit par le modèle et provenant d'un panache d'ozone traversant le domaine de l'ouest vers le sud-est.

La Figure 5.17 présente les mesures in situ d'ozone, de CO et d'humidité relative, ainsi que les simulations MOCAGE pour l'O₃ et le CO le long de la trajectoire de l'ATR-42. Ce vol a été effectué près de la surface et en moyenne troposphère (≈ 4 km). Des concentrations d'O₃ et de CO relativement élevées (vers 11:00 TU et 12:00 TU) sur mer et près de la surface atteignent respectivement 80 et 140 ppbv. Ces deux maxima d'O₃ et de CO coïncident, avec une augmentation de l'humidité relative, ce qui correspond à un transport en provenance des sources polluées (Fig. 5.16.a,b) comme les pôles urbains denses (Marseille, Toulon, Nice, Gènes) et la zone industrielle de Fos-Berre. Un 3^{ème} maximum intéressant d'ozone est relevé vers 13:00 TU à 600 hPa (≈ 4 km) coïncidant avec une importante diminution de l'humidité relative atteignant 5%, montrant ainsi de l'air sec qui provient des hautes couches de l'atmosphère comme pour le cas du 26 juin. Quant au modèle MOCAGE, il reproduit relativement bien les maxima relevés pour l'O₃ comme pour le CO, avec en général, une légère surestimation d'ozone et respectivement une surestimation (sous-estimation) de CO en hautes (basses) couches. La Figure 5.18 présente les champs de concentrations d'O₃, de CO et de H₂O, ainsi que le vent horizontal simulés par le modèle MOCAGE pour différentes altitudes allant de 500 m à 8.5 km.

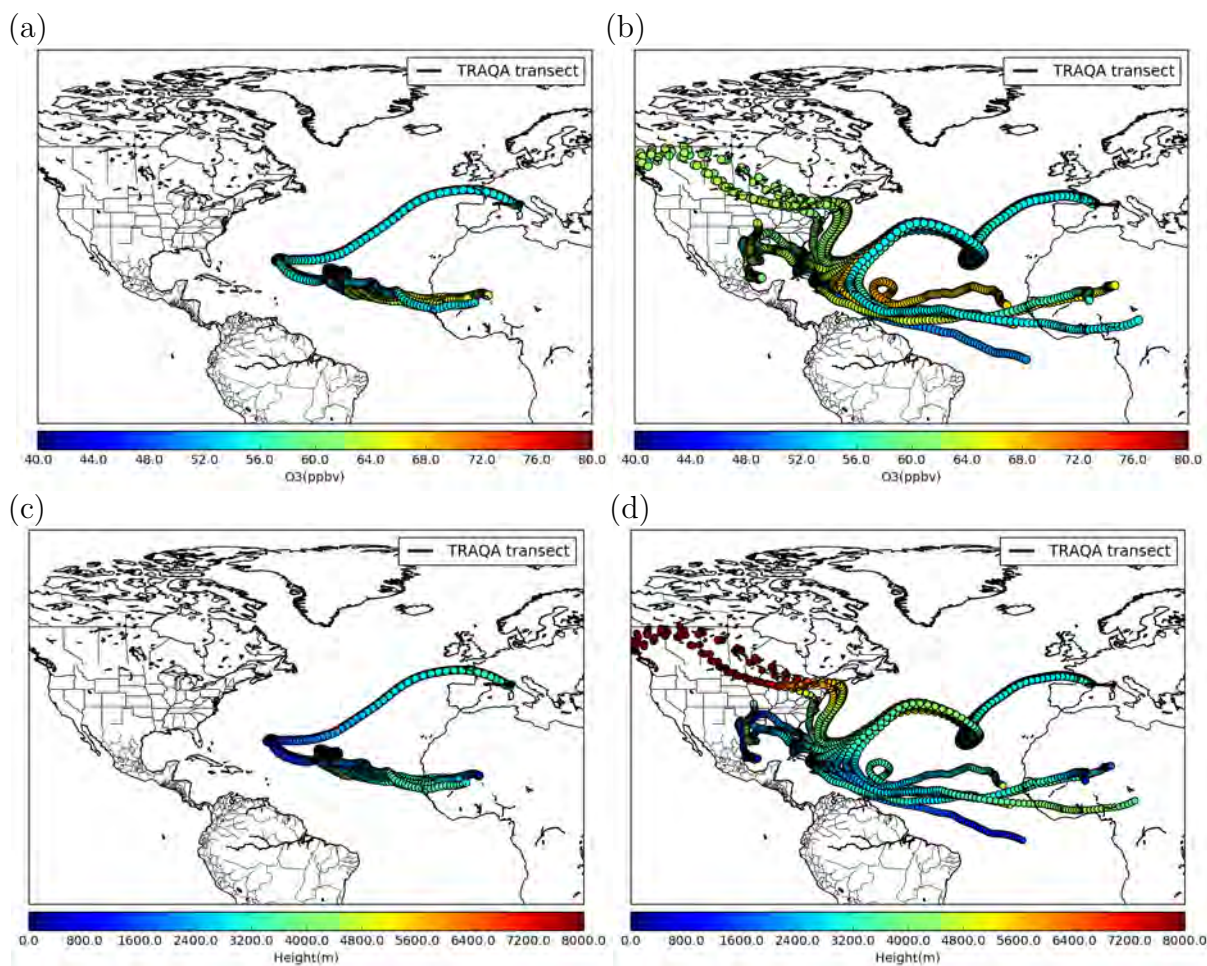


FIGURE 5.15: Rétro-trajectoires calculées à partir du modèle HYSPLIT coïncidant avec les deux maxima d'ozone prélevés à 3 km d'altitude le 26 juin 2012 (a, c) entre 12:15 et 12:30 TU et (b, d) entre 13 :15 et 13 :45 TU. Chaque rétro-trajectoire est calculée à 20 jours avec un pas de temps de 6 heures (a ,b) en fonction des concentrations d'ozone (ppbv) mesurées le long de la trajectoire de l'avion et (c, d) en fonction de l'altitude (m) de la rétro-trajectoire.

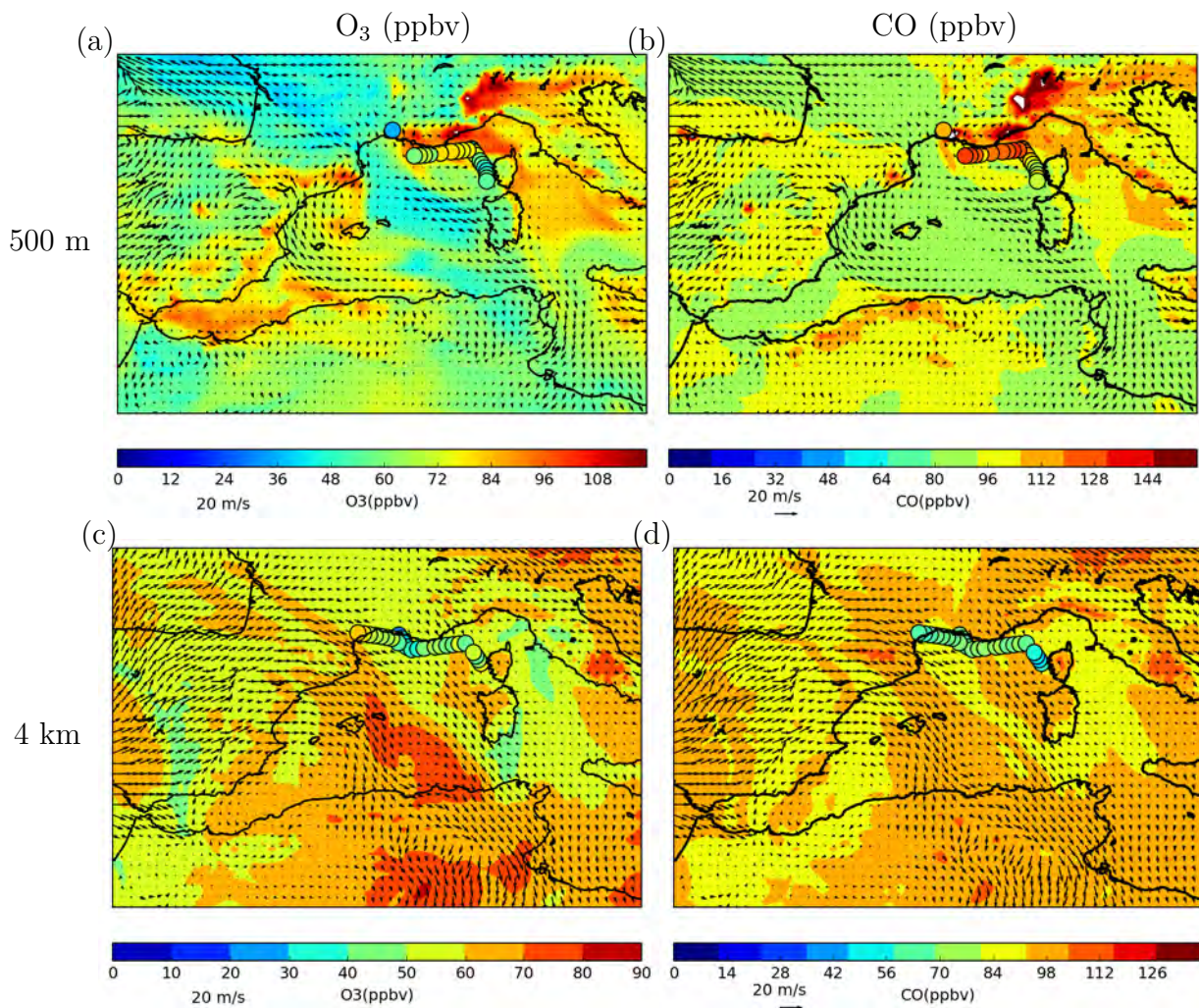


FIGURE 5.16: Champs de concentrations d'ozone en ppbv (a, c), de CO en ppbv (b, d), et de vent horizontal (représenté par les flèches) simulés par le modèle MOCAGE à 500 m (a, b) et 4 km d'altitude (b, c) pour la journée du 27 juin 2012 à 12 :00 TU. Les points colorés représentent les concentrations mesurées pour chaque espèce chimique le long de la trajectoire de l'avion à la même altitude que celle des champs de concentrations.

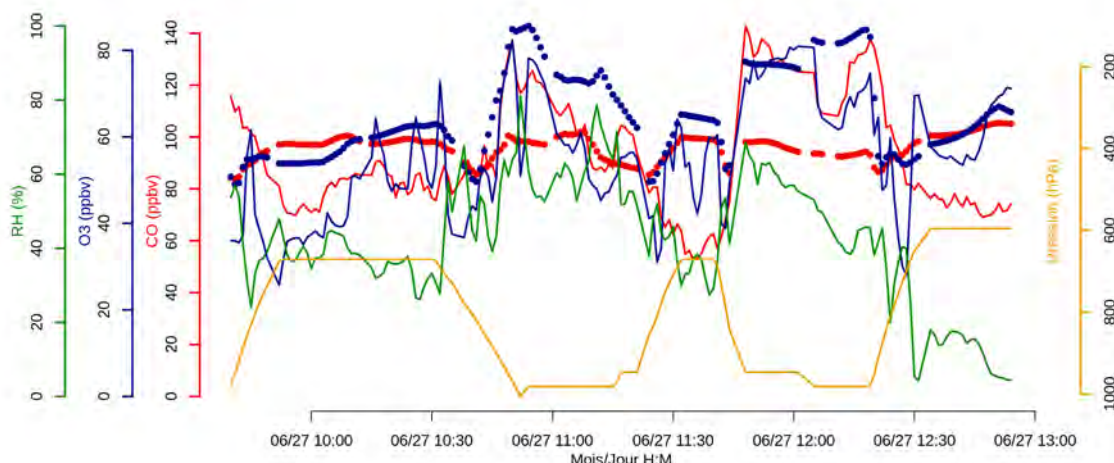


FIGURE 5.17: *Similaire à la Figure 5.17, mais pour le vol du 27 juin 2012, entre 09 :00 et 13 :00 TU.*

Comme pour le cas du 26 juin, on remarque que l'ozone et le CO augmentent sensiblement à partir de 2 km coïncidant ainsi avec des masses d'air pauvres en vapeur d'eau et riches en O_3 et CO provenant cette fois de l'est du domaine. Avec l'altitude, ce phénomène s'accroît avec plus d' O_3 et de CO et moins de vapeur d'eau. Les signatures d'ozone à 4 et 8.5 km sont semblables, avec des concentrations plus élevées à l'est et à l'ouest du domaine, associées à une faible teneur en vapeur d'eau. La Figure 5.19 montre les rétro-trajectoires à 480-heures qui correspondent aux maxima d' O_3 prélevés entre 12:30 TU et 13:00 TU le long de la trajectoire du vol. On constate que les masses d'air qui coïncident avec ces maxima proviennent de l'Afrique de l'Ouest entre 8 et 10 km, cela confirme les résultats que nous avons obtenus avec les mesures avion et le modèle MOCAGE qui suggèrent que l' O_3 a été transporté depuis la haute troposphère.

En conclusion, nous avons étudié la situation météorologique du 27 juin 2012 qui a été caractérisée par un Mistral établi avec un vent modéré. De fortes concentrations d' O_3 et de CO ont été observées à basse altitude (500 m). Nous avons montré que cette pollution a été transportée depuis les villes côtières proches fortement polluées comme Marseille et Gênes. À plus haute altitude (4 km) un pic d' O_3 associé à une diminution de l'humidité

relative de 15 à 5% a été observé. Nous avons pu constater grâce au modèle MOCAGE que ce pic provenait d'un panache d'O₃ traversant le domaine de l'ouest vers le sud-est. Nous avons pu montrer en utilisant le modèle HYSPLIT que les masses d'air qui coïncident avec ce maximum de concentration d'O₃ provenaient de l'Afrique de l'Ouest entre 8 et 10 km ce qui met en évidence une subsidence des masses d'air riches en ozone depuis la haute troposphère, voire la stratosphère.

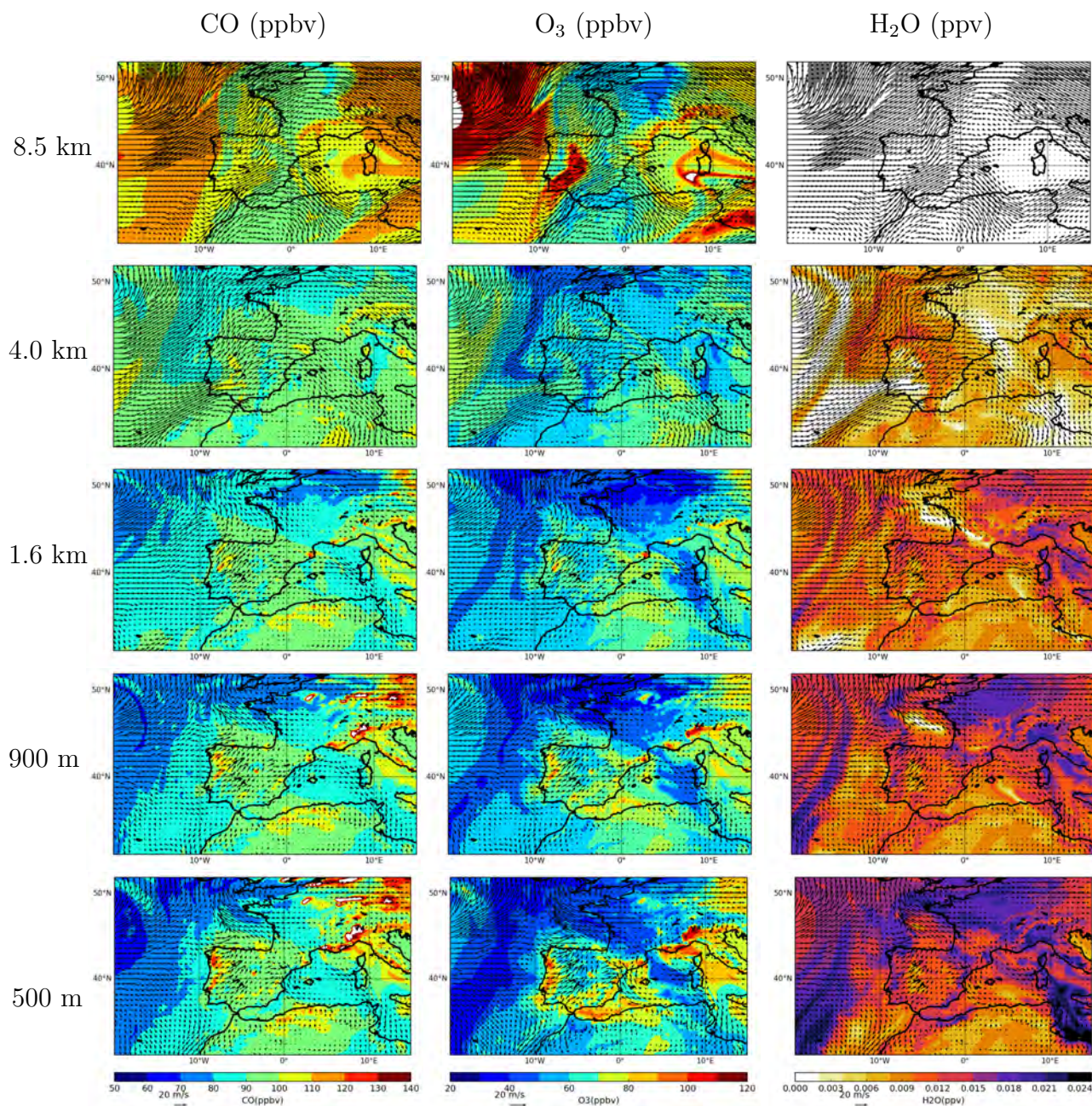


FIGURE 5.18: Champs de concentrations de CO (à gauche), d'ozone (au centre) en ppbv, H₂O (à droite) en ppmv et du vent horizontal (représenté par les flèches) simulés par le modèle MOCAGE à différentes altitudes de haut en bas : 8.5, 4, 1.6 km, 900 et 500 m pour la journée du 27 juin 2012 à 13 :00 TU.

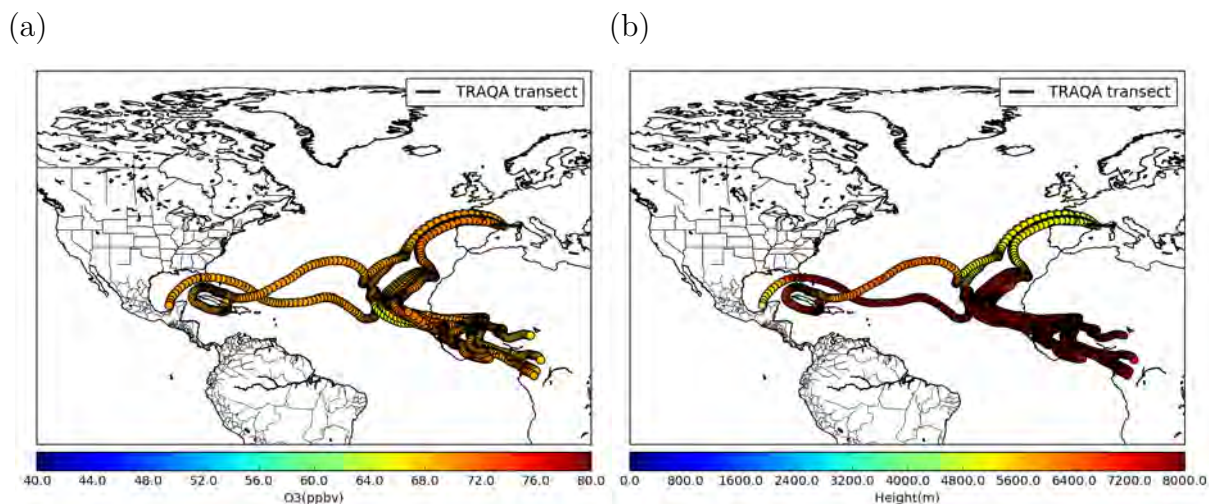


FIGURE 5.19: Rétro-trajectoires calculées à partir du modèle HYSPLIT coïncidant avec les deux maxima d'ozone prélevés à 3 km d'altitude le 27 juin 2012 entre 12 :30 et 13 :00 TU. Chaque rétro-trajectoire est calculée à 20 jours avec un pas de temps de 6 heures (a) en fonction des concentrations d'ozone (ppbv) mesurées le long de la trajectoire de l'avion et (b) en fonction de l'altitude (m) de la rétro-trajectoire.

5.2.1.3 Mistral faible commençant

La situation météorologique du 06 juillet 2012 a été caractérisée par un Mistral faible commençant avec un vent modéré. Le but de cette POI était d'étudier la pollution dans la région avant que le Mistral ne dilue complètement la pollution sur le Bassin Méditerranéen. Cette POI comporte 3 vols de l'avion de recherche ATR-42. On s'intéresse au premier vol qui a eu lieu le matin entre 08:00 TU et 12:00 TU. Le Mistral et la Tramontane associés dispersent les masses d'air, d'une part, à l'est vers le Golfe de Gênes et d'autre part, à l'ouest vers la région de Barcelone, suivant les reliefs. De fortes concentrations d'O₃ et de CO sont observées le long de la trajectoire du vol (Fig. 5.20a,b). À basse altitude (500 m) le modèle simule des concentrations d'ozone (>80 ppbv) et de CO (>140 ppbv) relativement élevées au-dessus des villes côtières comme Marseille et Gênes (Fig. 5.20.a,b), cela indique que la pollution mesurée a été transportée depuis ces régions. À haute altitude (4 km), les concentrations d'ozone et de CO simulées sont relativement élevées (Fig. 5.20.c,d) et proviennent de l'est du domaine.

La Figure 5.21 présente les mesures in situ d'O₃, de CO et de l'humidité relative, ainsi que les simulations MOCAGE pour l'O₃ et le CO le long de la trajectoire de l'ATR-42. Ce vol a été effectué près de la surface et dans la moyenne troposphère (4 km). Des concentrations de CO atteignent un maximum de 180 ppbv (entre 09:00 TU et 10:00 TU) sur mer et près de la surface associé à des concentrations d'ozone relativement élevées (60 ppbv). Ce maximum de CO coïncide avec une augmentation de l'humidité relative. Deux autres maxima intéressants d'ozone sont relevés entre 11:15 TU et 11:45 TU à 600 hPa (\approx 4 km) coïncidant avec une diminution importante de l'humidité relative atteignant des valeurs nulles, montrant ainsi de l'air sec qui provient des hautes couches de l'atmosphère comme pour les cas du 26 et 27 juin. Le modèle MOCAGE surestime légèrement les valeurs de l'O₃ sans pour autant mettre en évidence les deux maxima observés. La Figure 5.22 présente les champs de concentrations d'O₃, de CO et de H₂O, ainsi que le vent horizontal simulés par le modèle MOCAGE pour plusieurs altitudes allant de 500 m à 8.5 km. Comme pour les cas du 26 et 27 juin, les champs de concentrations d'O₃ et de CO présentent les mêmes signatures sur toutes les altitudes de 500 m à 8.5 km. L'ozone et le CO augmentent à partir de 1 km et coïncident avec des masses d'air pauvres en vapeur d'eau qu'on trouve à basse altitude entre l'Espagne et le Maroc. Ces masses d'air proviennent de l'Océan Atlantique à partir de 2 km d'altitude. Le phénomène s'accroît avec l'altitude, les maxima d'ozone mesurés à 4 km proviennent d'une subsidence des masses d'air riches en ozone, comme pour les 2 cas précédents. La Figure 5.23 montre les rétro-trajectoires à 480-heures qui correspondent aux deux maxima d'ozone prélevés à 4 km d'altitude le long de la trajectoire du vol. On constate que les masses d'air qui coïncident avec les deux maxima de concentration d'ozone prélevés entre 11:15 et 11:45 TU provenaient du Canada entre 5 et 7 km, ces masses d'air convergent vers une dépression à l'ouest de l'Océan Atlantique, et sont par la suite injectées dans le Bassin Méditerranéen via le nord de l'Espagne.

En conclusion, nous avons étudié la situation météorologique du 06 juillet 2012 qui a été caractérisée par un Mistral faible commençant avec un vent modéré. Nous avons constaté un pic de CO dépassant 180 ppbv sur mer et près de la surface associé à une augmentation

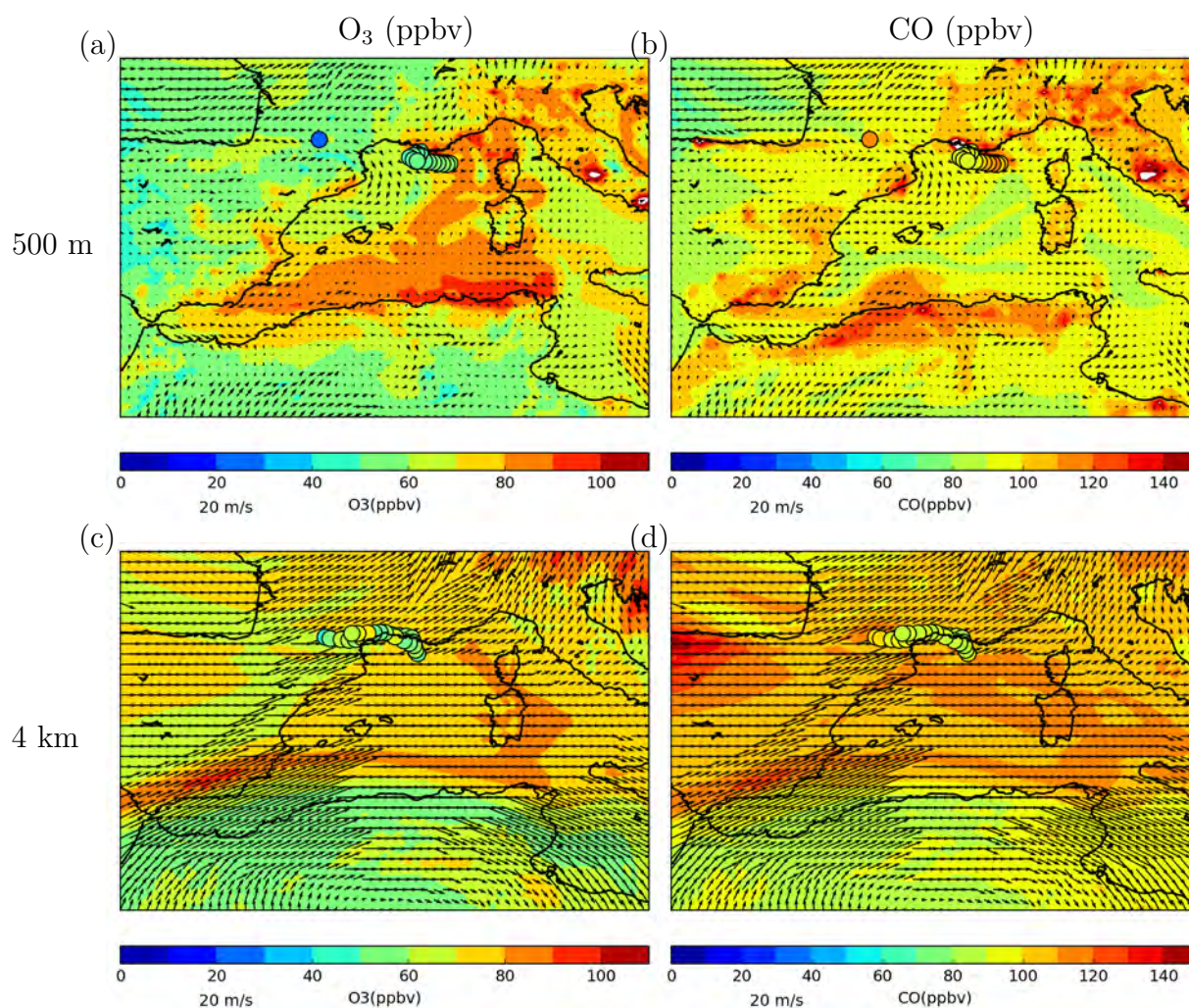


FIGURE 5.20: Champs de concentrations d'ozone en ppbv (a, c), de CO en ppbv (b, d), et de vent horizontal (représenté par les flèches) simulés par le modèle MOCAGE à 500 m (a, b) et 4 km d'altitude (b, c) pour la journée du 06 juillet 2012 à 11 :00 TU. Les points colorés représentent les concentrations mesurées pour chaque espèce chimique le long de la trajectoire de l'avion à la même altitude que celle des champs de concentrations.

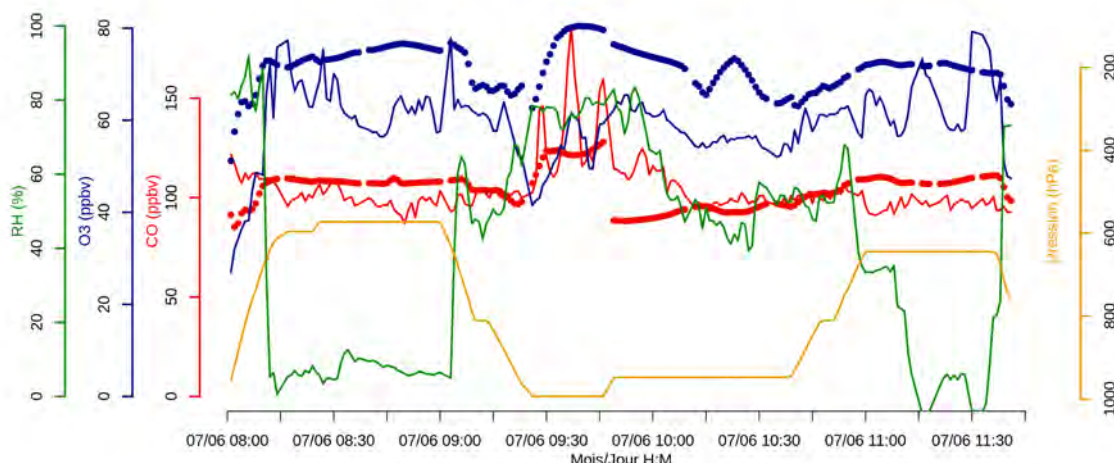


FIGURE 5.21: Similaire à la Figure 5.21, mais pour le vol du 06 juillet 2012, entre 08 :00 et 12 :00 TU.

d'O₃ de 40 à 60 ppbv. Nous avons montré que cette pollution a été transportée depuis les villes côtières fortement polluées et proches comme Marseille et Gênes. Deux autres maxima d'O₃ sont relevés à 4 km d'altitude coïncidant avec une diminution importante de l'humidité relative de 30% à 0%. Nous avons constaté grâce au modèle MOCAGE que des masses d'air pauvres en vapeur d'eau provenaient de l'Océan Atlantique à partir de 4 km d'altitude. Grâce au modèle HYSPLIT, nous avons pu montrer que les masses d'air qui coïncident avec les deux maxima de concentration d'O₃ provenaient du Canada entre 5 et 7 km d'altitude. Ces masses d'air convergent vers une dépression à l'ouest de l'Océan Atlantique, qui sont par la suite injectées dans le Bassin Méditerranéen via le nord de l'Espagne.

5.2.1.4 Synthèse

En conclusion, nous avons étudié 3 des 7 POI réalisées lors la campagne TRAQA (Table 5.3), ces POI correspondent à trois situations météorologiques différentes (Mistral relativement fort, Mistral modéré établi, et un Mistral faible commençant). Lors de la première POI, nous avons identifié deux maxima d'ozone à 3 km d'altitude, dus à un

transport à longue distance des masses d'air riches en O_3 depuis l'Océan Atlantique qui se mélangent ensuite avec le Mistral avant d'être injectées dans le Bassin Méditerranéen. La deuxième POI a été caractérisée par un maximum d' O_3 et un minimum d'humidité relative à 4 km, dû à la subsidence des masses d'air riches en O_3 depuis la haute troposphère et au-dessus de l'Afrique de l'Ouest. Enfin, deux maxima d' O_3 ont été observés lors de la troisième POI, qui sont dus principalement au transport à longue distance. Des masses d'air riches en O_3 ont traversé l'Océan Atlantique avant de converger vers une dépression à l'Est de la Grande Bretagne qui les a ensuite transportées vers le Bassin Méditerranéen. En ce qui concerne les maxima d' O_3 et de CO observés près de la surface lors des 2 POI (Mistral modéré établi et Mistral faible commençant), l'ozone et le CO ont été transportés depuis les villes côtières extrêmement polluées durant cette période. Chaque situation météorologique avait son propre impact sur la distribution de l' O_3 sur le Bassin Méditerranéen (Table 5.3) : (1) le Mistral fort a dispersé la pollution sur le Bassin Méditerranéen stabilisant ainsi les niveaux de concentrations d' O_3 aux alentours de 50 ppbv (2) le Mistral modéré établi a été associé à de fortes concentrations d'ozone (60-70 ppbv) avec deux maxima d' O_3 (>80 ppbv) et deux maxima de CO (>140 ppbv) (3) le Mistral faible commençant a été associé à des concentrations d' O_3 (50-60 ppbv) relativement élevées avec un maximum d' O_3 (>60 ppbv) et un maximum de CO (>160 ppbv), la pollution mesurée est exclusivement locale.

5.2. PÉRIODES D'OBSERVATIONS INTENSIVES DANS LE CADRE DES
CAMPAGNES TRAQA ET GLAM

Situation météorologique		Mistral relativement fort	Mistral modéré établi	Mistral faible commençant
Date		26/06/2012	27/06/2012	06/07/2012
POI (vol)		POI-1 (vol 2)	POI-2 (vol 1)	POI-5 (vol 2)
Temps		10:30-14:00 TU	09:30-13:00 TU	08:00-12:00 TU
Ozone (O3)	Pic	---	2 pics > 80 ppbv (alt: 500 m)	1 pic > 60 ppbv (alt: 500 m)
		2 pics > 60 ppbv (alt: 3 km)	2 pics > 65 ppbv (alt: 4 km)	2 pics > 65 ppbv (alt: 4 km)
	Chemin de transport	---	Golfe de Gênes + Marseille (alt: 500 m)	Golfe de Gênes + Marseille (alt: 500 m)
		I) Afrique de l'Ouest (alt: 1-3 km) II) Canada (alt: 6-9 km) + États-Unis (alt: 1-3 km) + Afrique de l'Ouest (alt: 3-4 km)	Afrique de l'Ouest (alt: 8-10 km)	Amérique du Nord (alt: 5-7 km)
Monoxyde de carbone (CO)	Pic	---	2 pics de 140 ppbv (alt: 500 m)	1 pic > 160 ppbv (alt: 500 m)
	Chemin de transport	---	Golfe de Gênes + Marseille (alt: 500 m)	Golfe de Gênes + Marseille (alt: 500 m)

TABLE 5.3: Tableau synthétisant les résultats issus des 3 Périodes d'Observations Intensives réalisées lors de la campagne de mesures TRAQA.

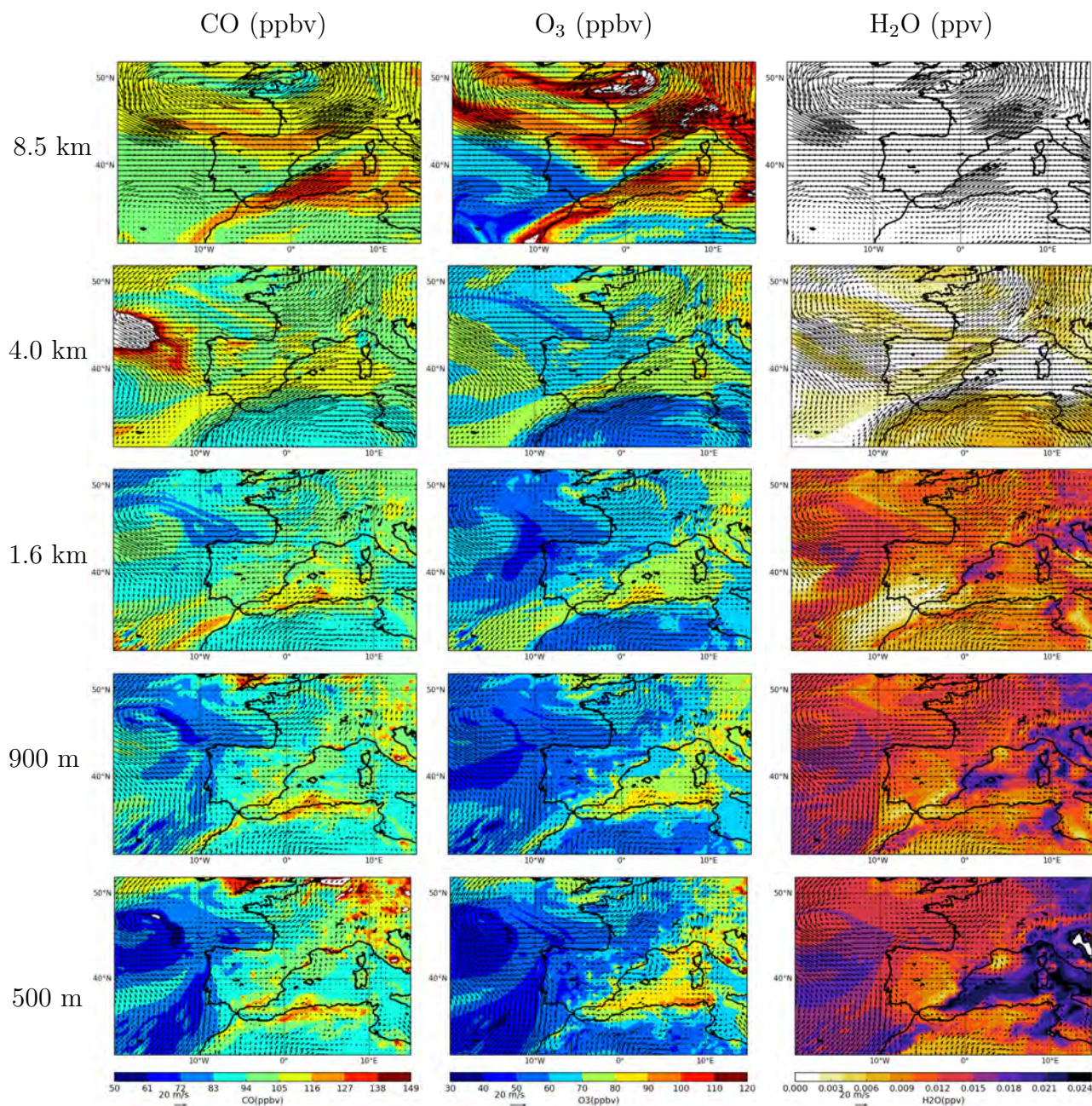


FIGURE 5.22: Champs de concentrations de CO (à gauche), d'O₃ (au centre) en ppbv, H₂O (à droite) et du vent horizontal (représenté par les flèches) simulés par le modèle MOCAGE à différentes altitudes de haut en bas : 8.5, 4, 1.6 km, 900 et 500 m pour la journée du 06 juillet 2012 à 11 :00 TU.

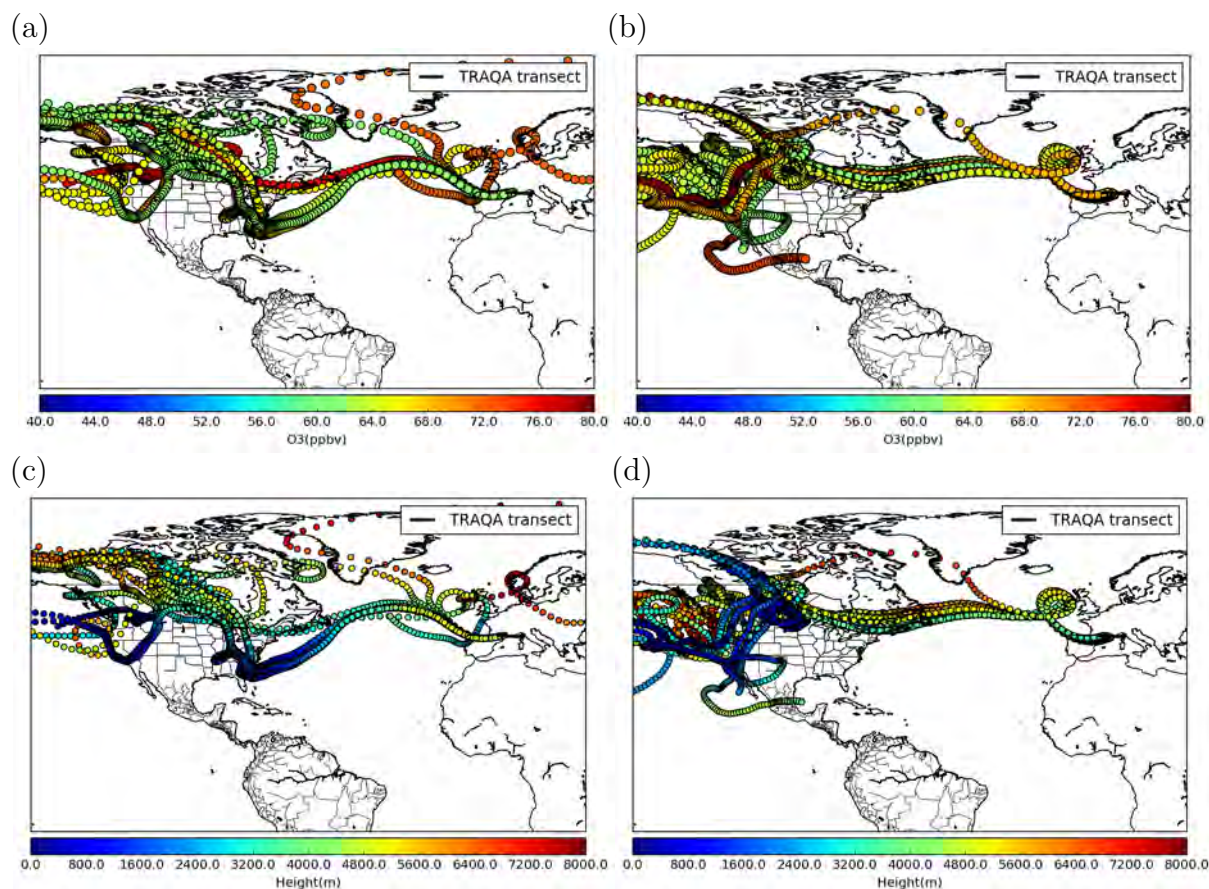


FIGURE 5.23: Rétro-trajectoires calculées à partir du modèle HYSPLIT coïncidant avec les deux maxima d'ozone prélevés à 3 km d'altitude le 06 juillet 2012 entre 11 :00 et 12 :00 TU. Chaque rétro-trajectoire est calculée à 20 jours avec un pas de temps de 6 heures (a, b) en fonction des concentrations d'ozone (ppbv) mesurées le long de la trajectoire de l'avion et (c, d) en fonction de l'altitude (m) de la rétro-trajectoire.

5.2.2 Épisodes de pollution pendant la campagne de mesures GLAM

La campagne de mesures GLAM est une des expériences aéroportées du programme ChArMEx. Elle a eu lieu du 6 au 10 août 2014, au départ de Toulouse et à destination de Larnaca (Chypre) en passant par Minorque (Espagne), Lampedusa (Italie) et Heraklion (Crète, Grèce). L'avion de recherche (Falcon-20) a volé à une altitude de référence de 5 km sur son trajet allé et 9 km sur son trajet retour, en explorant les hautes couches (10 km) et les basses couches (300 m). Cette campagne de mesures a été mise en place pour étudier la variabilité spatiale des polluants gazeux, des gaz à effet de serre ainsi que les aérosols entre l'ouest et l'est du Bassin Méditerranéen. Ainsi deux études indépendantes ont été réalisées : (1) une première étude qui s'appuie sur les mesures collectées lors du dernier vol du 10 août à l'ouest du Bassin Méditerranéen entre Lampedusa et Toulouse. Cette étude a été caractérisée par la détection de deux épisodes de pollution, avec des concentrations d'aérosols relativement élevées, (2) une deuxième étude est basée sur les profils verticaux des polluants et des gaz à effet de serre mesurés le 8 août dans la haute troposphère à l'est du Bassin Méditerranéen (au large de Chypre). Ces deux études ont donné lieu à la publication d'un article scientifique auquel j'ai participé (Ricaud et al. 2017; voir annexe A). Dans cette partie de thèse, nous allons présenter les résultats de ma contribution, qui correspondent à la première étude réalisée lors de la campagne de mesures GLAM.

5.2.2.1 Pollution détectée à l'ouest du Bassin Méditerranéen

Au cours du dernier vol de la campagne GLAM effectué le 10 août entre Lampedusa et Toulouse, deux épisodes de fortes concentrations d'aérosols ont été détectés entre 13:00 et 14:00 TU à 9.7 km d'altitude (Figure 5.24). Le premier épisode de pollution a été détecté au-dessus de la Sardaigne entre 13 :11 et 13 :15 TU, avec un pic de concentration à 13 :14 TU. Les données issues des instruments de mesures UHSAS-A (ultra-high sensitivity aerosol spectrometer) et PCASP (passive cavity aerosol spectrometer probe) montrent une

augmentation significative des concentrations d'aérosols d'environ $100 \text{ particules} \times \text{cm}^{-3}$ pour les particules de tailles comprises entre 0.1 et $0.2 \mu\text{m}$ et une augmentation de $400 \text{ particules} \times \text{cm}^{-3}$ pour les particules de tailles comprises entre 1.1 et $3.1 \mu\text{m}$. Cette augmentation des concentrations d'aérosols a été associée à une augmentation de CO (100 - 270 ppbv), d'O₃ (35 - 70 ppbv) et de CH₄ (1900 - 1935 ppbv), tandis que l'humidité relative a diminué de 55% à 35% . Il faut noter qu'au cours de cet épisode de pollution, l'avion a traversé une mince couche noire, typique des particules carbonées, située à une altitude d'environ 9 km.

Le deuxième épisode de pollution s'est produit entre $13:51$ et $13:59$ TU avec un pic de concentration d'aérosols à $13:54$ TU. Cet épisode a été détecté plus à l'ouest, au-dessus de Minorque. Les données issues de l'UHSAS-A et du PCASP montrent une augmentation importante des concentrations d'aérosols de $450 \text{ particules} \times \text{cm}^{-3}$ pour les particules de tailles comprises entre 0.1 et $0.2 \mu\text{m}$ et de $200 \text{ particules} \times \text{cm}^{-3}$ pour les particules de tailles comprises entre 1.1 et $3.1 \mu\text{m}$. Contrairement au premier épisode de pollution détecté au-dessus de la Sardaigne, ce deuxième épisode au-dessus de Minorque a été associé à une faible augmentation d'ozone (≈ 6 ppbv), de CO (≈ 10 ppbv) et de CH₄ (≈ 10 ppbv). Néanmoins durant cet épisode (vers $13:54$ TU) l'humidité relative a augmenté de 80% à 100% .

Afin d'évaluer l'origine et la nature des aérosols mesurés au cours de ces deux épisodes, nous avons utilisé le modèle de trajectoire HYSPLIT pour calculer les rétro-trajectoires à 480-heures le long de la trajectoire du vol GLAM au-dessus de la Sardaigne entre $13:10$ TU et $13:20$ TU et au-dessus de Minorque entre $13:50$ TU et $14:00$ TU.

5.2.2.2 Transport de la pollution au-dessus de la Sardaigne

La Figure 5.25 montre les rétro-trajectoires calculées à partir du modèle HYSPLIT depuis la Sardaigne. On constate que les masses d'air qui coïncident avec le maximum de concentration d'aérosols prélevé au-dessus de la Sardaigne provenaient principalement du nord du Canada et qui ont été transportées à une altitude de 7 km entre $13:10$ et $13:12$ TU, et des États-Unis à une altitude inférieure à 7 km entre $13:10$ et $13:20$ TU. Des

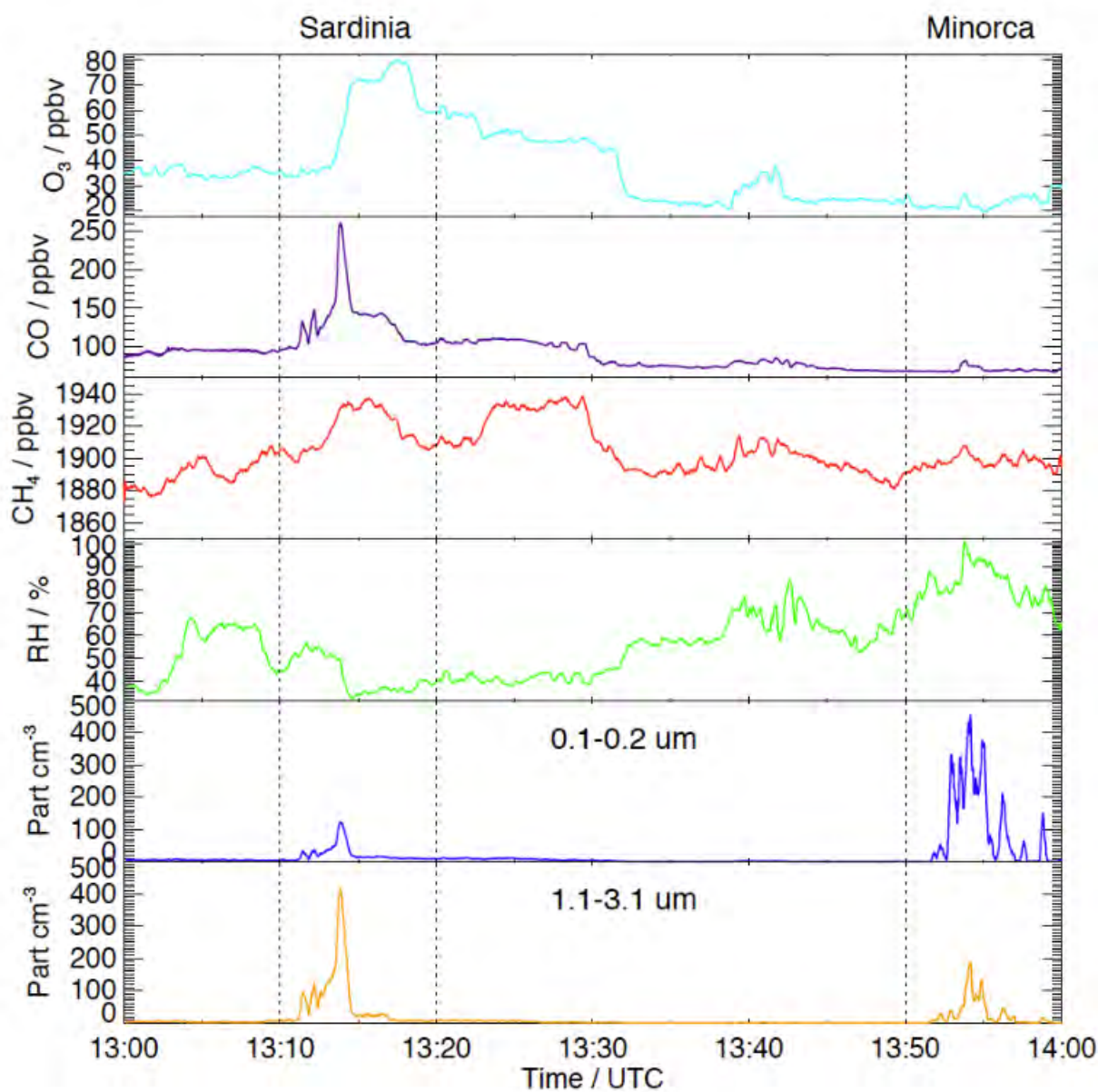


FIGURE 5.24: Séries chronologiques des différents composés mesurés au cours du vol numéro 8 du 10 août 2014, entre 13:00 et 14:00 TU à 9.7 km d'altitude (de l'Est de la Sardaigne à l'ouest de Minorque). De haut en bas : O_3 , CO, CH_4 , humidité relative (RH) en %. Les aérosols (particules/ cm^3) ont été mesurés en deux gammes de taille : 0.1-0.2 μm et 1.1-3.1 μm . Tiré de Ricaud et al. 2017.

données MODIS ont montré que de nombreux incendies ont touché le nord du Canada et l'ouest des États-Unis sur cette période (Figure 5.26). Le Global Fire Emission Database (<http://www.globalfiredata.org/>) a identifié l'année 2014 comme la plus intense au cours de la période 1997-2014 en termes des émissions annuelles de carbone issues des feux de forêts boréales en Amérique du Nord. En 2014, l'estimation annuelle des émissions de CH₄ associée aux feux de forêt était de 1,22 Tg comparée à une moyenne de 0,63 Tg pour la période 1997-2014. En Amérique du Nord, les processus de convection profonde associés à des feux de forêt intenses et de longue durée pourraient expliquer l'injection de carbone suie (BC pour Black Carbon), de CO, d'O₃ et du CH₄ dans la moyenne troposphère et même dans la basse stratosphère (Fromm and Servranckx, 2003). Des panaches de fumée d'origine nord-américaine ont déjà été observés sur l'Europe et sur le Bassin Méditerranéen (Forster et al., 2001a; Formenti et al., 2002). Ces panaches ont été récemment analysés à l'aide de capteurs aéroportés et spatiaux lors de la campagne expérimentale ADRIMED (Ancellet et al., 2016).

5.2.2.3 Transport de la pollution au-dessus de Minorque

La Figure 5.27 montre les rétro-trajectoires calculées à partir du modèle HYSPLIT depuis Minorque. On constate que les masses d'air peuvent être divisées en deux chemins de transport : un premier chemin provenant de l'Afrique de l'Ouest entre 13:52 TU et 13:54 TU, entre 3 et 7 km, et le second chemin en provenance des États-Unis à une altitude inférieure à 7 km. Les deux chemins convergent vers une forte dépression située dans l'Océan Atlantique qui transporte les polluants originaires des États-Unis, et les poussières désertiques originaires du Sahara, de la basse et moyenne troposphère vers la haute troposphère (Ricaud et al., 2017). En effet, les images des poussières désertiques MODIS montrent des épisodes d'aérosols réguliers (survenant tous les 2 à 3 jours) allant du Sahara à l'Océan Atlantique et vers la Mer des Caraïbes (Figure 5.28). Ceci est cohérent avec la climatologie satellitaire sur le transport de poussières désertiques de l'Afrique vers l'Océan Atlantique (Moulin et al., 1997).

Il faut noter que les masses d'air suivant les différents chemins de transport explorés de-

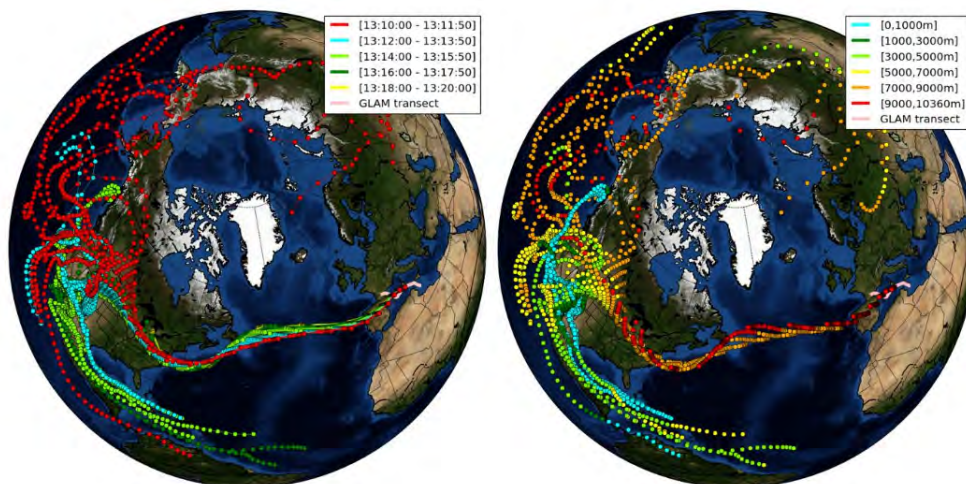


FIGURE 5.25: rétro-trajectoires calculées à partir du modèle HYSPLIT depuis la Sardaigne (≈ 300 hPa) entre 13 :10 et 13 :20 TU. Chaque rétro-trajectoire est calculée à 20 jours avec un pas de temps de 6 heures. À gauche : les rétro-trajectoires sont séparées en cinq séries d'intervalles de deux minutes entre 13:10 TU et 13:20 TU. À droite : les rétro-trajectoires sont colorées en fonction de leur altitude en six ensembles le long de la verticale entre 0 et 11 km. La trajectoire du vol GLAM est représentée par la ligne rose entre Lampedusa et Toulouse.

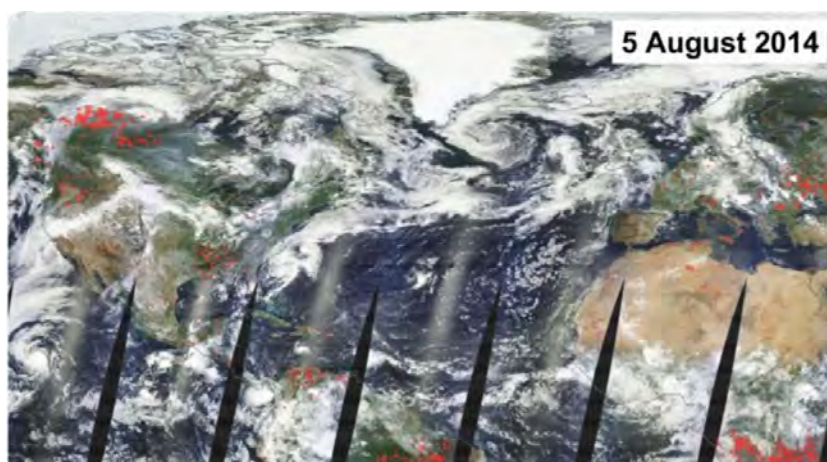


FIGURE 5.26: la réflectance de MODIS et les anomalies des feux (points rouges) mesurées le 5 août 2014, montrent des incendies intenses au Canada et en Californie/Oregon (États-Unis). Tiré de Ricaud et al. 2017.

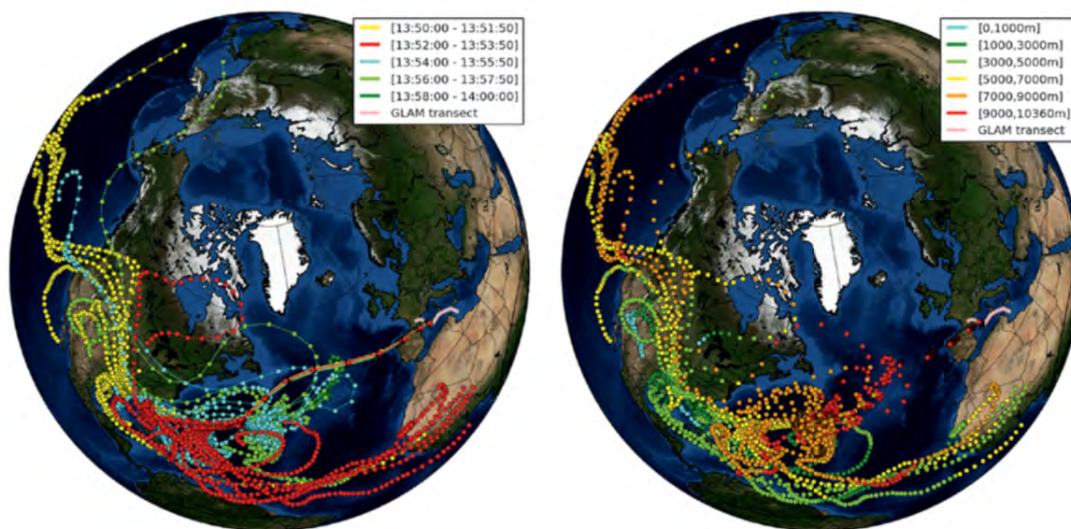


FIGURE 5.27: *Similaire à la Figure 5.25, mais initiée depuis Minorque entre 13 :50 et 14 :00 TU. Sur la gauche, les rétro-trajectoires sont séparées en cinq séries d'intervalles de deux minutes.*

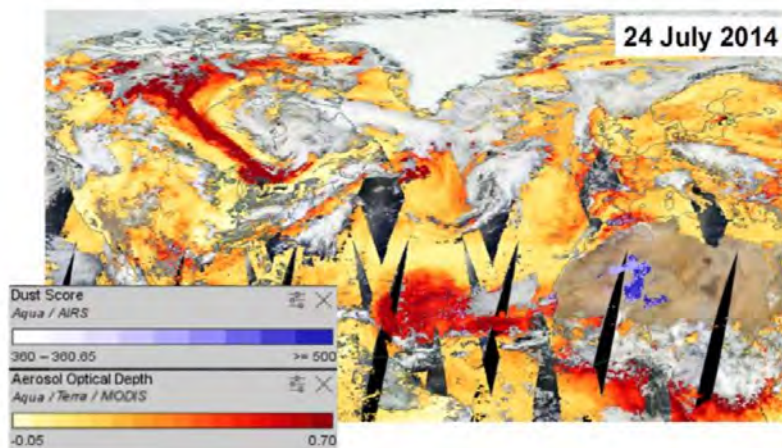


FIGURE 5.28: *Plusieurs images satellitaires de AIRS (taux de poussière, échelle violette) et de MODIS (épaisseur optique des aérosols, échelle orange) superposées sur la réflectance corrigée telle que mesurée par MODIS le 24 juillet 2014, montrant ainsi les émissions des poussières désertiques en provenance de l'Afrique et leur dispersion au-dessus l'Océan Atlantique. Tiré de Ricaud et al. 2017.*

puis la Sardaigne et Minorque ont rencontré dans leurs chemins des précipitations convectives. L'impact de ce phénomène est plus important sur Minorque que sur la Sardaigne puisque les trajectoires initiées au-dessus de Minorque atteignent des latitudes inférieures à celles initiées au-dessus de la Sardaigne. Il a été établi que lorsqu'une parcelle d'air rencontre des précipitations convectives, elle est susceptible de perdre l'information sur sa région-source (Anderson et al., 2016). Il faut aussi noter que les rétro-trajectoires calculées à partir du modèle HYSPLIT au-dessus de la Sardaigne et de Minorque concordent avec les trajectoires calculées à l'aide de FLEXPART et de BADG (Ricaud et al., 2017).

En conclusion, nous avons étudié deux épisodes de pollution, un premier épisode détecté au-dessus de la Sardaigne a été caractérisé par une augmentation significative des concentrations d'aérosols, associée à une augmentation de CO, d'O₃ et de CH₄, et une diminution de l'humidité relative. Le deuxième épisode de pollution a été détecté plus à l'ouest, au-dessus de Minorque. Cet épisode a été caractérisé par une augmentation des concentrations d'aérosols, associée à une faible augmentation de CO, d'O₃ et de CH₄, et une augmentation de l'humidité relative. D'une part, nous avons montré que les masses d'air qui coïncident avec le maximum de concentration d'aérosols prélevé au-dessus de la Sardaigne provenaient principalement du nord du Canada à une altitude de 7 km et des États-Unis à une altitude inférieure à 7 km. Ces aérosols détectés au-dessus de la Sardaigne sont originaires de la combustion de biomasse depuis l'Amérique du Nord. D'autre part, nous avons montré que les masses d'air qui coïncident avec le maximum de concentration d'aérosols prélevé au-dessus de Minorque provenaient de l'Afrique de l'Ouest (poussières désertiques) entre 3 et 7 km d'altitude, et des États-Unis à une altitude inférieure à 7 km.

5.3 L'ozone et le monoxyde de carbone sur le Bassin Méditerranéen pour l'année 2012

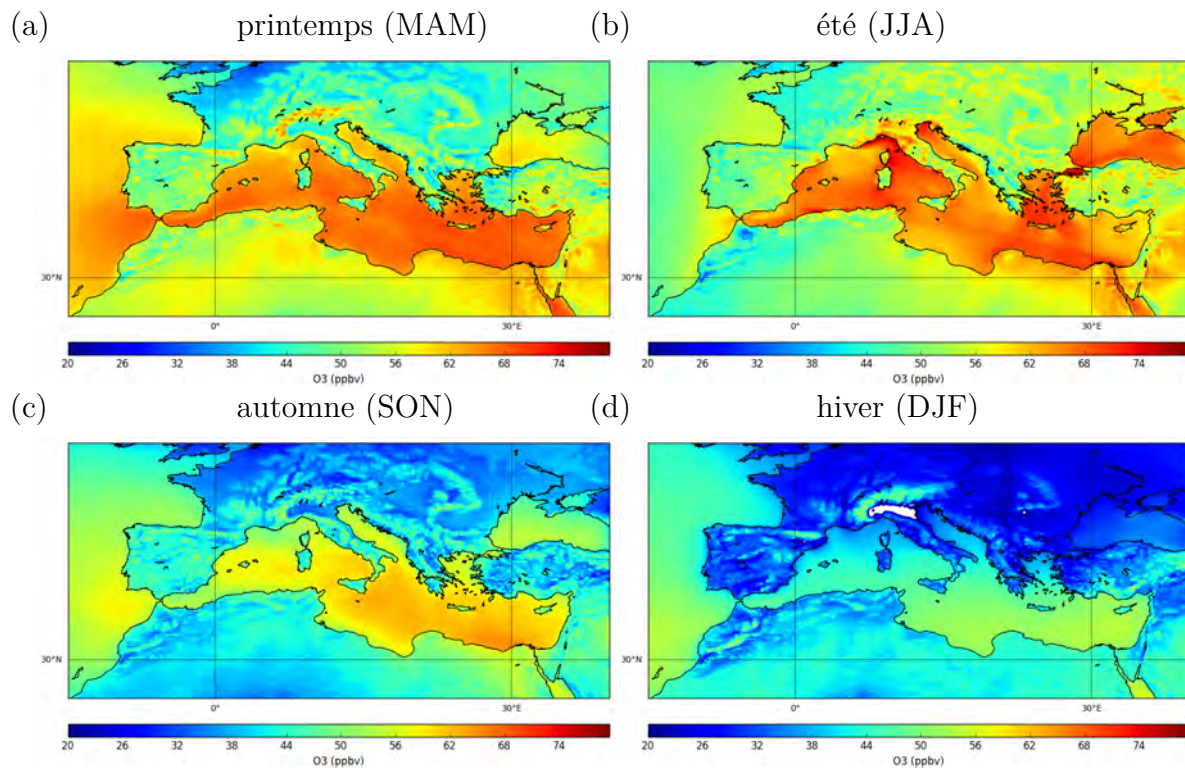


FIGURE 5.29: Moyennes saisonnières des concentrations de l'ozone de surface en ppbv pendant : (a) le printemps, (b) l'été, (c) l'automne et (d) l'hiver, issues des simulations du modèle MOCAGE pour l'année 2012 sur la région méditerranéenne. Les zones blanches sur les Alpes correspondent aux valeurs supérieures au maximum de l'échelle de couleur.

La Figure 5.29 montre les moyennes saisonnières (printemps, été, automne et hiver) des concentrations de l'ozone de surface sur le Bassin Méditerranéen issues des simulations MOCAGE pour l'année 2012. Un fort gradient de concentration est observé en particulier en été et au printemps entre le Bassin Méditerranéen et les continents qui les entourent (Europe, Afrique et Asie), avec des concentrations moyennes qui dépassent 75 ppbv sur la Mer Égée et la Mer de Ligurie entre le Golfe de Gênes et la Corse. Ce gradient a été mis en évidence par plusieurs études de modélisation (Lelieveld and Dentener, 2000; La-

cressonnière et al., 2012). L'ozone est d'abord transporté par les vents depuis l'Europe jusqu'au Bassin Méditerranéen (voir chapitre IV), qui en raison des températures élevées et d'un temps stable et ensoleillé, amplifie la production d'ozone et entraîne sa stagnation sur le bassin avec des concentrations relativement élevées. On observe aussi des concentrations moins élevées sur le littoral Méditerranéen français comparé au reste du Bassin Méditerranéen, dues principalement à la forte dynamique qui caractérise cette région, principalement le Mistral qui souffle fortement du nord dans le couloir du Rhône, ainsi que la Tramontane qui souffle entre les Pyrénées et le Massif Central. Ces vents permettent d'injecter de l'ozone au centre du Bassin Méditerranéen. Les concentrations de l'ozone de surface sont plus élevées dans l'est que dans l'ouest du Bassin Méditerranéen. Ceci est dû à l'ensoleillement et aux températures élevées dans l'est du Bassin Méditerranéen, ainsi qu'à des phénomènes de transport plus complexes (subsidence depuis la troposphère libre, intrusions stratosphériques d'ozone en été et mousson asiatique). Myriokefalitakis et al. (2016) ont montré que la couche limite à l'est du Bassin Méditerranéen reçoit 4 fois plus d'O₃ depuis la troposphère libre (9 TG/année) que l'ouest du Bassin Méditerranéen.

La Figure 5.30 montre les moyennes saisonnières des concentrations du CO de surface sur le Bassin Méditerranéen issues des simulations du modèle de chimie transport MOCAGE. Un maximum de concentration est observé en hiver sur le Bassin Méditerranéen (≈ 150 ppbv). Tandis que sur le continent Européen, les maxima de concentration sont observés en Europe Centrale et en Europe de l'Est en hiver, dus principalement aux émissions provenant du chauffage des habitations. Ces fortes concentrations sont ensuite transportées à moyenne et longue distance depuis l'Europe vers le Bassin Méditerranéen comme nous l'avons montré dans le chapitre IV. Le CO peut être aussi transporté depuis l'Asie, l'Amérique du Nord et l'Afrique (Lelieveld et al., 2002; Myriokefalitakis et al., 2016). Myriokefalitakis et al. (2016) ont montré que les émissions locales de CO ne représentent que 23 % des niveaux de surface du CO à l'est du Bassin Méditerranéen, et que le reste pourrait être attribué au transport à longue distance. Le cycle saisonnier du CO sur le Bassin méditerranéen est principalement contrôlé par les concentrations du radical hydroxyle (OH) dans la troposphère (Novelli et al., 1992). Le OH présente un minimum saisonnier en hiver

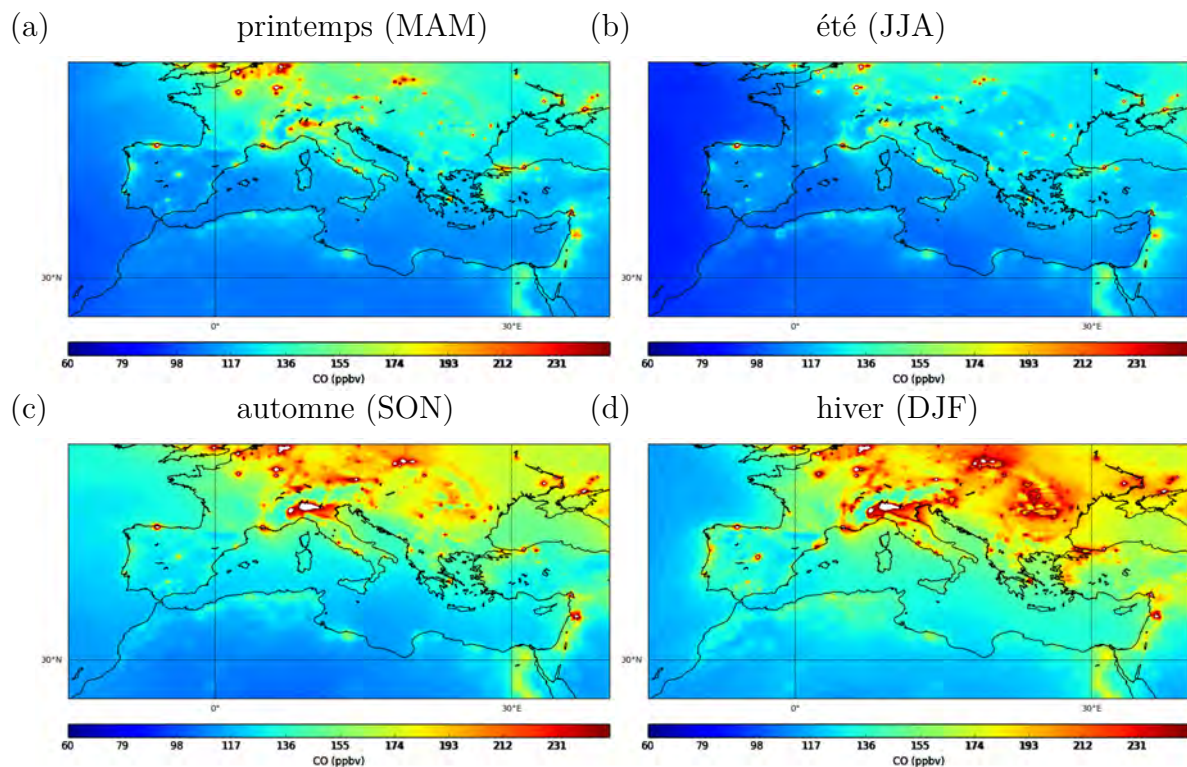


FIGURE 5.30: *Similaire à la Figure 5.29, mais pour le monoxyde de carbone (CO).*

et un maximum en été, ce qui entraîne la perte chimique de CO dans la troposphère. Ceci explique en partie pourquoi les concentrations maximales de CO sont observées principalement en hiver et en automne. La région délimitée par Marseille, le Golfe de Gênes et la Corse reste l'un des endroits les plus pollués du Bassin Méditerranéen, entourée par des grands pôles urbains comme Marseille, Milan et Gênes. Cette pollution est ensuite dispersée sur le Bassin Méditerranéen par les courants du vent comme le Mistral (voir 5.2).

5.4 Bilan de l'ozone et du monoxyde de carbone sur le Bassin Méditerranéen pour l'année 2012

Le bilan des polluants atmosphériques permet de donner un aperçu sur l'évolution et la contribution des différents processus entrant en jeu dans la production, la destruction et le

transport de ces polluants. Cependant, le calcul du bilan de ces espèces peut s'avérer complexe et présente beaucoup d'incertitudes liées à l'approche utilisée et à l'espèce chimique en question. Le modèle en lui-même peut être une source d'incertitudes. Wild (2007) a montré que les études de modélisation portant sur le bilan de l'O₃ troposphérique en utilisant des CTMs donnent des résultats considérablement différents quant à l'importance des principaux processus qui contrôlent le bilan de l'ozone. Le bilan se fait de manière générale à l'échelle globale ce qui permet de le comparer avec d'autres études. Dans notre cas, on s'intéresse plutôt au Bassin Méditerranéen pour avoir une idée relative sur l'import et l'export sur la région que nous avons étudiée au cours de cette thèse. Notre choix s'est porté sur le même sous-domaine contenant le Bassin Méditerranéen (Fig. 5.31) que celui utilisé dans le chapitre III. Les simulations du modèle MOCAGE ont été utilisées pour calculer ce bilan, sachant que MOCAGE possède un schéma de transport semi-lagrangien, qui rend le calcul des flux aux bords du domaine plus compliqué à réaliser. On est donc amené à fermer le domaine pour calculer l'export et l'import en fonction des autres processus. Les différents termes du bilan sont la production chimique nette (P-L), le dépôt sec et humide (DEP) ainsi que les processus d'import et d'export (Imp/Exp) pour l'O₃ et le CO, les émissions anthropiques et biogéniques (EMI) et les émissions des feux de biomasse (BIOM) pour le CO. Ces termes sont calculés avec une résolution horizontale de 0.2° × 0.2° et une résolution temporelle d'une heure.

5.4.1 Évolution du bilan de l'ozone

La Figure 5.32 montre l'évolution mensuelle moyenne du bilan de l'ozone en gigagramme par heure (Gg/h) sur le Bassin Méditerranéen pour l'année 2012. La production chimique de l'ozone augmente à partir du mois de mai et atteint un pic de 6 Gg/h au mois d'août, en raison des températures élevées et du temps stable et ensoleillé qui caractérise le Bassin Méditerranéen. Tandis que le dépôt augmente à partir de janvier et atteint son pic de 6 Gg/h au mois de mai. En ce qui concerne l'évolution de l'import et l'export (Imp/Exp) de l'O₃ sur le Bassin Méditerranéen, nous observons plus d'import d'ozone vers le Bassin Méditerranéen sur la période janvier-juin et plus d'export vers l'ex-

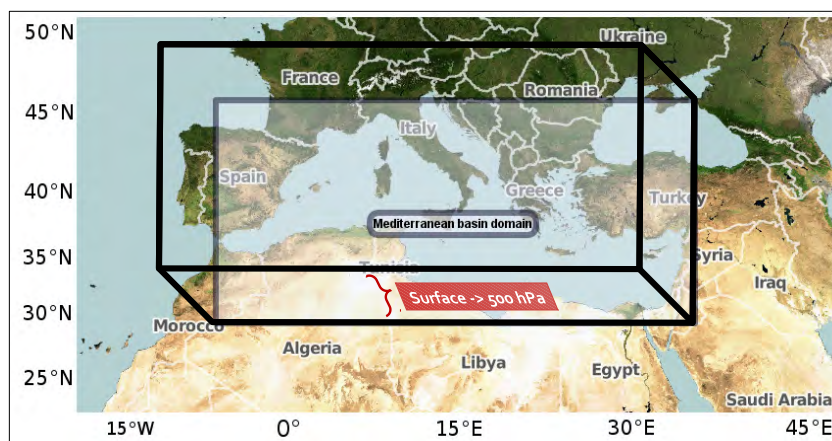


FIGURE 5.31: *Domaine tridimensionnel du Bassin Méditerranéen sur lequel le bilan de l’ozone (O_3) et du monoxyde de carbone (CO) ont été calculés.*

térieur du Bassin Méditerranéen sur la période (juillet-décembre), avec des pics d’import et d’export de 3 Gg/h respectivement observés pour les mois de mai et de septembre. En conclusion, la production chimique a eu lieu durant toute l’année 2012 avec comme attendu un pic de production en été. Le dépôt sec et le transport vers l’extérieur du Bassin Méditerranéen sont les principaux puits de l’ O_3 . L’ozone est ainsi transporté à l’extérieur du domaine après avoir été produit à l’intérieur en été.

5.4.2 Évolution du bilan du monoxyde de carbone

La Figure 5.33 montre l’évolution mensuelle moyenne du bilan de CO (en Gg/h) sur le Bassin Méditerranéen pour l’année 2012. Les émissions du CO atteignent un maximum de 2.7 Gg/h en hiver (décembre, janvier et février) et un minimum de 1.6 Gg/h en été (juin, juillet, août), tandis que le dépôt reste stable sur toute l’année. Les émissions par les feux de biomasse restent faibles toute l’année sauf en été (JAS), avec un pic au mois d’août (1 Gg/h), dû probablement aux feux de forêt au sud de l’Europe (voir le sous-domaine

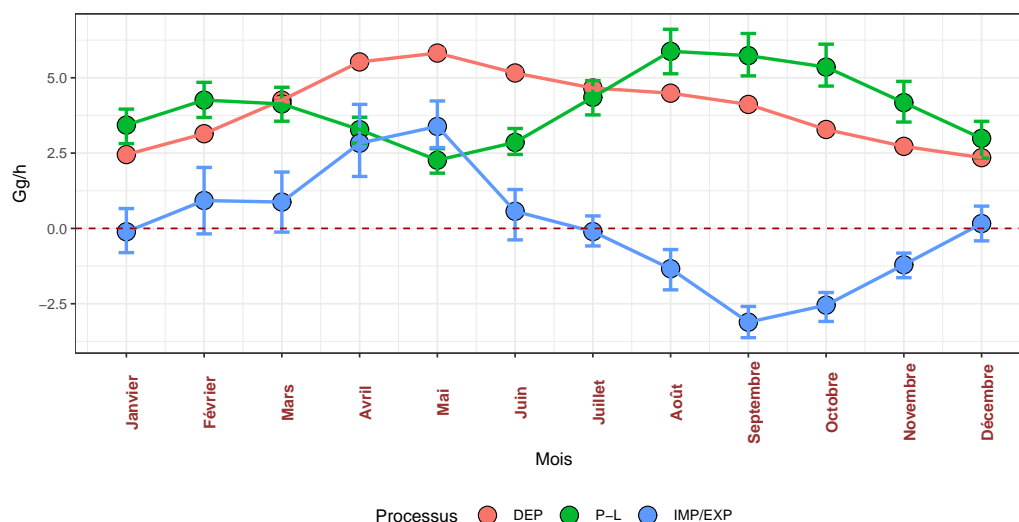


FIGURE 5.32: Cycle annuel du bilan de l'ozone calculé sur le Bassin Méditerranéen pour les différents termes du bilan : dépôt sec (DEP), production chimique nette (P-L) et l'import/export de l'ozone vers le Bassin Méditerranéen. Chaque barre verticale représente l'intervalle de confiance de la moyenne à 95%.

contenant le Bassin Méditerranéen ; Fig. 5.31) qui relâchent du CO dans l'atmosphère. La destruction chimique du CO atteint son maximum de 3 Gg/h sur la période avril-septembre. Cette destruction chimique est contrôlée par les concentrations du radical OH dans la troposphère. Le cycle saisonnier d'OH est caractérisé par un minimum en hiver et un maximum en été, ce qui entraîne plus de perte chimique de CO pendant l'été plutôt que pendant l'hiver. L'import du CO a eu lieu principalement en avril, mai, juillet et août, dû probablement aux feux de forêt en Europe de l'Est et en Amérique du Nord qui relâchent du CO dans l'atmosphère, transporté jusqu'au Bassin Méditerranéen, tandis que l'export est plus important en hiver.

En conclusion, l'import du CO vers le Bassin Méditerranéen a eu lieu au cours de la période avril-août 2012. La destruction chimique de CO survient tout au long de l'année 2012 avec un maximum durant l'été.

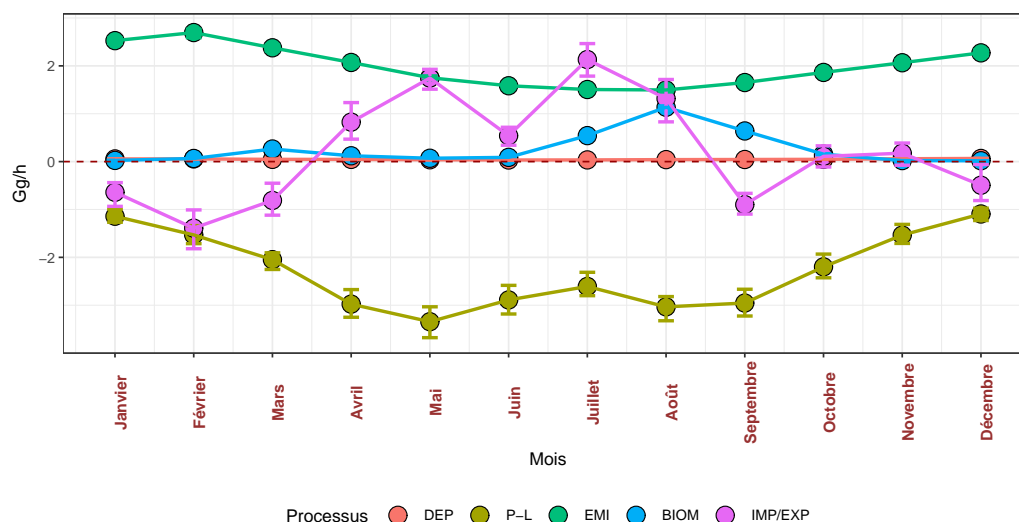


FIGURE 5.33: Similaire à la Figure 5.29, mais pour le monoxyde de carbone.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les processus du transport des masses d'air polluées impactant le Bassin Méditerranéen. Dans un premier temps, nous avons présenté les simulations réalisées en utilisant le modèle de chimie transport MOCAGE ainsi que leur évaluation. En comparant le modèle MOCAGE aux mesures in situ issues de la plateforme AQeR et des mesures aéroportées ChArMEx, il s'avère que les stations de fond (rural background) sont mieux représentées par le modèle, du fait de leur éloignement des sources de pollution. En général, le modèle MOCAGE tend à surestimer l' O_3 et à sous-estimer le CO de surface. Dans la troposphère libre, MOCAGE a tendance à surestimer l' O_3 et le CO, avec une meilleure corrélation et un biais élevé pour l' O_3 et une faible corrélation et un faible biais pour le CO.

Dans un second temps, nous avons étudié plusieurs Périodes d'Observations Intensives (POI) réalisées lors des deux campagnes de mesures : TRAnsport à longue distance et Qualité de l'Air (TRAQA) (2012) et Gradient in Longitude of Atmospheric constituents above the Mediterranean basin (GLAM) (2014), dans l'objectif de caractériser le transport des masses d'air polluées et aussi pour identifier les régions-sources responsables de

ces épisodes de pollution. En ce qui concerne la campagne TRAQA, nous avons étudié 3 des 7 POI réalisées lors de cette campagne qui correspondent à trois situations météorologiques différentes (Mistral relativement fort, Mistral modéré établi, et un Mistral faible commençant). Nous avons montré que dans la situation du Mistral fort, des masses d'air riches en O_3 ont été transportées à longue distance depuis l'Océan Atlantique avant d'être injectées dans le Bassin Méditerranéen via le Mistral. La deuxième POI a été caractérisée par un maximum d' O_3 à 4 km, dû à la subsidence des masses d'air riches en O_3 depuis la haute troposphère (8 à 10 km) et au-dessus de l'Afrique de l'Ouest. Enfin, deux maxima d' O_3 ont été observés lors de la troisième POI, qui sont dus principalement au transport à longue distance associé à une subsidence depuis la moyenne troposphère. En ce qui concerne les maxima observés près de la surface lors des 2 POI (Mistral modéré établi et Mistral faible commençant), l' O_3 et le CO ont été transportés depuis les pôles urbains (e.g. Marseille) extrêmement pollués durant cette période. Concernant la campagne GLAM, nous avons analysé deux maxima d'aérosols observés à 50 min d'intervalle à 9,7 km d'altitude le 10 août 2014. Nous avons constaté que (1) le maximum de concentration d'aérosols prélevé au-dessus de la Sardaigne provient principalement du nord du Canada et des États-Unis (Feux de biomasse) et (2) le maximum prélevé au-dessus de Minorque provient de l'Afrique de l'Ouest entre 3 et 7 km (poussières désertiques), et des États-Unis à une altitude inférieure à 7 km. Enfin, nous avons réalisé un bilan de l' O_3 et de CO au-dessus du Bassin Méditerranéen pour l'année 2012. Nous avons montré que le transport du CO vers le Bassin Méditerranéen a eu lieu au cours de la période avril-août 2012. La destruction chimique de CO survient tout au long de l'année 2012 avec un maximum durant l'été. En ce qui concerne l'ozone, la production chimique, qui a lieu principalement en été, contrôle l' O_3 dans le Bassin Méditerranéen. L'ozone est ainsi transporté à l'extérieur du domaine au cours de la période juillet-décembre 2012.

Conclusion générale et perspectives

Le Bassin Méditerranéen est considéré comme l'une des régions du globe les plus sensibles à la pollution atmosphérique et aux conséquences du réchauffement climatique, du fait de sa position entre l'Europe, l'Afrique et l'Asie. Le Bassin Méditerranéen est affecté par différents types de pollution d'origine anthropique comme naturelle provenant de ces continents. Il est entouré de montagnes et de hauts plateaux qui favorisent la formation de vents violents qui transportent ensuite la pollution continentale vers le Bassin Méditerranéen. Une fois cette pollution transportée, elle évolue sous l'effet d'un climat méditerranéen chaud, sec et ensoleillé l'été et humide l'hiver. Ainsi, de nouvelles espèces chimiques apparaissent comme l'O₃ qui atteint des pics de concentrations en été. De plus, la croissance démographique de la région méditerranéenne s'accélère entraînant avec elle la détérioration de la qualité de l'air et l'aggravation des effets du changement climatique. Pour toutes ces raisons, nous nous intéressons à l'étude de la pollution sur cette région du globe.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ChArMEx. Notre étude a consisté à quantifier les phénomènes d'import et d'export de la pollution gazeuse et particulaire au-dessus du Bassin Méditerranéen. Nous avons étudié plusieurs constituants atmosphériques (O₃ et CO) qui jouent un rôle déterminant sur la qualité de l'air méditerranéenne. Nous avons donc apporté des éléments de réponses à un certain nombre de questions :

- Quel est l'impact du climat futur sur l'O₃ de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen ?

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution future de l'O₃ de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen entre 2000 et 2100 avec un focus sur l'été (juin, juillet et août). Cette étude a été réalisée en utilisant 13 modèles ACCMIP (Atmospheric Chemistry and

Climate Model Intercomparison Project). Un premier volet de cette étude a consisté à évaluer l'ensemble des simulations issues des 13 modèles utilisés en les comparant à des observations de surface in situ collectées durant la période 1990-2010. Cette évaluation a permis de comprendre le comportement de chaque modèle pour simuler l'O₃ de surface. Le cycle annuel observé a bien été simulé par la plupart des modèles. La moyenne multi-modèle représente une statistique relativement plus robuste que la plupart des modèles avec une corrélation du cycle annuel supérieure à 0.93. Cependant, nous avons constaté que la plupart des modèles surestiment les observations de surface au-dessus du Bassin Méditerranéen. Le deuxième volet de cette étude a consisté à étudier l'évolution future de l'O₃ de surface et de ses précurseurs, ainsi que l'évolution des paramètres météorologiques au-dessus du Bassin Méditerranéen. L'analyse des paramètres météorologiques indique que la température de surface augmente au cours du XXI^e siècle pour tous les scénarios RCPs (Representative Concentration Pathway). L'amplitude de cette augmentation varie selon le forçage radiatif qui caractérise chacun des scénarios. L'humidité spécifique augmente également au-dessus du Bassin Méditerranéen en réponse à l'augmentation de la température, tandis que les précipitations diminuent pour les scénarios à forçage radiatif élevé (RCP6.0 et RCP8.5). L'évolution des précurseurs d'O₃ montre que les émissions de CO et de NO_x diminuent constamment au cours du XXI^e siècle, reflétant ainsi la politique de réduction des émissions. Les concentrations de CH₄ augmentent considérablement pour le scénario RCP8.5 et diminuent pour les autres scénarios. Nous avons constaté que l'O₃ de surface diminue sur le Bassin Méditerranéen entre 2000 et 2030 (2100) pour 3 scénarios RCPs : -14% (-38%) pour le RCP2.6, -9% (-24%) pour le RCP4.5 et -10% (-29%) pour le RCP6.0, tandis que pour le scénario RCP8.5, l'O₃ de surface reste stable au cours du XXI^e siècle. Ces résultats mettent en évidence que le bénéfice tiré de la réduction des émissions des précurseurs d'O₃ sur l'évolution future de l'O₃ de surface est compensé par l'effet du changement climatique et l'augmentation des concentrations de CH₄ au-dessus du Bassin Méditerranéen.

- Quelles sont les régions sources et les chemins de transport des polluants impactant la qualité de l'air dans le Bassin Méditerranéen ?

Nous avons identifié l'origine et les différents chemins de transport de plusieurs polluants atmosphériques (CO et O₃) au-dessus du Bassin Méditerranéen entre 2012 et 2014. Une approche statistique a été utilisée en combinant des mesures in situ de surface obtenues à partir de la base de données AQeR et des rétro-trajectoires produites en utilisant le modèle HYSPLIT. Nous avons montré que les plus fortes concentrations (> 90^{ème} percentile) de l'O₃ de surface mesurées à l'ouest du Bassin Méditerranéen ont été transportées dans la couche limite en provenance du Benelux et de l'est de Majorque, tandis que la troposphère libre au-dessus de l'Europe de l'ouest et la Mer de Norvège a été aussi identifiée à l'origine des fortes concentrations d'O₃. En ce qui concerne le centre du Bassin Méditerranéen, les 10% de plus fortes concentrations d'O₃ de surface ont été transportées durant le printemps et l'été en provenance de la couche limite de l'Europe centrale, et de la troposphère libre au-dessus de l'Europe continentale et de la Mer de Norvège depuis la troposphère libre. Alors que les 10% de plus fortes concentrations de CO de surface mesurées sont dues au transport à longue distance dans la couche limite en provenance du sud-est de l'Europe (Grèce, Bulgarie et Roumanie) et de l'Europe de l'Est (Ukraine et Russie), de l'Europe centrale et des Pays Baltes. La troposphère libre au-dessus de l'Europe de l'Est a été identifiée comme la principale source de CO. Finalement, dans l'est du Bassin Méditerranéen, nous montrons que les plus fortes concentrations d'O₃ proviennent de la couche limite au-dessus de la Turquie, de l'Ukraine, de la Russie et aux alentours de la Mer Noire et de la Mer Caspienne. Des masses d'air enrichies en O₃ proviennent aussi de la troposphère libre au-dessus de l'est de l'Europe. Les fortes concentrations de CO sont transportées depuis l'est de l'Europe, en particulier l'est de l'Ukraine. Nous avons également identifié la couche limite de la région du Caire comme une importante source de CO à la surface à Chypre.

- Quels sont les processus dynamiques qui influencent la variabilité d'O₃ et de CO dans la basse troposphère lors des campagnes de mesures TRAQA et GLAM à l'ouest du Bassin Méditerranéen ?

- Quel est le bilan de l'O₃ et de CO sur le Bassin Méditerranéen ?

Nous avons étudié les phénomènes d'import et d'export de plusieurs espèces polluantes sur

le Bassin Méditerranéen, en utilisant les simulations du modèle MOCAGE et les observations issues des différentes campagnes expérimentales ChArMEx (TRAQA et GLAM). Le bilan de l'O₃ et du CO a été aussi réalisé sur le Bassin Méditerranéen pour l'année 2012 à partir des simulations du modèle MOCAGE afin d'avoir une indication sur l'import et l'export de ces polluants. Nous avons réalisé une simulation du modèle MOCAGE à haute résolution spatio-temporelle sur la période 2012-2014. Nous avons ensuite évalué en détail ces simulations, en les comparant avec plusieurs mesures in situ issues de la plateforme AQeR et aux mesures aéroportées issues des campagnes ChArMEx. Nous avons constaté que MOCAGE surestimait l'O₃ de surface et sous-estimait le CO de surface. Alors que dans la troposphère libre, le modèle a tendance à surestimer l'O₃ et le CO. Dans un second temps, nous avons étudié plusieurs Périodes d'Observations Intensives (POI) réalisées lors des deux campagnes de mesures (TRAQA durant l'été 2012 et GLAM en août 2014) dans l'objectif de caractériser le transport des masses d'air polluées. En ce qui concerne la campagne TRQA, nous avons étudié 3 POI réalisées lors de cette campagne qui ont été déclenchées à trois situations météorologiques différentes (Mistral relativement fort, Mistral modéré établi, et un Mistral faible commençant). Nous avons montré que dans la situation du Mistral fort, des masses d'air riches en O₃ ont été transportées à longue distance depuis l'Océan Atlantique avant d'être injectées dans le Bassin Méditerranéen via le Mistral. La deuxième POI a été caractérisée par un maximum d'O₃ à 4 km d'altitude, dû à la subsidence des masses d'air riches en O₃ depuis la haute troposphère (8 à 10 km) au-dessus de l'Afrique de l'Ouest. Enfin, deux maxima d'O₃ ont été observés lors de la troisième POI dus principalement au transport à longue distance associé à une subsidence depuis la moyenne troposphère. En ce qui concerne les maxima observés près de la surface lors des 2 POI (Mistral modéré établi et Mistral faible commençant), l'O₃ et le CO ont été transportés depuis les pôles urbains (e.g. Marseille) extrêmement pollués durant cette période. Concernant la campagne GLAM, nous avons étudié deux épisodes de pollution observés lors d'un vol à 9,7 km d'altitude, un premier épisode détecté au-dessus de la Sardaigne a été caractérisé par une augmentation significative des concentrations d'aérosols, associée à une augmentation de CO, d'O₃ et de CH₄, et une diminution de l'humidité

relative. Le deuxième épisode de pollution a été détecté plus à l'ouest, au-dessus de Minorque. Cet épisode a été caractérisé par une augmentation des concentrations d'aérosols, associée à une faible augmentation de CO, d'O₃ et de CH₄, et une augmentation de l'humidité relative. D'une part, nous avons montré que les masses d'air qui coïncident avec le maximum de concentration d'aérosols prélevé au-dessus de la Sardaigne provenaient principalement du nord du Canada à une altitude de 7 km et des États-Unis à une altitude inférieure à 7 km. Ces aérosols détectés au-dessus de la Sardaigne sont originaires de feux de forêts en l'Amérique du Nord. D'autre part, nous avons montré que les masses d'air qui coïncident avec le maximum de concentration d'aérosols prélevé au-dessus de Minorque provenaient de l'Afrique de l'Ouest (poussières désertiques) entre 3 et 7 km d'altitude, et des États-Unis à une altitude inférieure à 7 km.

Enfin, nous avons dressé un bilan de l'O₃ et de CO sur le Bassin Méditerranéen pour l'année 2012 en utilisant le modèle MOCAGE. Même si les incertitudes de la méthode utilisée peuvent être relativement importantes, le Bassin Méditerranéen montre qu'il est importateur de CO vis à vis du reste du globe pendant le printemps et l'été. De plus l'O₃ est importé vers le Bassin Méditerranéen durant la période janvier-juin et exporté depuis le Bassin Méditerranéen le reste de l'année.

Les résultats obtenus lors de ce travail de thèse soulèvent de nouvelles questions et ouvrent différentes perspectives. D'abord, en ce qui concerne la surestimation des modèles ACCMIP à l'O₃ de surface. Certes, ces surestimations n'ont probablement pas d'impact sur l'évolution future relative de l'O₃, néanmoins les valeurs simulées restent significativement élevées par rapport à la réalité. Des études et des analyses de sensibilité pourraient permettre à priori de diagnostiquer les paramètres qui rentrent en jeu dans cette surestimation systématique de l'O₃ de surface. Plusieurs suppositions associent cette surestimation aux incertitudes liées aux cadastres d'émissions ou au dépôt de l'O₃ sur les surfaces maritimes, mais ces points restent à clarifier. Cette étude a permis de soulever une autre question quant à la disponibilité des mesures : (1) un manque d'observations dans le sud du Bassin Méditerranéen ne nous a pas permis d'évaluer les modèles ACCMIP et le modèle MOCAGE sur cette région et (2) le manque crucial d'observations de type «rural back-

ground» sur le Bassin Méditerranéen, ces stations sont caractérisées par leur éloignement des sources de pollution qui permettent d'étudier l'impact du transport à longue distance sur la qualité de l'air. Dans un premier temps, Il serait donc utile d'avoir davantage de stations de type «rural background» sur le Bassin Méditerranéen pour pouvoir étudier le transport à longue distance. De plus, Il faut aussi noter qu'il y a largement plus de mesures d'ozone que de CO sur ces stations. Dans un deuxième temps, il serait important à l'avenir de mettre en place des mesures de monoxyde de carbone, excellent traceur de pollution, sur les stations du type «rural background».

L'évaluation détaillée du modèle MOCAGE avec les différentes mesures in situ sol et aéroportées a permis de montrer les limites du modèle dans sa version actuelle pour simuler l'O₃ troposphérique, avec notamment une surestimation systématique de l'O₃. De nombreux travaux sont en cours pour améliorer la représentation des COVs dans le modèle, qui impactent directement les quantités d'O₃.

L'approche statistique utilisée pour identifier les régions sources de pollution nous a permis de désigner la troposphère libre au-dessus de la Mer de Norvège comme une région source d'O₃ à l'ouest du Bassin Méditerranéen. Le transport se fait à travers la subsidence depuis la troposphère libre et le transport à longue distance de ces masses d'air riches en O₃ vers le Bassin Méditerranéen. Il serait intéressant de quantifier la contribution de cette région source sur la variabilité de l'O₃ de surface mesurée à l'ouest du Bassin Méditerranéen.

L'étude des différentes POI de la campagne TRAQA nous a permis de mettre en évidence la subsidence des masses d'air riches en O₃ et pauvres en vapeur d'eau qui se mélangent ensuite avec le Mistral fort, pour transporter l'O₃ vers le Bassin Méditerranéen. Il serait donc intéressant d'étudier le mélange des masses d'air entre la troposphère libre et la couche limite quand le Mistral est renforcé.

Enfin, il serait judicieux à l'avenir que la communauté scientifique détermine des domaines précis pour calculer le bilan des polluants atmosphériques sur le Bassin Méditerranéen pour que les différentes études soient comparées.

Bibliographie

- Aichi, L. : Rapport sur le coût économique et financier de la pollution de l'air, Sénat, Paris, 2015.
- Akimoto, H. : Global air quality and pollution, *Science*, 302, 1716–1719, doi :10.1126/science.1092666, 2003.
- Ancellet, G., Pelon, J., Totems, J., Chazette, P., Bazureau, A., Sicard, M., Di Iorio, T., Dulac, F., and Mallet, M. : Long-range transport and mixing of aerosol sources during the 2013 North American biomass burning episode : analysis of multiple lidar observations in the western Mediterranean basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 4725–4742, 2016.
- Anderson, D. C., Nicely, J. M., Salawitch, R. J., Canty, T. P., Dickerson, R. R., Hanisco, T. F., Wolfe, G. M., Apel, E. C., Atlas, E., Bannan, T., et al. : A pervasive role for biomass burning in tropical high ozone/low water structures, *Nature communications*, 7, 10 267, 2016.
- Anderson, H., Bremner, S., Atkinson, R., Harrison, R., and Walters, S. : Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the west midlands conurbation of the United Kingdom : associations with fine and coarse particles, black smoke and sulphate, *Occupational and environmental medicine*, 58, 504–510, 2001.
- Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., and Sadeh, W. Z. : A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park, *Atmospheric Environment* (1967), 19, 1263–1270, 1985.

- Ashmore, M. : Assessing the future global impacts of ozone on vegetation, *Plant, Cell & Environment*, 28, 949–964, 2005.
- Auvray, M. and Bey, I. : Long-range transport to Europe : Seasonal variations and implications for the European ozone budget, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110, doi :10.1029/2004jd005503, 2005.
- Bank, W. : The cost of air pollution : strengthening the economic case for action. Washington, D.C. : World Bank Group., Tech. rep., URL <http://documents.worldbank.org/curated/en/781521473177013155/The-cost-of-air-pollution-strengthening-the-economic-case-for-action>, 2016.
- Barros, S. R. M., Dent, D., Isaksen, L., Robinson, G., Mozdzynski, G., and Wollenweber, F. : The IFS model : A parallel production weather code, *Parallel Computing*, 21, 1621–1638, 1995.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E. : A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127, 869–886, 2001.
- Begum, B. A., Kim, E., Jeong, C.-H., Lee, D.-W., and Hopke, P. K. : Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode, *Atmospheric Environment*, 39, 3719–3724, 2005.
- Bell, M. L., McDermott, A., Zeger, S. L., Samet, J. M., and Dominici, F. : Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000, *Jama*, 292, 2372–2378, doi :10.1001/jama.292.19.2372, 2004.
- Bell, M. L., Dominici, F., and Samet, J. M. : A meta-analysis of time-series studies of ozone and mortality with comparison to the national morbidity, mortality, and air pollution study, *Epidemiology (Cambridge, Mass.)*, 16, 436, 2005.

- Bell, M. L., Goldberg, R., Hogrefe, C., Kinney, P. L., Knowlton, K., Lynn, B., Rosenthal, J., Rosenzweig, C., and Patz, J. A. : Climate change, ambient ozone, and health in 50 US cities, *Climatic Change*, 82, 61–76, doi :10.1007/s10584-006-9166-7, 2007.
- Biagio, C. D., Doppler, L., Gaimoz, C., Grand, N., Ancellet, G., Raut, J.-C., Beekmann, M., Borbon, A., Sartelet, K., Attié, J.-L., et al. : Continental pollution in the western Mediterranean basin : vertical profiles of aerosol and trace gases measured over the sea during TRAQA 2012 and SAFMED 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 9611–9630, 2015.
- Blunden, J., Arndt, D. S., Sánchez-Lugo, A., Scambos, T. A., Schreck III, C. J., Stammerjohn, S., Willett, K. M., Diamond, H. J., Dunn, R. J., Gobron, N., et al. : State of the Climate in 2016, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 98, S93–S128, 2017.
- Carteret, M., André, M., and Pasquier, A. : Évaluation de la composition du parc automobile en Ile-de-France pour le calcul des émissions de polluants liés au trafic routier, 2268-3798, 2014.
- Change, I. C. : The Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2007.
- Cionni, I., Eyring, V., Lamarque, J.-F., Randel, W., Stevenson, D., Wu, F., Bodeker, G., Shepherd, T., Shindell, D., and Waugh, D. : Ozone database in support of CMIP5 simulations : results and corresponding radiative forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11 267–11 292, doi :10.5194/acpd-11-10875-2011, 2011.
- Clarke, L., Edmonds, J., Jacoby, H., Pitcher, H., Reilly, J., and Richels, R. : Scenarios of greenhouse gas emissions and atmospheric concentrations, US Department of Energy Publications, p. 6, 2007.
- Cohan, D. S., Hakami, A., Hu, Y., and Russell, A. G. : Nonlinear response of ozone to emissions : Source apportionment and sensitivity analysis, *Environmental Science & Technology*, 39, 6739–6748, 2005.

- Coleman, L., Varghese, S., Tripathi, O., Jennings, S., and O'Dowd, C. : Regional-scale ozone deposition to North-East Atlantic waters, *Advances in Meteorology*, 2010, doi : 10.1155/2010/243701, 2010.
- Cristofanelli, P. and Bonasoni, P. : Background ozone in the southern Europe and Mediterranean area : influence of the transport processes, *Environmental Pollution*, 157, 1399–1406, doi :10.1016/j.envpol.2008.09.017, 2009.
- Dablanc, L. : Urban goods movement and air quality policy and regulation issues in European cities, *Journal of Environmental Law*, 20, 245–266, 2008.
- Danielsen, E. F. and Bleck, R. : Research in four-dimensional diagnosis of cyclonic storm cloud systems., Tech. rep., PENNSYLVANIA STATE UNIV UNIVERSITY PARK, 1967.
- Demeyer, D. and Fievez, V. : Ruminants et environnement : la méthanogenèse, in : *Annales de zootechnie*, vol. 49, pp. 95–112, EDP Sciences, 2000.
- Dentener, F., Stevenson, D., Ellingsen, K. v., Van Noije, T., Schultz, M., Amann, M., Atherton, C., Bell, N., Bergmann, D., Bey, I., et al. : The global atmospheric environment for the next generation, *Environmental Science & Technology*, 40, 3586–3594, 2006.
- Déqué, M., Dreveton, C., Braun, A., and Cariolle, D. : The ARPEGE/IFS atmosphere model : a contribution to the French community climate modelling, *Climate Dynamics*, 10, 249–266, 1994.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris Jr, B. G., and Speizer, F. E. : An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England journal of medicine*, 329, 1753–1759, doi : 10.1056/nejm199312093292401, 1993.
- Dodge, M. C. : Effect of selected parameters on predictions of a photochemical model,

- Tech. rep., Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (USA). Environmental Sciences Research Lab., 1977.
- Dorling, S., Davies, T., and Pierce, C. : Cluster analysis : a technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry—method and applications, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26, 2575–2581, 1992.
- Draxler, R. R. : Hysplit (hybrid single-particle lagrangian integrated trajectory) model access via NOAA ARL ready website, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, 2010.
- Duncan, B., West, J. J., Yoshida, Y., Fiore, A. M., and Ziemke, J. : The influence of European pollution on ozone in the Near East and northern Africa, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2267–2283, doi :10.5194/acp-8-2267-2008, 2008.
- Eneroeth, K., Holmén, K., Berg, T., Schmidbauer, N., and Solberg, S. : Springtime depletion of tropospheric ozone, gaseous elemental mercury and non-methane hydrocarbons in the European Arctic, and its relation to atmospheric transport, *Atmospheric Environment*, 41, 8511–8526, 2007.
- Fitzgerald, J. W. : Marine aerosols : A review, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 533–545, 1991.
- Fleming, Z. L., Monks, P. S., and Manning, A. J. : Review : Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition, *Atmospheric Research*, 104, 1–39, 2012a.
- Fleming, Z. L., Monks, P. S., and Manning, A. J. : Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition, *Atmospheric Research*, 104, 1–39, 2012b.
- Formenti, P., Reiner, T., Sprung, D., Andreae, M. O., Wendisch, M., Wex, H., Kindred, D., Dewey, K., Kent, J., Tzortziou, M., et al. : STAAARTE-MED 1998 summer airborne

- measurements over the Aegean Sea 1. Aerosol particles and trace gases, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107, 2002.
- Forster, C., Wandinger, U., Wotawa, G., James, P., Mattis, I., Althausen, D., Simmonds, P., O'Doherty, S., Jennings, S. G., Kleefeld, C., et al. : Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106, 22 887–22 906, doi :10.1029/2001jd900115, 2001a.
- Forster, C., Wandinger, U., Wotawa, G., James, P., Mattis, I., Althausen, D., Simmonds, P., O'Doherty, S., Jennings, S. G., Kleefeld, C., et al. : Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106, 22 887–22 906, 2001b.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., et al. : Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2, in : *Climate Change 2007. The Physical Science Basis*, 2007.
- Fowler, D., Flechard, C., Cape, J. N., Storeton-West, R. L., and Coyle, M. : Measurements of ozone deposition to vegetation quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components, *Water, Air, and Soil Pollution*, 130, 63–74, 2001.
- Fox, J. and Weisberg, S. : *Multivariate linear models in R, An R Companion to Applied Regression*. Los Angeles : Thousand Oaks, 2011.
- Fromm, M. D. and Servranckx, R. : Transport of forest fire smoke above the tropopause by supercell convection, *Geophysical Research Letters*, 30, 2003.
- Fujino, J., Nair, R., Kainuma, M., Masui, T., and Matsuoka, Y. : Multi-gas mitigation analysis on stabilization scenarios using AIM global model, *The Energy Journal*, pp. 343–353, doi :10.5547/issn0195-6574-ej-volsi2006-nosi3-17, 2006.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier Van Der Gon, H., Facchini, M., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., et al. : Particulate matter, air

- quality and climate : lessons learned and future needs, *Atmospheric chemistry and physics*, 15, 8217–8299, doi :10.5194/acpd-15-521-2015, 2015.
- Gangoiti, G., Millán, M. M., Salvador, R., and Mantilla, E. : Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmospheric Environment*, 35, 6267–6276, doi :10.1016/s1352-2310(01)00440-x, 2001.
- Ganzeveld, L., Helmig, D., Fairall, C., Hare, J., and Pozzer, A. : Atmosphere-ocean ozone exchange : A global modeling study of biogeochemical, atmospheric, and waterside turbulence dependencies, *Global Biogeochemical Cycles*, 23, doi :10.1029/2008gb003301, 2009.
- Gillette, D. A., Blifford, I. H., and Fryrear, D. : The influence of wind velocity on the size distributions of aerosols generated by the wind erosion of soils, *Journal of Geophysical Research*, 79, 4068–4075, 1974.
- Giorgi, F. and Lionello, P. : Climate change projections for the Mediterranean region, *Global and planetary change*, 63, 90–104, doi :10.1016/j.gloplacha.2007.09.005, 2008.
- Goudie, A. and Middleton, N. : Saharan dust storms : nature and consequences, *Earth-Science Reviews*, 56, 179–204, doi :10.1016/s0012-8252(01)00067-8, 2001.
- Granier, C., Damas, S., Lioussé, C., Middleton, P., Mieville, A., Paulin, M., and Pignot, V. : The ECCAD Database : Emissions of Atmospheric Compounds & Compilation of Ancillary Data, *IGAC Newsletter*, pp. 18–20, 2012.
- Guerreiro, C. : Air quality in Europe : 2013 report, 2013.
- Guth, J., Josse, B., Marécal, V., and Joly, M. : Simulating Secondary Inorganic Aerosols using the chemistry transport model MOCAGE version R2. 15.0., *Geoscientific Model Development Discussions*, 8, 2015.
- Hansen, J. : Defusing the global warming time bomb, *Scientific American*, 290, 68–77, 2004.

- Haywood, J. and Shine, K. : The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget, *Geophysical Research Letters*, 22, 603–606, doi :10.1029/95gl00075, 1995.
- Hodnebrog, Ø., Stordal, F., and Berntsen, T. K. : Does the resolution of megacity emissions impact large scale ozone?, *Atmospheric environment*, 45, 6852–6862, doi :10.1016/j.atmosenv.2011.01.012, 2011.
- Hsu, Y.-K., Holsen, T. M., and Hopke, P. K. : Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago, *Atmospheric Environment*, 37, 545–562, 2003.
- Huang, L., Gong, S., Sharma, S., Lavoué, D., and Jia, C. : A trajectory analysis of atmospheric transport of black carbon aerosols to Canadian high Arctic in winter and spring (1990–2005), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5065–5073, 2010.
- Im, U. and Kanakidou, M. : Impacts of East Mediterranean megacity emissions on air quality, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 6335–6355, doi :10.5194/acp-12-6335-2012, 2012.
- Im, U., Markakis, K., Poupkou, A., Melas, D., Unal, A., Gerasopoulos, E., Daskalakis, N., Kindap, T., and Kanakidou, M. : The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3847–3864, doi :10.5194/acp-11-3847-2011, 2011.
- Jacob, D. J. and Winner, D. A. : Effect of climate change on air quality, *Atmospheric environment*, 43, 51–63, doi :10.1016/j.atmosenv.2008.09.051, 2009.
- Joly, M. and Peuch, V.-H. : Objective classification of air quality monitoring sites over Europe, *Atmospheric Environment*, 47, 111–123, doi :10.1016/j.atmosenv.2011.11.025, 2012a.
- Joly, M. and Peuch, V.-H. : Objective classification of air quality monitoring sites over Europe, *Atmospheric Environment*, 47, 111–123, 2012b.

- Jones, A., Thomson, D., Hort, M., and Devenish, B. : The UK Met Office's next-generation atmospheric dispersion model, NAME III, Air Pollution Modeling and its Application XVII, pp. 580–589, 2007.
- Josse, B., Simon, P., and Peuch, V.-H. : Radon global simulations with the multiscale chemistry and transport model MOCAGE, *Tellus B*, 56, 339–356, 2004.
- Kaiser, J., Heil, A., Andreae, M., Benedetti, A., Chubarova, N., Jones, L., Morcrette, J.-J., Razinger, M., Schultz, M., Suttie, M., et al. : Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power, *Biogeosciences*, 9, 527, 2012.
- Kalkstein, L. S., Tan, G., and Skindlov, J. A. : An evaluation of three clustering procedures for use in synoptic climatological classification, *Journal of climate and applied meteorology*, 26, 717–730, 1987.
- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., and Papadopoulos, A. : On the Long-Range transport of air pollutants from Europe to Africa, *Geophysical Research Letters*, 25, 619–622, doi :10.1029/97gl03317, 1998.
- Kallos, G., Papadopoulos, A., Katsafados, P., and Nickovic, S. : Transatlantic Saharan dust transport : Model simulation and results, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111, doi :10.1029/2005jd006207, 2006.
- Kampa, M. and Castanas, E. : Human health effects of air pollution, *Environmental pollution*, 151, 362–367, doi :10.1016/j.envpol.2007.06.012, 2008.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., et al. : Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 45, 1223–1235, doi :10.1016/j.atmosenv.2010.11.048, 2011.
- Kappos, A. D., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höpfe, P., Koch, E., Krause, G. H., Kreyling, W. G., Rauchfuss, K., et al. : Health effects of particles in

- ambient air, *International journal of hygiene and environmental health*, 207, 399–407, doi :10.1078/1438-4639-00306, 2004.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M. : Biogenic volatile organic compounds (VOC) : an overview on emission, physiology and ecology, *Journal of atmospheric chemistry*, 33, 23–88, 1999.
- Kiehl, J. T. and Trenberth, K. E. : Earth’s annual global mean energy budget, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 197–208, 1997.
- Kristiansen, N. I., Stohl, A., Olivière, D. J. L., Croft, B., Søvde, O. A., Klein, H., Christoudias, T., Kunkel, D., Leadbetter, S. J., Lee, Y., et al. : Evaluation of observed and modelled aerosol lifetimes using radioactive tracers of opportunity and an ensemble of 19 global models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3525–3561, 2016.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., and Dulac, F. : An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 34, 1293–1303, doi :10.1016/s1352-2310(99)00179-x, 2000.
- Kuenen, J., Visschedijk, A., Jozwicka, M., and Denier Van Der Gon, H. : TNO-MACC_II emission inventory ; a multi-year (2003–2009) consistent high-resolution European emission inventory for air quality modelling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 10 963–10 976, 2014.
- Lacressonnière, G., Peuch, V.-H., Arteta, J., Josse, B., Joly, M., Marécal, V., Saint Martin, D., Déqué, M., and Watson, L. : How realistic are air quality hindcasts driven by forcings from climate model simulations?, *Geoscientific Model Development*, 5, 1565, doi :10.5194/gmd-5-1565-2012, 2012.
- Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F. E., and Dockery, D. W. : Reduction in fine particulate air pollution and mortality : extended follow-up of the Harvard Six Cities study, *American journal of respiratory and critical care medicine*, 173, 667–672, 2006.
- Lamarque, J., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P., Cionni, I., Eyring, V., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Collins, W. J., Doherty, R., et al. : *The Atmospheric Chemistry*

- and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) : overview and description of models, simulations and climate diagnostics, *Geoscientific Model Development*, 6, 179–206, doi :10.5194/gmd-6-179-2013, 2013.
- Lebel, T., Parker, D. J., Flamant, C., Bourlès, B., Marticoréna, B., Mougin, E., Peugeot, C., Diedhiou, A., Haywood, J., Ngamini, J.-B., et al. : The AMMA field campaigns : multiscale and multidisciplinary observations in the West African region, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136, 8–33, 2010.
- Lefevre, F., Brasseur, G., Folkins, I., Smith, A., and Simon, P. : Chemistry of the 1991–1992 stratospheric winter : Three-dimensional model simulations, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 99, 8183–8195, 1994.
- Lelieveld, J. and Dentener, F. J. : What controls tropospheric ozone?, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 105, 3531–3551, doi :10.1029/1999jd901011, URL <https://doi.org/10.1029%2F1999jd901011>, 2000.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P., Dentener, F., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P., Heland, J., Holzinger, R., et al. : Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799, doi :10.1126/science.1075457, 2002.
- Louis, J.-F. : A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary-Layer Meteorology*, 17, 187–202, 1979.
- Lupu, A. and Maenhaut, W. : Application and comparison of two statistical trajectory techniques for identification of source regions of atmospheric aerosol species, *Atmospheric Environment*, 36, 5607–5618, 2002.
- MacQueen, J. et al. : Some methods for classification and analysis of multivariate observations, in : *Proceedings of the fifth Berkeley symposium on mathematical statistics and probability*, vol. 1, pp. 281–297, Oakland, CA, USA., 1967.
- Mallet, M., Dulac, F., Formenti, P., Nabat, P., Sciare, J., Roberts, G., Pelon, J., Ancellet, G., Tanré, D., Parol, F., et al. : Overview of the chemistry-aerosol Mediterra-

- nean experiment/aerosol direct radiative forcing on the Mediterranean climate (ChAr-MEx/ADRIMED) summer 2013 campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 455–504, 2016.
- Masclat, P. and Cachier, H. : Atmospheric particles. Physicochemical characteristics (in French), *Analisis*, 26, 11–16, 1998.
- McKee, D. : Tropospheric ozone : human health and agricultural impacts, CRC Press, doi :10.5860/choice.32-2752, 1993.
- Meleux, F., Solmon, F., and Giorgi, F. : Increase in summer European ozone amounts due to climate change, *Atmospheric environment*, 41, 7577–7587, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.05.048, 2007.
- Menuet, L., Mailler, S., Siour, G., Bessagnet, B., Turquety, S., Rea, G., Briant, R., Mallet, M., Sciare, J., Formenti, P., et al. : Ozone and aerosol tropospheric concentrations variability analyzed using the ADRIMED measurements and the WRF and CHIMERE models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 6159–6182, 2015.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., and Artnano, B. : Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe : experimental results from EC research projects, *Atmospheric environment*, 30, 1909–1924, doi :10.1016/1352-2310(95)00220-0, 1996.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G. : Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer : results from European research projects, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102, 8811–8823, doi :10.1029/96jd03610, 1997.
- Millán, M. M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M. J., Alonso, L., Gangoiti, G., and Navazo, M. : Ozone cycles in the western Mediterranean basin : interpretation of monitoring data in complex coastal terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39, 487–508, doi :10.1175/1520-0450(2000)039<0487:ocitwm>2.0.co;2, 2000.

- Moody, J. L., Oltmans, S. J., Levy, H., and Merrill, J. T. : Transport climatology of tropospheric ozone : Bermuda, 1988–1991, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100, 7179–7194, 1995.
- Moss, R. H., Edmonds, J. A., Hibbard, K. A., Manning, M. R., Rose, S. K., Van Vuuren, D. P., Carter, T. R., Emori, S., Kainuma, M., Kram, T., et al. : The next generation of scenarios for climate change research and assessment, *Nature*, 463, 747–756, doi : 10.1038/nature08823, 2010.
- Moulin, C., Lambert, C. E., Dulac, F., and Dayan, U. : Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation, *Nature*, 387, 691–694, 1997.
- Moulin, C., Lambert, C., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y., Guelle, W., Marticorena, B., et al. : Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103, 13 137–13 144, doi :10.1029/98jd00171, 1998.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., et al. : Anthropogenic and natural radiative forcing, *Climate change*, 423, 658–740, 2013.
- Myriokefalitakis, S., Daskalakis, N., Fanourgakis, G., Voulgarakis, A., Krol, M., de Brugh, J. A., and Kanakidou, M. : Ozone and carbon monoxide budgets over the Eastern Mediterranean, *Science of the Total Environment*, 563, 40–52, 2016.
- Nakicenovic, N., Alcamo, J., Grubler, A., Riahi, K., Roehrl, R., Rogner, H.-H., and Victor, N. : Special Report on Emissions Scenarios (SRES), A Special Report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2000.
- Nenes, A., Pandis, S. N., and Pilinis, C. : ISORROPIA : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquatic geochemistry*, 4, 123–152, 1998.

- Novelli, P. C., Steele, L. P., and Tans, P. P. : Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 97, 20 731–20 750, 1992.
- Olivier, J., Bouwman, A., Van der Hoek, K., and Berdowski, J. : Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990, in : Nitrogen, the Confer-Ns, pp. 135–148, Elsevier, 1998.
- on Climate Change, I. P. : Fourth Assessment Report : Climate Change 2007 : The AR4 Synthesis Report, Geneva : IPCC, URL <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>, 2007.
- Organization, W. H. et al. : Ambient air pollution : a global assessment of exposure and burden of disease, in : Ambient air pollution : a global assessment of exposure and burden of disease, 2016.
- Pace, G., Sarra, A. d., Meloni, D., Piacentino, S., and Chamard, P. : Aerosol optical properties at Lampedusa (Central Mediterranean). 1. Influence of transport and identification of different aerosol types, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 697–713, doi :10.5194/acp-6-697-2006, 2006.
- Pascal, M., de Crouy Chanel, P., Wagner, V., Corso, M., Tillier, C., Bentayeb, M., Blanchard, M., Cochet, A., Pascal, L., Host, S., et al. : The mortality impacts of fine particles in France, *Science of the Total Environment*, 571, 416–425, 2016.
- Pekney, N. J., Davidson, C. I., Zhou, L., and Hopke, P. K. : Application of PSCF and CPF to PMF-modeled sources of PM_{2.5} in Pittsburgh, *Aerosol Science and Technology*, 40, 952–961, 2006.
- Peuch, V.-H., Amodei, M., Barthet, T., Cathala, M., Josse, B., Michou, M., and Simon, P. : MOCAGE, MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle, in : Proceedings of Météo France : Workshop on atmospheric modelling, pp. 33–36, 1999.
- Polissar, A., Hopke, P., Paatero, P., Kaufmann, Y., Hall, D., Bodhaine, B., Dutton, E.,

- and Harris, J. : The aerosol at Barrow, Alaska : long-term trends and source locations, *Atmospheric Environment*, 33, 2441–2458, 1999.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., and Harris, J. M. : Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska, *Environmental science & technology*, 35, 4214–4226, 2001a.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., and Poirot, R. L. : Atmospheric aerosol over Vermont : chemical composition and sources, *Environmental science & technology*, 35, 4604–4621, 2001b.
- Pope III, C. A., Dockery, D. W., Spengler, J. D., and Raizenne, M. E. : Respiratory health and PM10 pollution : a daily time series analysis, *American Review of Respiratory Disease*, 144, 668–674, doi :10.1164/ajrccm/144.3_pt_1.668, 1991.
- Raub, J. A., Mathieu-Nolf, M., Hampson, N. B., and Thom, S. R. : Carbon monoxide poisoning—a public health perspective, *Toxicology*, 145, 1–14, doi :10.1016/s0300-483x(99)00217-6, 2000.
- Riahi, K., Rao, S., Krey, V., Cho, C., Chirkov, V., Fischer, G., Kindermann, G., Nakicenovic, N., and Rafaj, P. : RCP 8.5—A scenario of comparatively high greenhouse gas emissions, *Climatic Change*, 109, 33–57, doi :10.1007/s10584-011-0149-y, 2011.
- Ricaud, P., Sič, B., El Amraoui, L., Attié, J.-L., Zbinden, R., Huszar, P., Szopa, S., Parmentier, J., Jaidan, N., Michou, M., et al. : Impact of the Asian monsoon anticyclone on the variability of mid-to-upper tropospheric methane above the Mediterranean Basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 11 427–11 446, 2014.
- Ricaud, P., Zbinden, R., Catoire, V., Brocchi, V., Dulac, F., Hamonou, E., Canonici, J.-C., El Amraoui, L., Massart, S., Piguet, B., et al. : The GLAM airborne campaign across the Mediterranean Basin, *Bulletin of the American Meteorological Society*, doi : 10.1175/bams-d-16-0226.1, 2017.
- Robock, A. : Volcanic eruptions and climate, *Reviews of Geophysics*, 38, 191–219, 2000.

- Rosenzweig, C., Iglesias, A., Yang, X., Epstein, P. R., and Chivian, E. : Climate change and extreme weather events ; implications for food production, plant diseases, and pests, *Global change and human health*, 2, 90–104, 2001.
- Rouil, L., Honore, C., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Vautard, R., Beekmann, M., Flaud, J.-M., Dufour, A., Martin, D., et al. : PREV’AIR : an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90, 73–83, 2009.
- Saunio, M., Jackson, R., Bousquet, P., Poulter, B., and Canadell, J. : The growing role of methane in anthropogenic climate change, *Environmental Research Letters*, 11, 120 207, 2016.
- Schicker, I., Radanovics, S., and Seibert, P. : Origin and transport of Mediterranean moisture and air, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5089–5105, doi :10.5194/acp-10-5089-2010, 2010.
- Seibert, P. : Convergence and accuracy of numerical methods for trajectory calculations, *Journal of Applied Meteorology*, 32, 558–566, 1993.
- Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Baltensperger, U., Jost, D., and Schwikowski, M. : Trajectory analysis of high-alpine air pollution data, in : *Air pollution modeling and its application X*, pp. 595–596, Springer, 1994.
- Seity, Y., Brousseau, P., Malardel, S., Hello, G., Bénard, P., Bouttier, F., Lac, C., and Masson, V. : The AROME-France convective-scale operational model, *Monthly Weather Review*, 139, 976–991, 2011.
- Sharma, S., Andrews, E., Barrie, L., Ogren, J., and Lavoué, D. : Variations and sources of the equivalent black carbon in the high Arctic revealed by long-term observations at Alert and Barrow : 1989–2003, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111, 2006.

- Sic, B., El Amraoui, L., Marécal, V., Josse, B., Arteta, J., Guth, J., Joly, M., and Hammer, P. : Modelling of primary aerosols in the chemical transport model MOCAGE : development and evaluation of aerosol physical parameterizations., *Geoscientific Model Development*, 8, 2015.
- Sirois, A. and Bottenheim, J. W. : Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100, 2867–2881, 1995.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M., and Miller, H. : IPCC fourth assessment report (AR4), *Climate change*, 2007.
- Stein, A., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J., Cohen, M., and Ngan, F. : NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96, 2059–2077, 2015.
- Stevenson, D., Dentener, F., Schultz, M., Ellingsen, K., Van Noije, T., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C., Bell, N., et al. : Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* (1984–2012), 111, doi :10.1029/2005jd006338, 2006.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S. : A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102, 25 847–25 879, 1997.
- Stohl, A. : Computation, accuracy and applications of trajectories—a review and bibliography, *Atmospheric Environment*, 32, 947–966, 1998.
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., and Seibert, P. : A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements, *Atmospheric Environment*, 36, 4635–4648, 2002.
- Stohl, A., Forster, C., Eckhardt, S., Spichtinger, N., Huntrieser, H., Heland, J., Schlager, H., Wilhelm, S., Arnold, F., and Cooper, O. : A backward modeling study of inter-

- continental pollution transport using aircraft measurements, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108, doi :10.1029/2002jd002862, 2003.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G. : The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2461–2474, 2005.
- Taylor, K. E. : Summarizing multiple aspects of model performance in a single diagram, *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106, 7183–7192, doi :10.1029/2000jd900719, 2001.
- Taylor, K. E., Stouffer, R. J., and Meehl, G. A. : An overview of CMIP5 and the experiment design, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 93, 485–498, 2012.
- Teyssèdre, H., Michou, M., Clark, H., Josse, B., Karcher, F., Olivié, D., Peuch, V.-H., Saint-Martin, D., Cariolle, D., Attié, J.-L., et al. : A new tropospheric and stratospheric Chemistry and Transport Model MOCAGE-Climat for multi-year studies : evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5860, 2007.
- Thomson, A. M., Calvin, K. V., Smith, S. J., Kyle, G. P., Volke, A., Patel, P., Delgado-Arias, S., Bond-Lamberty, B., Wise, M. A., Clarke, L. E., et al. : RCP4. 5 : a pathway for stabilization of radiative forcing by 2100, *Climatic change*, 109, 77, 2011.
- Van Vuuren, D., Edmonds, J., Kainuma, M., Riahi, K., Thomson, A., Hibbard, K., Hurtt, G., Kram, T., Krey, V., Lamarque, J., et al. : The representative concentration pathways : an overview *Climatic Change*, 109 : 5-31, *Climatic Change*, 109, 5–31, doi : 10.1007/s10584-011-0148-z, URL <https://doi.org/10.1007%2Fs10584-011-0148-z>, 2011.
- Villeneuve, C. and Richard, F. : *Vivre les changements climatiques, L'effet de serre expliqué*, Multimondes, 2001.

- Weinmayr, G., Romeo, E., De Sario, M., Weiland, S. K., and Forastiere, F. : Short-term effects of PM₁₀ and NO₂ on respiratory health among children with asthma or asthma-like symptoms : a systematic review and meta-analysis, *Environmental health perspectives*, 118, 449, 2010.
- Wesely, M. and Hicks, B. : A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric environment*, 34, 2261–2282, 2000.
- Wild, O. : Modelling the global tropospheric ozone budget : exploring the variability in current models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2643–2660, doi :10.5194/acp-7-2643-2007, 2007.
- Wild, O., Fiore, A., Shindell, D., Doherty, R., Collins, W., Dentener, F., Schultz, M., Gong, S., MacKenzie, I., Zeng, G., et al. : Modelling future changes in surface ozone : a parameterized approach, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2037–2054, doi : 10.5194/acp-12-2037-2012, 2012.
- Williamson, D. L. and Rasch, P. J. : Two-dimensional semi-Lagrangian transport with shape-preserving interpolation, *Monthly Weather Review*, 117, 102–129, 1989.
- Yearbook, F. S. : World food and agriculture, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, p. 2013, 2013.
- Young, P., Archibald, A., Bowman, K., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., et al. : Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063–2090, doi :10.5194/acp-13-2063-2013, 2013.
- Yu, S., Eder, B., Dennis, R., Chu, S.-H., and Schwartz, S. E. : New unbiased symmetric metrics for evaluation of air quality models, *Atmospheric Science Letters*, 7, 26–34, doi :10.1002/asl.125, 2006.

Zeng, Y. and Hopke, P. K. : Methodological study applying three-mode factor analysis to three-way chemical data sets, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 7, 237–250, 1990.

Appendices

Annexe A

The GLAM airborne campaign across the Mediterranean Basin

THE GLAM AIRBORNE CAMPAIGN ACROSS THE MEDITERRANEAN BASIN

PHILIPPE RICAUD, RÉGINA ZBINDEN, VALÉRY CATOIRE, VANESSA BROCCHI, FRANÇOIS DULAC,
ERIC HAMONOU, JEAN-CHRISTOPHE CANONICI, LAAZIZ EL AMRAOUI, SÉBASTIEN MASSART, BRUNO PIGUET,
URI DAYAN, PIERRE NABAT, JEAN SCIARE, MICHEL RAMONET, MARC DELMOTTE, ALCIDE DI SARRA,
DAMIANO SFERLAZZO, TATIANA DI IORIO, SALVATORE PIACENTINO, PAOLO CRISTOFANELLI,
NIKOS MIHALOPOULOS, GIORGOS KOUVARAKIS, MICHAEL PIKRIDAS, CHRYSANTHOS SAVVIDES,
RODANTHI-ELISAVET MAMOURI, ARGYRO NISANTZI, DIOFANTOS HADJIMITSIS, JEAN-LUC ATTIE,
HÉLÈNE FERRÉ, YANNICK KANGAH, NIZAR JAIDAN, JONATHAN GUTH, PATRICK JACQUET,
STÉPHANE CHEVRIER, CLAUDE ROBERT, AURÉLIE BOURDON, JEAN-FRANÇOIS BOURDINOT,
JEAN-CLAUDE ETIENNE, GISELE KRYSZTOFIK, AND PIERRE THERON

The Gradient in Longitude of Atmospheric Constituents above the Mediterranean Basin (GLAM) 2014 airborne campaign performed original in situ observations of gases and aerosols across the Mediterranean troposphere, which, combined with satellite measurements and model outputs, highlight their summertime variability.

The Mediterranean is located in a transitional zone between subtropical and midlatitude regimes (Lionello 2012) and is highly sensitive to climate change. Global and regional model simulations show a pronounced decrease in precipitation (2000–2100), especially during the warm season (Giorgi and Lionello 2008). Observations over the last few decades show a similar decrease in precipitation (Shohami et al. 2011). In terms of anthropogenic pollution sources, the eastern Mediterranean is at the crossroads between four continents (North America, Europe, Africa, and Asia). The impact of these various continental sources, which include industrial and densely populated coastal areas (Kanakidou et al. 2011; Im and Kanakidou 2012) as well as forest fires (Pace et al. 2005; Cristofanelli et al. 2013), is still not fully understood, particularly when considering the

ozone (O_3) and carbon monoxide (CO) budgets in which methane (CH_4) plays an interactive role by way of its complex reactions with nitrogen oxides (NO_x ; Dentener et al. 2005). Polluted air masses may originate from Europe (e.g., Pace et al. 2006), Asia (e.g., Lelieveld et al. 2002; Randel and Park 2006), Africa (e.g., Ziv et al. 2004; Liu et al. 2009), or even North America (e.g., Forster et al. 2001; Formenti et al. 2002; Christoudias et al. 2012). Data from satellite observations and model outputs (e.g., Lelieveld et al. 2002; Nabat et al. 2013), reviewed in combination with measurements collected by campaigns such as the Mediterranean Intensive Oxidant Study (MINOS; Ladstätter-Weissenmayer et al. 2003; Scheeren et al. 2003), reveal that during the warm and dry summer season, air pollution above the Mediterranean often exceeds the concentrations observed over most of

the rest of Europe. This is due to the convergence of European, African, and Asian polluted air masses, the absence of rain to cleanse the atmosphere, and the high insolation that favors the formation of secondary pollutants such as ultrafine particles or ozone. Aerosol pollution might originate from various natural sources such as the African and Arabian deserts, active volcanoes, vegetation, or the sea surface. The summer Asian monsoon convection can lift greenhouse gases, pollutants, and aerosols originating in Asia up to the upper troposphere, where they are then carried toward the eastern Mediterranean basin by the Asian monsoon anticyclone. Once there, they accumulate and are subject to subsidence (Ricaud et al. 2014; Dayan et al. 2017).

Based on measurements from spaceborne instruments and outputs from chemistry–climate and chemistry–transport models, Ricaud et al. (2014) have shown that the atmospheric conditions in the western Mediterranean basin favor enrichment, for instance in CH_4 , which contrast with conditions in the eastern basin, as shown by the pioneering study carried out by Lelieveld et al. (2002). The reason for this is due to the dominant winds blowing from the west and Europe. This is true of almost all seasons and altitudes, apart from summer in the mid- to upper troposphere at altitudes between 5 and 9 km. In summer, pollutants (including CH_4) are trapped by the subsiding air masses that form part of the Asian monsoon anticyclone and driven toward the eastern Mediterranean basin, where they produce a strong local maximum. Kangah et al. (2017) looked

at another long-lived species: nitrous oxide (N_2O). Using spaceborne measurements, they were able to demonstrate the summertime enrichment of N_2O over the eastern Mediterranean basin, which is consistent with the increase in surface emissions and convective precipitation over the Indian subcontinent during the summer monsoon period. They state that N_2O over the eastern Mediterranean basin could be seen as the footprint of Asian summertime emissions.

The aim of the Gradient in Longitude of Atmospheric Constituents above the Mediterranean Basin (GLAM) airborne experiment was to document the east–west summertime gradients in atmospheric pollutants, including greenhouse gases and aerosols, in the lower atmosphere of the Mediterranean basin. The chosen period allowed for particular focus on the impact of the Asian monsoon on the air composition of the mid- and upper troposphere in the eastern section of the Mediterranean basin. In this part of the basin, in summer, pollutants and greenhouse gases measured by spaceborne instruments or calculated using models show strong spatial and temporal variability. In addition, we also explored the marine boundary layer over this part of the basin to produce a three-dimensional structure of the volume mixing ratios of the chemical compounds from the lowermost to the uppermost (~12 km) troposphere.

The airborne campaign took place between 6 and 10 August 2014. It followed an east–west flight path from France to Cyprus and gathered data using instruments on board the Falcon-20 (F-20)

AFFILIATIONS: RICAUD, ZBINDEN, EL AMRAOUI, PIGUET, NABAT, KANGAH, JAIDAN, GUTH, AND THERON—Météo-France, CNRM/CNRS, UMR 3589, Toulouse, France; CATOIRE, BROCCHI, JACQUET, CHEVRIER, ROBERT, AND KRYSZTOFIK—LPC2E, UMR 7328 CNRS-Université d'Orléans, France; DULAC, HAMONOU, RAMONET, AND DELMOTTE—Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France; CANONICI, BOURDON, BOURDINOT, AND ETIENNE: SAFIRE, Toulouse, France; MASSART—European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, Reading, United Kingdom; DAYAN—Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel; SCIARE AND PIKRIDAS—Energy Environment Water Research Centre, Cyprus Institute, Nicosia, Cyprus; MAMOURI—Energy Environment Water Research Centre, Cyprus Institute, Nicosia, and Cyprus University of Technology, Department of Civil Engineering and Geomatics, Limassol, Cyprus; DI SARRA, SFERLAZZO, DI IORIO, AND PIACENTINO—Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development (ENEA), Rome, Italy; CRISTOFANELLI—Institute of Atmospheric Sciences and Climates (ISAC)/National Research Council of Italy (CNR), Bologna, Italy; MIHALOPOULOS AND KOUVARAKIS—Environmental Chemical Processes

Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, Heraklion, Greece; SAVVIDES—Air Quality Section, Department of Labour Inspection, Nicosia, Cyprus; NISANTZI AND HADJIMITSIS—Department of Civil Engineering and Geomatics, Cyprus University of Technology, Limassol, Cyprus; ATTÍ—University of Toulouse, Laboratoire d'Aérodynamique, UMR 5560, Toulouse, France; FERRE—Service de Données de l'Omp, Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse, France

CORRESPONDING AUTHOR: Philippe Ricaud, philippe.ricaud@meteo.fr

The abstract for this article can be found in this issue, following the table of contents.

DOI:10.1175/BAMS-D-16-0226.1

In final form 13 July 2017

©2018 American Meteorological Society

For information regarding reuse of this content and general copyright information, consult the [AMS Copyright Policy](#).



This article is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 license](#).

aircraft belonging to the Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement (SAFIRE). The onboard equipment consisted primarily of a laser infrared spectrometer [Spectromètre InfraRouge In situ Toute altitude (SPIRIT)], which was able to measure CO, carbon dioxide (CO₂), CH₄, and N₂O as well as take additional measurements of aerosols, water vapor (H₂O), and O₃. The flight cruising altitude was 5,425 ± 55 m above mean sea level (MSL) on the outbound journey from Toulouse (France) to Larnaca (Cyprus) via Minorca (Spain), Lampedusa (Italy), and Heraklion (Crete) and 9,680 ± 50 m MSL on the return leg. Vertical profiles from the surface to about 12 km MSL were collected near the four landing sites (Minorca, Lampedusa, Heraklion, and Larnaca), and additional atmospheric profiles were generated and intermediate altitude transects performed south of Larnaca. Note that all profiles, except those gathered above Minorca, allow for comparison with the local routine monitoring measurements (surface and vertical profiles) taken at Lampedusa, Finokalia, and Cyprus. Forecasts and analyses obtained from the Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS; <https://atmosphere.copernicus.eu>) operated by the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF), as well as other model outputs and satellite observations, were used to interpret the GLAM campaign's measurements and quantify the impact of local sources versus long-range transport on the east–west gradient of atmospheric constituents by relevant altitude. In this paper, we describe the GLAM airborne campaign, the datasets provided, and some of its findings, most of which focus on the long-range transport of pollutants (O₃, CO), greenhouse gases (CH₄, CO₂), and aerosols. Particular emphasis has been given to the east–west variability of pollutants and greenhouse gases in the midtroposphere and the surface measurements of aerosols.

OVERVIEW OF THE GLAM EXPERIMENTAL DESIGN. *The airborne in situ measurements.* The SPIRIT instrument on board the F-20 was operated by a team from the Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), while the SAFIRE team operated the remaining instruments. Position, orientation, and speed were measured using a GPS-coupled inertial navigation system. Water vapor was measured using three different instruments: a capacitive thin-film sensor (Aerodata), which primarily measured relative humidity; a chilled mirror hygrometer (CR-2 model from Buck Research), which provided a dewpoint or

frost point temperature; and a tunable diode laser absorption spectroscopy hygrometer (WVSS-II from SpectraSensors). Ozone concentration was measured using the Mozart instrument, which is a modified version of a commercial ozone analyzer (TEI 49C), itself an early version of the instrument used for the Measurement of Ozone by Airbus In-Service Aircraft (MOZAIC) program (Marenco et al. 1998). Mozart's one-sigma (1σ) measurement accuracy is identical to the 1σ accuracy of the MOZAIC instruments, which has been estimated at ±[2 ppbv + 2%] (Thouret et al. 1998). The size-distributed number concentration of aerosol particles was provided by two optical spectrometers manufactured by Droplet Measurement Technologies (DMT): a passive cavity aerosol spectrometer probe (PCASP), measuring particles within the 0.095–3.1-μm-diameter range into 30 bins, and an ultra-high-sensitivity aerosol spectrometer (UHSAS-A), measuring particles within the 0.04–1.0-μm-diameter range into 99 bins. Both the PCASP and UHSAS-A instruments were mounted outside the aircraft, below the wings, and were consequently flown in the free airstream.

SPIRIT is an airborne infrared absorption spectrometer that can carry out the simultaneous measurement of several trace gases (McQuaid et al. 2013). It uses three continuous wave, distributed feedback, room temperature quantum cascade lasers (QCLs), allowing ultra-high spectral resolution (10⁻³ cm⁻¹) and for the scanning of the strong fundamental molecular ro-vibrational lines found in the midinfrared. During the GLAM campaign, measurements were taken at the following wavenumbers: 2,179.772 cm⁻¹ for ¹²C¹⁶O, 1,249.627 cm⁻¹ for ¹²C¹²H₄, 1,249.668 cm⁻¹ for ¹⁴N₂¹⁶O, and 2,307.513 cm⁻¹ for ¹²C¹⁸O¹⁶O. Total molecule abundances were calculated from the isotopic ratios reported in the High-Resolution Transmission (HITRAN) 2012 database (Rothman et al. 2013). The dry volume mixing ratios of the trace gases were calculated using optical cell pressure and temperature measurements (Guimbaud et al. 2011), and the water vapor mixing ratios were measured using either the WVSS-II hygrometer or SPIRIT. By comparing the data collected during other flights with those obtained from high-altitude instrumented surface stations belonging to the World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch network (Pic du Midi de Bigorre and Puy de Dôme, France), total 1σ uncertainties are estimated at ±4 ppbv for CO (at ~120 ppbv), that is, ~3.4%; ±8 ppmv for CO₂ (at ~395 ppmv), that is, ~2%; ±20 ppbv for CH₄ (at ~1,900 ppbv), that is, ~1.1%; and ±15 ppbv for N₂O (at ~325 ppbv), that is, ~4.5%.

TABLE 1. Dates, locations, and altitudes of the flights made during the GLAM airborne campaign.

Date	Flight No. ^a	Type	Start		End	
			Time (UTC)	Location	Time (UTC)	Location
6 Aug 2014	F1	Transect (alt: 5.4 km)	0714:01	Toulouse	0814:02	Minorca
	P1	Profile 0–12.2 km	0836:58	Minorca	0910:36	Minorca (landing: 0920:54 UTC)
	F2	Transect (alt: 5.4 km)	1110:43	Minorca	1248:00	Lampedusa
	P2	Profile 0–12.2 km	1311:05	Lampedusa	1352:27	Lampedusa
	F3	Transect (alt: 5.4 km)	0730:26	Lampedusa	0830:27	Heraklion
	P3	Profile 0–12.8 km	0957:14	Heraklion	1047:16	Heraklion
7 Aug 2014	F4	Transect (alt: 5.4 km)	1234:20	Heraklion	1334:21	Cyprus (near Paphos)
	P4	Profile 0–11.6 km	1423:00	Cyprus (near Tobal)	1500:50	Cyprus (near Tobal; northwest of Paphos)
	F4	Transect (alt: 3.0 km)	1500:50	Cyprus (Tobal)	1536:14	Larnaca
	F5	Transect (alt: 0.3 km)	1004:55	Larnaca	1104:56	Larnaca
8 Aug 2014	P5	Profile 0–13.0 km	1202:30	35.00°N, ~34.75°E	1244:28	35.00°N, ~34.75°E
	F6	Transect (alt: 5.4 km)	1443:55	Larnaca	1643:56	Larnaca
	P6	Profile 0–13.0 km	1652:18	APLON 33.15°N, 32.10°E	1729:39	APLON 33.15°N, 32.10°E
	Day off					
10 Aug 2014	F7	Transect (alt: 9.7 km)	0704:28	Larnaca	1016:35	Lampedusa
	F8	Transect (alt: 9.7 km)	1213:14	Lampedusa	1432:44	Toulouse

^a Only six vertical profiles (P1–P6) reaching an altitude of ~12 km are listed. Further vertical profiles were collected between either take off and the transect altitude (5.4 or 9.7 km) or the transect altitude and landing but are not shown here.

The airborne campaign. A list of the dates, locations, and altitudes of the eight flights made by the F-20 between 6 and 8 August, as well as on 10 August 2014, are provided in Table 1. A map of the flight paths is also provided in Fig. 1. The purpose of GLAM was to follow a west to east transect at an altitude of ~5 km (midtroposphere) on 6–7 August and a return east-to-west transect at an altitude of ~9 km (upper troposphere) on 10 August, with vertical profiles (0–12 km) collected in the vicinity of the landing airports. One

day (8 August) was also spent taking samples in the easternmost Mediterranean basin between the maritime boundary layer and the upper troposphere. On 6 August, two west-to-east flights were made: from Toulouse to Minorca (flight 1 or F1) with a profile (P1) collected above Minorca before landing and from Minorca to Lampedusa (flight 2 or F2) with a profile (P2) collected above Lampedusa before landing. On 7 August, two more west-to-east flights were made: from Lampedusa to Heraklion (flight 3 or F3) with a profile (P3) collected above Heraklion before landing and from Heraklion to Larnaca (flight 4 or F4) with a profile (P4) collected off the western coast of Cyprus before landing. On 8 August, two flights were made: i) off the southern coast of Larnaca in the maritime boundary layer (flight 5 or F5) with a profile (P5) collected off the eastern coast of Cyprus and ii) off the southern coast of Larnaca in the free and upper troposphere (flight 6 or F6) with a profile (P6) collected off the southern coast of Cyprus before landing. On 10 August, two east-to-west flights were made: from Larnaca to Lampedusa (flight 7 or F7) and from Lampedusa to Toulouse (flight 8 or F8). In the descending phase, the ground track of the F-20 profiles (P1–P6) covered an area smaller than $0.3^\circ \times 0.3^\circ$ (latitude by longitude) and generally ended near the sea surface. In the ascending phase, the partial profiles P1–P4 began at an altitude of around 5 km, P5 began at 0.3 km, and P6 began at about 9.7 km. In addition to these dedicated profiles collected while the aircraft was ascending/descending in spirals, some vertical excursions performed along the flight route (between



FIG. 1. Schematic diagram of GLAM campaign flights, transects, and vertical profiles. The red lines represent flights from Toulouse to Larnaca at an altitude of 5 km, while the green lines represent flights from Larnaca to Toulouse at an altitude of 9 km. The blue lines show the flights in the vicinity of Larnaca at altitudes of 300, 5,000, and 9,000 m. Vertical profiles captured between an altitude of ~12-km altitude and the surface are represented by a spiral.

takeoff and transit altitude and between transit altitude and landing) provided more information on the vertical profiles and have also been considered in this analysis. All the GLAM airborne data are freely available online (at http://mistrals.sedoo.fr/?q=glam&project_name=ChArMEx). Any user can access the GLAM data after being registered to the Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales (MISTRALS)/Chemistry–Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx) database.

The pre- and postanalysis of the model experimental design. Prior to and during the GLAM campaign, on the day before each flight, chemical and meteorological forecasts were provided by CAMS (chemical forecasts; Agustí-Panareda et al. 2014; Inness et al. 2015) and Météo-France (meteorological forecasts; Courtier et al. 1991). After the GLAM campaign, chemical and meteorological analyses were performed and comparisons were made between GLAM in situ data and satellite and surface measurements as well as chemical and meteorological analyses.

Based on the Composition-Integrated Forecasting System (C-IFS), CAMS/C-IFS provides real-time information and forecasts of the main atmospheric tracers (including CO_2 , CH_4 , O_3 , CO , and aerosols) at global and regional scales (Massart et al. 2014, 2016; Benedetti et al. 2009; Inness et al. 2015). In this paper, we use O_3 and CO analyses provided on a reduced linear Gaussian grid (N80, resolution of about $1.125^\circ \times 1.125^\circ$) and 60 vertical levels between the surface and 0.1 hPa. We also use CO_2 and CH_4

analyses provided on a reduced linear Gaussian grid (N256, resolution of about $0.70^\circ \times 0.70^\circ$). As an example, in Fig. 2, we have provided the forecast fields of pollutants (O_3 and CO) and greenhouse gases (CO_2 and CH_4) calculated by CAMS/C-IFS at 500 hPa at 1200 UTC on 6 August 2014. These forecasts were used for the first two flights (F1 and F2) as well as the F-20 flight track between Toulouse and Lampedusa.

Another model used in our study was Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle (MOCAGE; Peuch et al. 1999). It is a 3D chemistry transport model (CTM) that simulates the atmosphere between the planetary boundary layer and the stratosphere. MOCAGE is forced dynamically by external wind and temperature fields using analyses provided by Météo-France's operational model Action de Recherche Petite Echelle Grande Echelle (ARPEGE; Courtier et al. 1991). MOCAGE was run over a regional nested domain centered on the Mediterranean basin at a horizontal resolution of $0.2^\circ \times 0.2^\circ$ forced on its boundaries by a $2^\circ \times 2^\circ$ global domain, with 25 levels in the vertical domain of the GLAM measurements. In terms of emission inventories for chemical species for the global domain, we used the Global Emissions Initiative (GEIA; Guenther et al. 1995) inventory for natural emissions and the inventory developed by Lamarque et al. (2010) for the anthropogenic emissions. For the regional domain, we used the Monitoring Atmospheric Composition and Climate—Interim Implementation (MACC-II) inventory (Kuenen et al. 2011) for the anthropogenic emissions, the Global Fire Assimilation System (GFAS_1.1) product (Kaiser et al. 2012) for biomass burning emissions, and the GEIA inventory for

natural emissions. The MOCAGE model for aerosols was run independently from the simulation for chemical species. MOCAGE contains four primary aerosol species: desert dust (DD), sea salt (SS), black carbon (BC), and organic carbon (OC). A detailed description of all the aerosol parameterizations and emissions used in the MOCAGE model can be found in Sič et al. (2015).

Aire Limitée Adaptation Dynamique Développement International (ALADIN)-Climate is a regional climate model based on a bispectral, semi-implicit, semi-Lagrangian scheme. Version 5.3 (Nabat et al. 2015) was also used for the purposes of this study, with a 50-km horizontal resolution and 31 vertical levels. The model includes a prognostic aerosol scheme, adapted from the Global and Regional Earth-System (Atmosphere) Monitoring Using Satellite and In situ Data (GEMS) and MACC aerosol scheme (Morcrette et al. 2009; Benedetti et al. 2011; Michou et al. 2015). The aerosol species represented are dust, sea salt, sulfate, black carbon, and organic particles. The spatial domain of our simulations was designed to include all possible sources generating aerosols that could be transported over the Mediterranean basin, such as dust particles from the Saharan Desert and sea salt aerosols from the northern Atlantic Ocean. Further information on the aerosol scheme, as well as an evaluation of its performance, can be found in Nabat et al. (2015).

To follow the history of the air parcels sampled during the GLAM campaign's transects and measurement of profiles at a particular geographic position (latitude, longitude, and pressure), back and forward trajectories were analyzed using the British

Atmospheric Data Centre (BADC) Web Trajectory Service (<http://badc.nerc.ac.uk/community/trajectory/>), which is based on ECMWF analyses. We used ECMWF archives (2.5° resolution) with pressure vertical coordinates and selected the pressure vertical velocity for the vertical advection, with 1-h frequency over a 10-day period.

Air parcel trajectories were also simulated using the Flexible Particle (FLEXPART) dispersion model (see www.flexpart.eu/; Stohl et al.

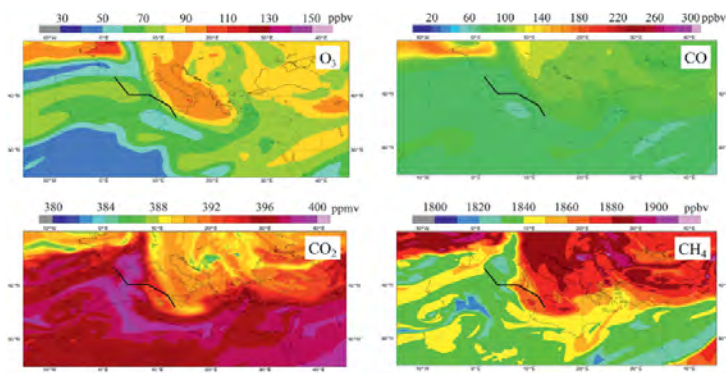


FIG. 2. Longitude–latitude cross sections of (top left) O_3 , (top right) CO, (bottom left) CO_2 , and (bottom right) CH_4 forecasts generated by CAMS/C-IFS at 1200 UTC 6 Aug 2014 at 500 hPa calculated at 0000 UTC 4 Aug 2014 available for the first two flights (F1 and F2, flight track represented by thick black line) between Toulouse and Lampedusa.

2005). The 20-day backward calculations (Seibert and Frank 2004) were performed along the flight track and are presented in Brocchi et al. (2017, manuscript submitted to *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*). For the meteorological fields, the input parameters from ECMWF as, for example, horizontal and vertical winds and temperature were used, with a horizontal resolution of $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ and 137 model levels. Every simulation consisted of 20,000 particles released at the flight location with full transport parameterization settings on. Aerosols were first simulated as a passive tracer without removal processes, and next by assuming a decreasing concentration of aerosols caused by dry and wet deposition. Aerosol-like transport properties were assumed to be similar to those of BC. Emission sensitivities for both simulations were extracted by multiplying the footprint (emission sensitivity) by the emission fluxes for dust from the Sahara and BC from biomass burning. In terms of emission inventories, the GFAS inventory was used for BC, and MOCAGE outputs were used for DD.

Finally, the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model (see <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>; Stein et al. 2015) was used to calculate 20-day back trajectories for the air parcels along the transect to assess their origins. These trajectories were calculated using global reanalysis data archives provided by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)'s National Centers for Environmental Prediction–National Center for Atmospheric Research (NCEP–NCAR) as the meteorological data input to the model. The global reanalyses are on a latitude–longitude grid of $2.5^\circ \times 2.5^\circ$.

The satellite data. We studied spaceborne O_3 products assimilated from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) and Microwave Limb Sounder (MLS), aerosol products from *Cloud–Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations* (CALIPSO), Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS), Spinning Enhanced Visible and Infrared Imager (SEVIRI), and Atmospheric Infrared Sounder (AIRS), and fire products from MODIS. Tropospheric ozone was examined using the ozone products derived from the visible and UV nadir-scanning OMI and the MLS on board the *Aura* satellite, which were assimilated into the Goddard Earth Observing System, version 5 (GEOS-5), data assimilation system (Ziemke et al. 2014; Wargan et al. 2015). The assimilated products were generated for 72 atmospheric levels with a $2.0^\circ \times 2.5^\circ$ horizontal resolution. For the purposes of the GLAM campaign,

only the 35 lowest layers were investigated to cover the lowermost troposphere up to about 100 hPa. The MODIS instruments on board the *Terra* and *Aqua* platforms were used to detect fire, smoke, cloud, and aerosols. Data obtained from NASA's Earth Observing System Data and Information System (EOSDIS) Worldview, version 0.9.0. (<https://earthdata.nasa.gov/worldview>), were used to identify fire occurrences. To highlight aerosols, this study used the dust score derived from day and night overpasses by the AIRS on board the *Aqua* platform, using Level1B AIRIBQAP_NRT data (https://cmr.earthdata.nasa.gov/search/concepts/C1233768981-GES_DISC.html), which indicated high levels of aerosols in Earth's atmosphere. The aerosol optical depth obtained from MODIS on *Aqua* and *Terra* was also used. The CALIPSO satellite, part of the international A-Train constellation, provided the 532-nm total (parallel and perpendicular) attenuated backscatter aerosol and vertical feature mask, retrieved from the NASA CALIPSO web page (<http://www-calipso.larc.nasa.gov/products/lidar/>). The SEVIRI instrument on board the Meteosat Second Generation (MSG) *Meteosat-10* geostationary platform provided the aerosol optical depth at 550 nm (AOD_{550}) over the sea. AOD_{550} was operationally produced in near-real time using European Organisation for the Exploitation of Meteorological Satellites (EUMETSAT) data obtained from the Cloud-Aerosol-Water-Radiation Interactions (ICARE) data and service center (see www.icare.univ-lille1.fr/msg/browse/; Thieuleux et al. 2005). For further information, we also used “natural” and “dust” false-color composite images produced by EUMETSAT (<http://oiswww.eumetsat.org/IPPS/html/MSG/RGB/>), which combine coincident images from several channels into a red–green–blue composition in order to highlight clouds and dust plumes. Near-real-time quick looks were available online during the campaign on the ChArMEx Operation Center server (<http://choc.sedoo.fr>).

The surface measurements. Table 2 lists the six surface background stations (located on three Mediterranean islands) where chemical species and aerosols were measured along the flight track during the GLAM campaign, either in situ at the surface or remotely in the atmosphere using active and passive techniques. The stations are located in Lampedusa, Italy (World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch regional station); Finokalia, Crete, Greece (European Monitoring and Evaluation Programme station and Aerosols, Clouds, and Trace Gases Research Infrastructure); and in Cyprus (air quality stations

TABLE 2. Surface stations and instruments used during the GLAM airborne campaign.						
Country	Stations	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Altitude (m MSL)	Instruments	Species
Italy	Lampedusa Island	35.52	12.63	45	Air quality	O ₃
					Picarro	CO
					Picarro	CH ₄
					Picarro	CO ₂
					Lidar	Aerosols
Crete Island, Greece	Finokalia	35.33	25.67	250	Air quality	O ₃
					Picarro	CO
					Picarro	CH ₄
					Picarro	CO ₂
					Scanning mobility particle sizer	Aerosols
Cyprus	Agia Marina-Xyliatou	35.03	33.05	520	Air quality	O ₃
	Ineia	34.96	32.40	665	Air quality	O ₃
	Troodos	34.94	32.87	1,819	Air quality	O ₃
	Limassol	34.68	33.04	10	Lidar	Aerosols

belonging to the Environmental Protection Agencies: Ineia, near the west coast; Agia Marina-Xyliatou, in the central region; Troodos in the central and elevated regions; and Limassol, on the south coast).

SCIENTIFIC OUTCOMES. To make the different datasets consistent and comparable, the volume mixing ratios of the chemical species measured during the GLAM campaign are all expressed in parts per billion by volume (ppbv) [or parts per million by volume (ppmv) for CO₂] with respect to dry air.

Intercontinental transport. We highlight here intercontinental transport processes based on two different analyses over the western and eastern Mediterranean. The first analysis over the western Mediterranean relies on measurements taken during the last flight on 10 August along the 9-km transect between Lampedusa and Toulouse, when episodes of intense aerosol loading were detected. The second analysis over the eastern Mediterranean is based on pollutant and greenhouse gas vertical profiles measured on 8 August in the upper troposphere off the coast of Cyprus.

WESTERN MEDITERRANEAN. During the last flight (F8) along the 9-km transect on 10 August, two episodes of intense aerosol loadings were detected between 1300 and 1400 UTC (Fig. 3). The first instance, detected between 1311 and 1315 UTC, and peaking at 1314 UTC, was located above Sardinia. The UHSAS-A and PCASP data revealed a huge

increase of around 100 particles per cubic centimeter (particles cm⁻³) in the 0.1–0.2- μ m size range, and 400 particles cm⁻³ in the 1.1–3.1- μ m size range. The rapid aerosol burden increase (two tiny spikes and one large peak) was correlated with increases in CO from ~100 to ~270 ppbv, O₃ from ~35 to ~70 ppbv, and CH₄ from ~1,900 to ~1,935 ppbv, while relative humidity dropped from 55% to 35%. During this episode, the aircraft flew through a thin, dark layer, typical of carbonaceous particles, located at an altitude of approximately 9 km (not shown). The aerosol measurements were delayed by 12 s compared to all the other measurements because of delays in the data analysis of outdoor (aerosols) versus indoor (all other species) records. The aerosol measurements presented in Fig. 3 take into account this adjustment.

The second episode occurred between 1351 and 1359 UTC, peaking at 1354 UTC. It was detected farther west, above Minorca, by UHSAS-A and PCASP and showed an elevated aerosol burden of ~450 particles cm⁻³ in the 0.1–0.2- μ m size range and ~200 particles cm⁻³ in the 1.1–3.1- μ m size range. This second episode was accompanied by a very weak increase in O₃ (~6 ppbv), CO (~10 ppbv), and CH₄ (~10 ppbv) but showed a significant increase in relative humidity from 80% to 100%, detected at 1354 UTC.

To assess the origin and nature of the aerosols measured during these two episodes, HYSPLIT was used to calculate 20-day back trajectories from the location, time, and altitude (~300 hPa) of

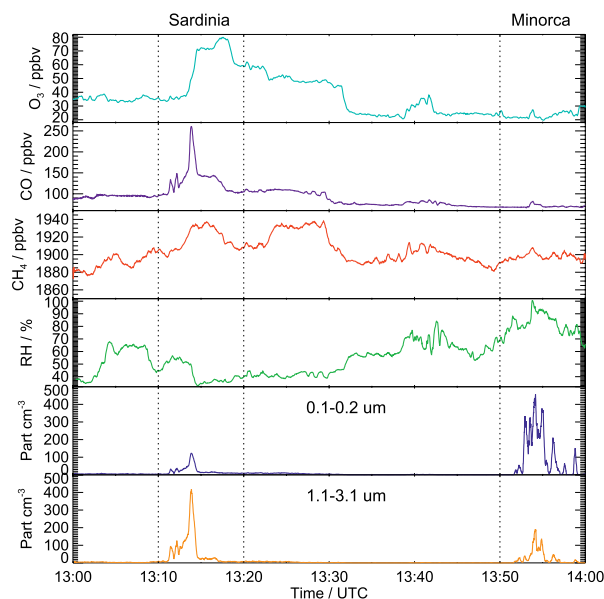
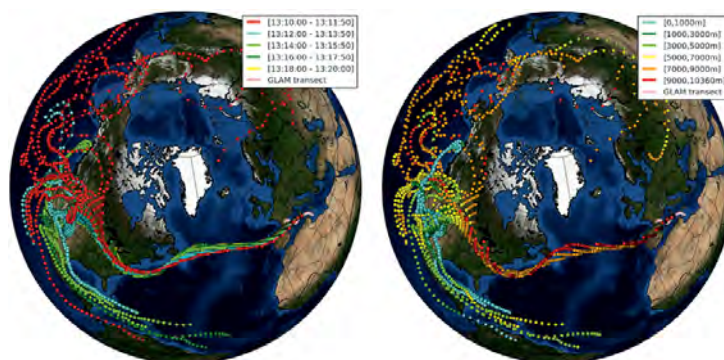


FIG. 3. (top to bottom) Time series of different compounds measured during flight 8 (between 1300 and 1400 UTC 10 Aug 2014) at an altitude of 9.7-km altitude (from east of Sardinia to west of Minorca): O₃ (light blue), CO (purple), CH₄ (red), and relative humidity (RH; green). Aerosols (particles cm⁻³) were measured by the UHSAS-A instrument (blue) in the 0.1–0.2- μ m size range and the PCASP instrument (orange) in the 1.1–3.1- μ m size range. Note that CO and RH represent raw data, while O₃, CH₄, and aerosols have been averaged using a 12-s running mean. Vertical dotted lines between 1310 and 1320 UTC and 1350 and 1400 UTC show the times during which the aircraft was above Sardinia and Minorca, respectively.

FIG. 4. The 20-day back trajectories initiated above Sardinia (1310–1320 UTC) at the altitude of the aircraft (~300 hPa), calculated by HYSPLIT every 6 h (one filled circle). (left) The trajectories are separated into five sets of 2-min intervals elapsing between 1310 and 1320 UTC: 1310–1312 (red), 1312–1314 (blue), 1314–1316 (light green), 1316–1318 (dark green), and 1318–1320 UTC (yellow). (right) The trajectories are separated into six sets along the vertical between 0 and 11 km: 0–1 (blue), 1–3 (dark green), 3–5 (light green), 5–7 (yellow), 7–9 (orange), and 9–11 km (red). The GLAM transect is represented by a pink line.



the respective aerosol observations over Sardinia (1310–1320 UTC) and Minorca (1350–1400 UTC). By tracing back trajectories from Sardinia (Fig. 4), it was revealed that the air parcels had originated in the northern territories (Canada) above an altitude of 7 km (1310–1312 UTC) and the United States below 7 km (1310–1320 UTC). Canada's northern territories and the western United States were regions in which numerous fires had been identified by MODIS over the course of more than 1 month (Fig. 5, top).

According to the Global Fire Emission Database (GFED; www.globalfiredata.org/), 2014 was the most intense year during the period 1997–2014 in terms of annual fire carbon emissions in the North American

boreal region. In 2014, the annual CH₄ emission estimate associated with forest fires was 1.22 Tg CH₄ compared with a 1997–2014 mean of 0.63 Tg CH₄. Annual peat fire emissions for 2014 were estimated to be 0.39 Tg CH₄ compared with a 1997–2014 mean of 0.15 Tg CH₄. It should be noted that the impact of permafrost thaw on CH₄ release may have been underestimated (Lawrence et al. 2015). In North America, pyroconvection processes associated with long-lasting and intense fires could explain the injection of black carbon, carbon monoxide, ozone, and methane into the mid- to upper troposphere and even the lower stratosphere (e.g., Fromm and Servranckx 2003). Smoke plumes of North American origin

have already been observed over Europe and the Mediterranean (Forster et al. 2001; Formenti et al. 2002). They have also been recently analyzed using airborne and spaceborne sensors during the Aerosol Direct Radiative Impact in the Mediterranean (ADRI-MED) experimental campaign (Ancellet et al. 2016). Elevated concentrations of CO and black carbon (Fig. 5, bottom left) caused by forest fires were indicated by MOCAGE over North America between 1 and 10 August.

Over Minorca (Fig. 6), the 20-day back trajectory calculation using HYSPLIT revealed that the majority of air parcels can be divided into two main routes: the first originating in West Africa (1352–1354 UTC) within an altitude range of 3–7 km and the second originating in the United States (remaining time periods) below an altitude of 7 km. The two routes converge to a strong depression located in the Atlantic Ocean (35°N, 50°W) and rapidly lift both pollutants and black carbons originating in the United States and

desert dusts originating in the Sahara from the lower-/midtroposphere to the upper troposphere. Indeed, MODIS desert dust images show regular aerosol outbursts (occurring every 2–3 days) traveling from the Sahara Desert to the Atlantic Ocean and toward the Caribbean Sea (Fig. 5, top right). This is consistent with the satellite climatology on African dust transport to the Atlantic (Moulin et al. 1997). It is worth mentioning that the HYSPLIT 20-day back trajectory calculations initiated above Sardinia and Minorca were consistent with the trajectories calculated using FLEXPART and BADC (not shown).

Measurements taken of aerosols using the spaceborne lidar Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization (CALIOP) on board the CALIPSO platform (Fig. 7) found, for example, the vertical structure of two aerosol subtypes during one nighttime orbit above the Atlantic Ocean at 0550 UTC 5 August 2014: 1) smoke over the northern part of the orbit (latitudes 50°–57°N, North Atlantic) at altitudes of between 2 and 7 km and 2) desert dust over the southern part of the orbit (latitudes

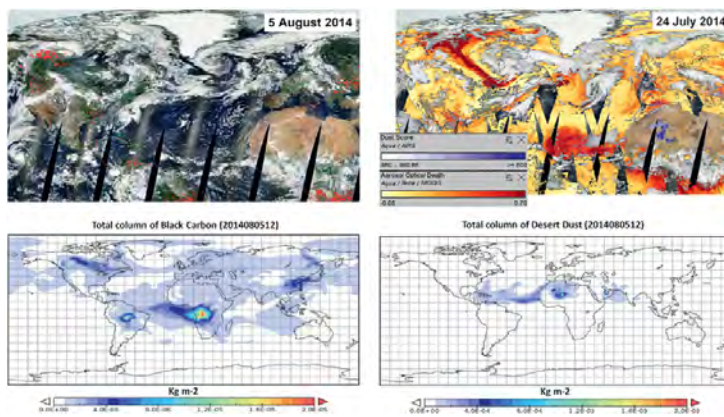


FIG. 5. (top left) MODIS reflectance (true color) and fires/thermal anomalies (red dots) as measured on 5 Aug 2014, showing intense fire events in the northern territories (Canada) and California/Oregon (United States). (top right) Multiple satellite images from AIRS (dust score, purple scale) and MODIS (aerosol optical depth, orange scale) overlaid on the corrected reflectance as measured by MODIS (grayscale) on 24 Jul 2014, showing the dust outflow from Africa and its propagation over the Atlantic Ocean. Dust scores greater than 400 indicate high levels of atmospheric aerosols. The coastlines are shown in dark gray. (bottom) Total column (kg m^{-2}) of (left) black carbon and (right) desert dust as calculated by MOCAGE at 1200 UTC 5 Aug 2014.

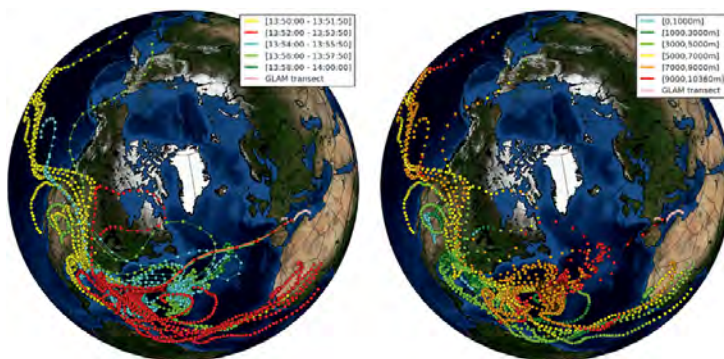


FIG. 6. As in Fig. 4, but initiated above Minorca (1350–1400 UTC). (left) The trajectories are separated into five sets of 2-min intervals elapsing between 1350 and 1400 UTC: 1350–1352 (yellow), 1352–1354 (red), 1354–1356 (blue), 1356–1358 (light green), and 1358–1400 UTC (dark green).

20°–25°N, Caribbean Sea/Bahamas) at altitudes of between 0 and 4 km, which would support our findings over Minorca.

Whichever routes explored from Sardinia or Minorca, at some stage the back trajectories encountered traces of stratiform and convective precipitation when ARPEGE meteorological analyses (not shown) were used. The impact of this is more significant over Minorca than Sardinia since trajectories initiated above Minorca reach lower latitudes than trajectories initiated above Sardinia. It has been established that once an air parcel encounters convective precipitation, it loses memory of its source region (Anderson et al. 2016). Nevertheless, using

the FLEXPART model, which includes washout processes (wet and dry depositions), it was possible to discern two routes arriving at Minorca (from West Africa and the United States) and one main route arriving at Sardinia from the United States/Canada (not shown). These findings are consistent with the outputs from the HYSPLIT model (see above). Furthermore, it has been confirmed that aerosols over Sardinia have their origins in biomass burning, while aerosols over Minorca come from desert dust. Finally, taking into account the ARPEGE analyses along the back trajectories, which include washout processes, we found that relative humidity was ~40%–50% above Sardinia and ~95%–100% above Minorca. These results are entirely consistent with the in situ airborne measurements taken during the GLAM campaign, which found relative humidity to be 35%–50% above Sardinia and 85%–100% above Minorca (see Fig. 3).

EASTERN MEDITERRANEAN. We will now turn to discussing the results from the GLAM vertical profiles measured around Cyprus on 8 August. The three O₃ profiles—P5 ascent, P5 descent, and P6 descent—are presented in Fig. 8 (left), which displays pressure data alongside vertical profiles from the MOCAGE model, the CAMS/C-IFS analyses at 1800 UTC, and

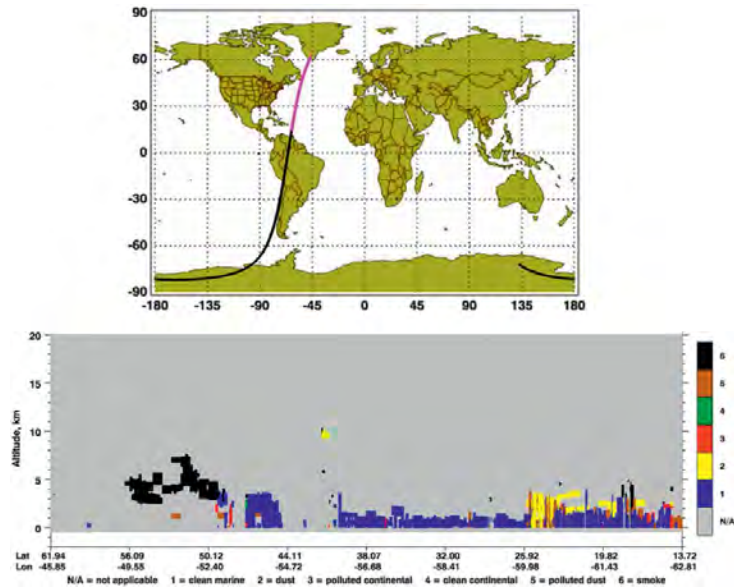


Fig. 7. (top) Nighttime orbit (pink portion of the orbit track) of the CALIPSO platform at 0550 UTC 5 Aug. (bottom) Vertical distribution of aerosol subtypes measured along the same orbit showing smoke (black), polluted dust (brown), dust (yellow), clean marine (blue), and polluted continental (red).

the daily averaged OMI/MLS O₃ measurements for 8 August. It is worth noting the consistency of the O₃ profile shapes from OMI/MLS, CAMS/C-IFS, MOCAGE, and GLAM, which show values of 52 ± 10 ppbv between the surface and 950 hPa (i.e., less than ~500 m), a first maximum of ~100 ppbv at 750–650 hPa (2.5–4.0 km), and a second maximum of 80–90 ppbv at 340–410 hPa (7.0–9.0 km). It is also worth noting the increasing variability with altitude between the observational datasets, the model outputs, and the analyses. Moreover, in the uppermost troposphere, the GLAM O₃ mixing ratio decreases with altitude from 40 ppbv above 300 hPa to a few parts per billion by volume at 200 hPa. Model outputs and satellite data indicate relatively low but rather constant values (45–75 ppbv) in this altitude range (Fig. 8). Upper-tropospheric O₃ minima, although infrequent, have already been reported in previous studies (e.g., Kley et al. 1996; Lawrence et al. 1999; Asman et al. 2003; Sahu et al. 2006). These studies pointed to, first, a probable (sub)tropical marine boundary layer origin and, second, the fact that the O₃ concentration remained constant during transport from the boundary layer to the upper troposphere. If we now consider the full range of constituents measured by the GLAM campaign, namely, H₂O,

O₃, CO, CH₄, and CO₂ (Fig. 8, right), the P5 profile produced on 8 August revealed a thick layer (labeled [I] in Fig. 8, right) between an altitude of 12.1 and 12.8 km (192–213 hPa) with a signature of low O₃, CO, and CH₄ and high CO₂ and H₂O.

To ascertain the origin of the 12.1–12.8-km-thick layer detected during the GLAM campaign, we calculated 10-day back trajectories for air masses at 180, 185, 190, and 195 hPa at 1800 UTC 8 August, which corresponded in terms of time and location with the vertical profiling performed during flight P5. Results are displayed on a latitude–longitude map (Fig. 9, top)

and along the vertical (Fig. 9, bottom). All the 10-day back trajectories indicate that the air masses originated above the Arabian Sea below 750 hPa and, for two of them, below 900 hPa within the maritime atmospheric boundary layer. Following the route of the back trajectories, the MOCAGE model indicated particularly low O₃ concentrations (less than 20 ppbv) in the maritime boundary layer over the Arabian Sea, which is consistent with the surface O₃ analyses provided by the CAMS/C-IFS project (Fig. 9, top). The O₃-depleted upper-tropospheric air over the eastern Mediterranean appears to be caused by long-range transport of the clean maritime atmospheric boundary layer above the Arabian Sea as well as a lack of O₃ photochemistry during transport. These O₃-depleted air masses moved from the Arabian Sea to the Indian subcontinent above the planetary boundary layer (800–600 hPa). Once inside the Asian monsoon system above Bangladesh (Fig. 9, bottom), they were lifted within less than 24 h to the upper troposphere (~150 hPa) and redistributed toward the eastern Mediterranean basin over the course of a few days via the Asian monsoon anticyclone. All of this is consistent with the general processes described in Ricaud et al. (2014) and would explain the anomalously low O₃ values in the upper troposphere above Larnaca.

It is worth noting that all air masses originating in the Arabian Sea's maritime boundary layer show a minimum in CH₄ and CO and a maximum in CO₂ using CAMS/C-IFS and a maximum in H₂O using meteorological analyses (not shown).

East–west variability. The east–west variability of O₃, CO, CH₄, and CO₂ was

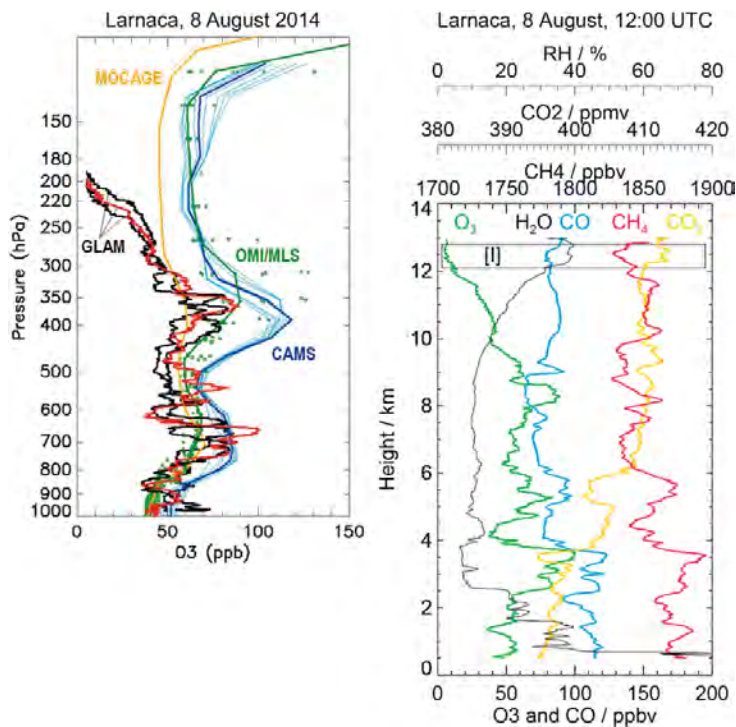


FIG. 8. (left) The O₃ vertical distributions vs pressure measured by GLAM on 8 Aug 2014 in the vicinity of Cyprus during the P5 ascent (red) and descent (black) around 1200 UTC, and the P6 descent at ~1800 UTC (black). Overlaid on this are the CAMS/C-IFS model results (blue) at 1800 UTC, the OMI/MLS assimilated daily products (green), and the MOCAGE model results (orange) at 1800 UTC. Note that the green line represents the daily averaged OMI/MLS profile at 34°N, 32.5°E, while the green stars highlight the variability within 34°N ± 2°, 32.5°E ± 2.5°. Similarly, the CAMS/C-IFS thick blue line represents the profile at 34.5°N, 32.25°E, while the thin blue lines highlight the variability within 34.5°N ± 0.75°, 32.25°E ± 0.75°, all of them modeled at 1800 UTC. (right) The O₃ (green), CO (blue), CH₄ (red), CO₂ (orange), and RH (black) vertical profiles as measured during the P5 ascent. The vertical layer labeled “[I]” represents a domain impacted by the lowermost troposphere of the Arabian Sea (see text and Fig. 9). Note that all the measurements, analyses, and model outputs shown have been averaged using a 10-s running mean.

investigated using GLAM in situ measurements and the CAMS/C-IFS analyses along the two horizontal transects between Minorca and Larnaca at an altitude of 5.4 km and Larnaca and Minorca at an altitude of 9.7 km. Figure 10, for example, illustrates the west-to-east variability of the four constituents at an altitude of 5.4 km along the three F2–4 flight tracks from Minorca to Larnaca, with GLAM and CAMS in collocation. It should be noted that the GLAM data have been averaged using a 20-s running mean. The CAMS/C-IFS analyses used in Fig. 10 are the analyses run at 1200 UTC on the relevant day as well as those run at 0600 UTC for flight F3 on 7 August, all of which used a 0.7° horizontal resolution. For the sake of clarity, in Fig. 10, the CAMS/C-IFS O₃ analyses have been debiased against the GLAM data by -30 ppbv. The means over the three flights in the GLAM measurements and in the CAMS/C-IFS analyses are calculated to be 50.7 and 81.9 ppbv for O₃; 94.9 and 84.8 ppbv for CO; 1,860.7 and 1,864.8 ppbv for CH₄; and 399.1 and 394.2 ppmv for CO₂. The associated standard deviations σ in the GLAM measurements and in the CAMS/C-IFS analyses are 15.0 and 16.3 ppbv for O₃; 20.8 and 8.9 ppbv for CO; 18.8 and 13.5 ppbv for CH₄; and 3.2 and 2.5 ppmv for CO₂. On average, there is a systematic difference between GLAM measurements and CAMS/C-IFS analyses as regards O₃ and CO₂, this being around -30 ppbv for the former, and +5 ppmv for the latter, greater than the intrinsic variability σ of the datasets. However, this difference is insignificant in the case of CO₂, since the overall uncertainty for GLAM is 8 ppmv. Consequently, the variability σ within the GLAM measurements and the CAMS/C-IFS analyses is very consistent, although GLAM CO variability is about twice as great as that of CAMS/C-IFS. It is important to note that the systematic negative difference of -30 ppbv between GLAM O₃ observations and CAMS/C-IFS O₃ analyses at an altitude of 5.4 km is consistent with the negative difference between OMI/MLS O₃ analyses and MOCAGE O₃ outputs and that of CAMS/C-IFS at 500 hPa, which is approximately 10–15 ppbv (Fig. 8).

In general, the fine structures in the longitudinal variability of the four species measured during the campaign GLAM are well captured by the CAMS/C-IFS analyses. For instance, on flight F2 at 1200 UTC, the net increase in O₃, CO, and CH₄ at 9°E longitude is present in the GLAM measurements and in the CAMS/C-IFS analyses, although this increase was about 2 times as large in the GLAM CH₄ data and 3 times as large for the CO data. The significant difference in terms of the horizontal resolution used by

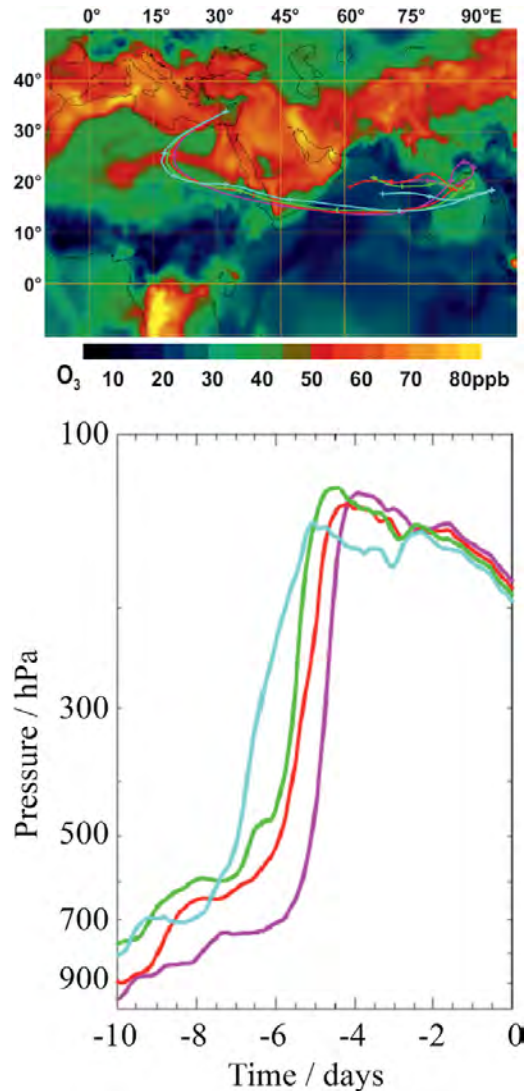


Fig. 9. (top) The 10-day back trajectories for air parcels located at 33.94°N, 32.05°E at 1800 UTC 8 Aug at 180 (pink line), 185 (red line), 190 (green line), and 195 (blue line) hPa. The trajectories are superimposed on the CAMS/C-IFS map for O₃ at 1,000 hPa at 1800 UTC 29 Jul 2014. (bottom) Vertical position (hPa) for the same 10-day back trajectories as provided in the top panel.

CAMS/C-IFS (70 km) and GLAM (200–400 m) could explain the disparity in the number of fine structures in the datasets. The west–east transect during F2 shows a net negative tendency in the GLAM CO₂ observations and in the CAMS/C-IFS CO₂ analyses. On

F3, GLAM measurements were taken at 0830 UTC. The importance of time coincidence when comparing CAMS/C-IFS analyses either at 0600 or 1200 UTC with the GLAM data are plain, since field structures can be either similar or delayed. At 0600 UTC, the CAMS/C-IFS analyses show a local maximum in O_3 at around 17°E longitude in accordance with the GLAM data, but no maximum in O_3 , CO , and CH_4 at 21°E longitude. Conversely, at 1200 UTC, the CAMS/C-IFS analyses show a local minimum in O_3 at around 17°E longitude in contradiction with the GLAM data but a maximum of O_3 , CO , and CH_4 at 21°E longitude in complete accordance with GLAM data. Both analyses tend to show a negative west-east tendency for CO_2 from 12° to 23°E as is supported by the GLAM data. Along flight F4 at 1300 UTC, the GLAM measurements and CAMS/C-IFS analyses for O_3 and CO fields at 1200 UTC agree, while the CH_4 and CO_2 fields differ. Finally, the Global Forecast System (GFS) of

NCEP indicated that the maxima of pollutants (O_3 and CO) and greenhouse gases (i.e., CH_4) observed by GLAM and analyzed in CAMS/C-IFS over Lampedusa on 6 August and Heraklion on 7 August were predominantly driven by the westerlies and the position of the low pressure system over Slovenia, which moved eastward to the Aegean Sea (not shown). The west-east gradient at an altitude of 5.4 km is essentially produced by regional atmospheric conditions but is also affected by the chemistry on a global scale because of the long-range transport of pollutants and greenhouse gases. This study on the tropospheric chemistry of different lifetime chemical species underlines how important a multiscale geographical and temporal approach is if we are to understand the origin of the anomalies and processes involved.

Comparisons with measurements obtained from surface stations. To further assess the quality of

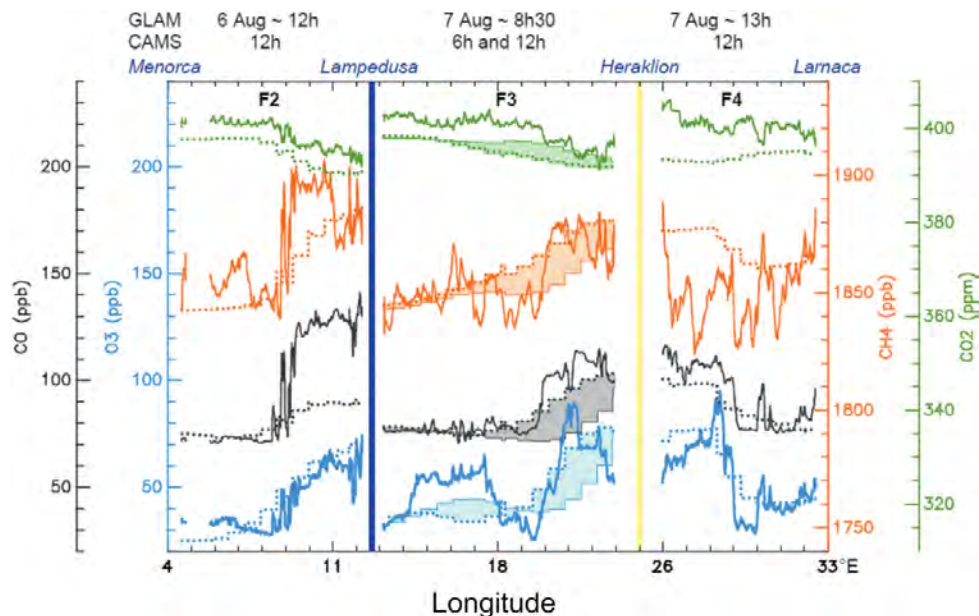


FIG. 10. West-east gradient: comparisons between GLAM (thick solid line) and CAMS/C-IFS (dotted line) analyses for the three transects (flights F2–F4) for O_3 (blue), CO (black), CH_4 (orange), and CO_2 (green). The flights followed a route from Minorca (at 1200 UTC 6 Aug) to Larnaca (at 1300 UTC 7 Aug) via Lampedusa and Heraklion and flew at an altitude of 5 km. Note that CAMS/C-IFS analyses for O_3 have been debiased by -30 ppbv. CAMS/C-IFS analyses were carried out at 1200 UTC, except during flight F3 (middle panel) between Lampedusa and Heraklion at 0830 UTC 7 Aug, for which CAMS/C-IFS analyses are also shown at 0600 UTC (thin solid line). The domain between 0600 and 1200 UTC has been shaded. The thick vertical dark blue line represents a 12-h nighttime stopover in Lampedusa between 6 and 7 Aug (in between F2 and F3), while the yellow vertical line represents a 2-h stopover in Heraklion around 1100 UTC 7 Aug in between F3 and F4. Note that all the GLAM data shown have been averaged using a 20-s running mean.

the GLAM measurements, we also used coincident measurements obtained from surface stations during the campaign. The time evolution data for O_3 , CO , CH_4 , CO_2 , and aerosols provided by these surface stations (Table 2) has been compared with GLAM airborne measurements taken over Lampedusa (Italy), Finokalia (Greece), and Cyprus. For the purposes of this study, we have only provided the aerosol vertical distributions investigated above Lampedusa and Limassol, comparing the GLAM profiles from the PCASP and UHSAS-A instruments, as well as the ground-based lidar instruments, with the outputs from the ALADIN-Climate and MOCAGE models. Figure 11 shows the number of aerosol particles integrated within several size ranges (137–234 nm for UHSAS-A and 105–550 nm for PCASP) along the vertical from 1310 to 1350 UTC (descending phase), derived from the GLAM P2 profile produced on 6 August at Lampedusa, along with the vertical distribution of the aerosol backscattering coefficient measured between 1310 and 1350 UTC

by the backscatter lidar installed on Lampedusa. The aerosol profile at Lampedusa is obtained with a fixed value of the extinction-to-backscatter ratio of 30 sr; this value is the most probable for desert dust found at Lampedusa [see Di Iorio et al. (2009) for further details on the backscatter lidar]. In the same figure, we have also provided the vertical distribution of total aerosols (sea salt, dust, organic aerosols, and black carbon) from the two models at Lampedusa at 1200 UTC 6 August. Although the GLAM profiles are obviously noisier than the lidar 30-m vertical resolution profiles, they all show 1) a maximum centered

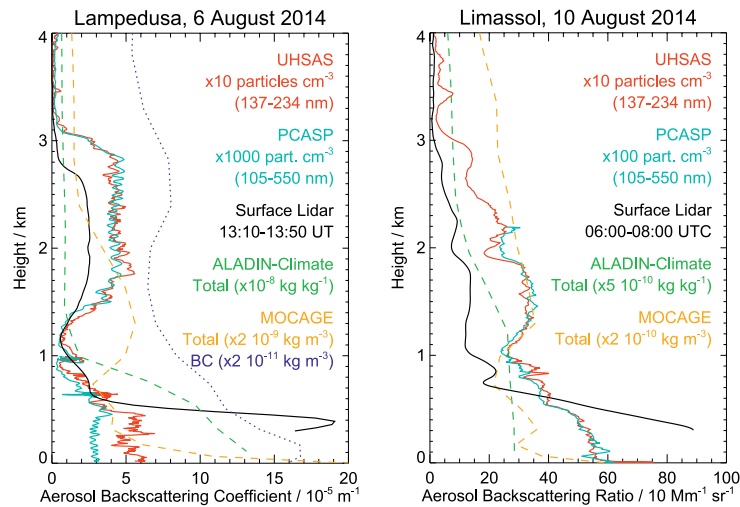


FIG. 11. (left) Vertical distributions of aerosol backscattering coefficient ($\times 10^{-5} m^{-1}$) measured between 1310 and 1350 UTC 6 Aug by the backscatter lidar instrument at Lampedusa (black line) alongside the number of particles cm^{-3} measured by UHSAS-A ($\times 10$) in the 137–234-nm size range (red) and PCASP ($\times 1,000$) in the 105–550-nm size range (light blue) in the vicinity of Lampedusa (mainly above the Mediterranean Sea) while collecting the P2 vertical profile. Also included are vertical distributions of the total aerosol (sea salt, dust, organic aerosol, and black carbon) mixing ratios ($\times 10^{-8} kg kg^{-1}$) calculated by ALADIN-Climate (green dashed line) and concentrations ($\times 2 \times 10^{-9} kg m^{-3}$) calculated by MOCAGE (orange dashed line), with an emphasis on BC concentrations ($\times 2 \times 10^{-11} kg m^{-3}$) calculated by MOCAGE (dotted dark blue) over Lampedusa at 1200 UTC 6 Aug. (right) Vertical distributions of aerosol backscattering ratio ($\times 10 Mm^{-1} sr^{-1}$) measured between 0600 and 0800 UTC 10 Aug by the Raman-polarization lidar system at Limassol (black line), alongside the number of particles cm^{-3} measured by UHSAS-A ($\times 10$) in the 137–234-nm size range (red) and by PCASP ($\times 100$) in the 105–550-nm size range (light blue) in the vicinity of Limassol, Crete (mainly above the Mediterranean Sea), when taking off on flight F7 at 0704 UTC. Also shown are the vertical distributions of total aerosol (sea salt, dust, organic aerosol, and black carbon) mixing ratios ($5 \times 10^{-10} kg kg^{-1}$) calculated by ALADIN-Climate (dashed green line) and concentrations ($\times 2 \times 10^{-10} kg m^{-3}$) calculated by MOCAGE (dashed orange) over Limassol at 0600 UTC 10 Aug. Note that the PCASP and UHSAS-A measurements have been averaged using a 5-s running mean.

at ~ 400 m in the lidar data and ~ 400 –500 m in the GLAM data, representing the boundary layer and 2) a wide secondary maximum at altitudes of between 1 and 3 km, representing the free troposphere. It is worthwhile mentioning that, because of instrumental limitations, the lidar signal below 300-m altitude cannot be used to retrieve a trustworthy backscattering profile. Although the peak at 400 m is a reliable feature in the aerosol profile, we cannot exclude that other layers with elevated backscattering are present below 300 m. The two models show a net maximum below 800–1,000 m, caused mainly

by sea salt and organic aerosols, which is consistent with the GLAM measurements. Above an altitude of 1 km, the two models differ: the vertical distribution of total aerosols produced by ALADIN-Climate is constant, while the MOCAGE distribution shows a pronounced maximum around 1.3 km, mainly caused by dust. At altitudes between 2 and 3 km, MOCAGE indicated a local maximum for black carbon concentrations. This is consistent with GLAM measurements, which suggested a maximum for particles or scattering coefficients at altitudes between 1 and 3 km. The 10-day back trajectories were calculated from Lampedusa at 1300 UTC 6 August (not shown). At 400 m (local aerosol maximum), air masses all originated from the west in the polluted European planetary boundary layer. Between 800 and 1,600 m (MOCAGE local dust maximum), the majority of air masses originated from the west of the Atlantic Ocean around 30°N, where it has been previously demonstrated that desert dust from the Sahara is regularly deposited at this time of year. This would explain why the ALADIN-Climate model was unable to calculate this maximum, since the sources were located outside of its study domain. At altitudes of between 2 and 3 km (MOCAGE local black carbon maximum), the majority of air masses originated from North America at latitudes greater than 45°N, where it has been previously demonstrated that fires were present at this time of year. This would again explain the absence of black carbons in this layer indicated by the ALADIN-Climate model.

The vertical distribution of aerosols was also investigated based on the GLAM measurements gathered during flight F7, which took off from Larnaca on 10 August. The PCASP and UHSAS-A instruments and the Raman polarization lidar system of Cyprus University of Technology installed at Limassol (10 m MSL) were used as well as the outputs from the ALADIN-Climate and MOCAGE models. The number of particles integrated within the same size ranges as described above for Lampedusa along the vertical at 0704 UTC are shown alongside the vertical distribution of the aerosol backscattering coefficient measured by the lidar system and averaged between 0600 and 0800 UTC (Fig. 11, right). The full overlap of the laser beam with the receiver field of view of the 20-cm Cassegrain telescope is obtained at heights around 300 m MSL. The overlap characteristics were checked by Raman lidar observations under clear-sky conditions at Limassol and the particle optical depth measured with a collocated sun photometer have been used as a constraint on the retrievals of the backscatter coefficient [see Mamouri et al. (2013),

Nisantzi et al. (2015), and Mamouri and Ansmann (2014) for further details on the lidar system]. In the same figure, we have also provided the vertical distribution of total aerosols (sea salt, dust, organic aerosol, and black carbon) obtained from the two models run at Limassol at 0600 UTC 10 August. All the measurements and model outputs except for those of ALADIN-Climate show a maximum aerosol loading in the boundary layer (300–1,000 m) and a secondary maximum at altitudes between 1 and 2 km. By comparison, ALADIN-Climate only indicated a local maximum in the lower troposphere (0–1 km). The 10-day back trajectories were calculated from Limassol at 0700 UTC 10 August (not shown). At an altitude of 400 m (first aerosol maximum), air masses mainly originated from the north in the polluted European planetary boundary layer and were composed of sea salt and organic aerosols. Between 1,000 and 2,000 m (second aerosol maximum), air masses originated from the north in the lower troposphere above Europe, at altitudes between 1,000 and 3,000 m, and were mainly composed of dust. Above an altitude of 3 km, air masses originated from the west in the polluted midtroposphere above the North American continent (4,500–6,000 m) and were affected by forest fire emissions as has been previously discussed.

FINAL COMMENTS. To investigate the summertime variability of different chemical constituents and aerosols between the west (~3°E) and east (~35°E) of the Mediterranean basin, as well as the impact of long-range transport on this variability, an airborne campaign was set up in August 2014 as part of the Chemistry–Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx) initiative in the framework of the Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales (MISTRALS) program. The Gradient in Longitude of Atmospheric Constituents above the Mediterranean Basin (GLAM) airborne campaign took place from 6 to 10 August 2014 and followed a route from Toulouse (France) to Larnaca (Cyprus) via Minorca (Spain), Lampedusa (Italy), and Heraklion (Crete). The outbound flight altitude was 5.4 km MSL, while on the return flight the altitude was 9.7 km MSL. Vertical profiles were also collected between the surface and approximately 12 km MSL around the landing sites. Aerosols, winds, radiation, humidity, and chemical compounds (O_3 , CO , CH_4 , and CO_2) were measured in situ by basic instruments and an infrared laser spectrometer (SPIRIT instrument) aboard the SAFIRE F-20 aircraft. The CAMS/C-IFS forecasts and analyses provided by

ECMWF, along with satellite and surface measurements and model outputs, and back and forward trajectory calculations helped in the interpretation of the measurements obtained during the GLAM campaign. Of all the results yielded over the course of the eight flights, the variability of pollutants, greenhouse gases, and aerosols along the vertical and the horizontal between the boundary layer and the upper troposphere, and the west and east of the Mediterranean basin, tend to show the impact of intercontinental transport. Different corridors were explored from North America, West Africa, Asia, and the Arabian Sea. Models tend to reproduce the variability observed in the GLAM in situ measurements but with fewer structures and with some biases. These key results will be more thoroughly examined, along with several new processes (such as subsidence, stratosphere-to-troposphere transport, and surface measurements) in forthcoming papers (e.g., Brocchi et al. 2017, manuscript submitted to *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*). The success of the GLAM campaign and the results obtained, which demonstrate the strong link in summer between the eastern Mediterranean basin and Asia, particularly the Arabian Sea/Peninsula and the Indian subcontinent, emphasize the need for a new airborne campaign to be conducted between these two regions as part of the ChArMEx project.

ACKNOWLEDGMENTS. We thank the following institutes and programs for funding our study: Centre National de la Recherche Scientifique-Institut National des Sciences de l'Univers (CNRS-INSU); Météo-France; Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) through the Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales (MISTRALS)/Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx) program; Météo-France and Airbus Space and Defense for funding Y. Kangah's PhD thesis; Labex VOLTAIRE (ANR-10-LABX-100-01) for funding V. Brocchi's Ph.D. thesis; Météo-France and the Région Midi-Pyrénées for funding N. Jaidan's Ph.D. thesis; and NextData MIUR Project for funding surface O₃ measurements at Lampedusa. SAFIRE is a joint facility provided by CNRS, Météo-France, and CNES dedicated to flying research aircraft. We thank Dr. C. Delire and Dr. C. Carcaillet for their helpful discussions on methane emissions induced by fire and permafrost. Thanks are also due to the British Atmospheric Data Centre, part of the Natural Environment Research Council's (NERC) National Centre for Atmospheric Science (NCAS), for calculating trajectories and providing access to European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) data; the Global Modeling and

Assimilation Office (GMAO) at NASA's Goddard Space Flight Center for the OMI and MLS analysis; and NASA's EOSDIS Worldview facilities for their MODIS and AIRS data. Finally, we thank the two anonymous reviewers for their fruitful comments.

REFERENCES

- Agustí-Panareda, A., and Coauthors, 2014: Forecasting global atmospheric CO₂. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 11 959–11 983, <https://doi.org/10.5194/acp-14-11959-2014>.
- Ancellet, G., and Coauthors, 2016: Long-range transport and mixing of aerosol sources during the 2013 North American biomass burning episode: Analysis of multiple lidar observations in the western Mediterranean Basin. *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 4725–4742, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4725-2016>.
- Anderson, D. C., and Coauthors, 2016: A pervasive role for biomass burning in tropical high ozone/low water structures. *Nat. Commun.*, **7**, 10267, <https://doi.org/10.1038/ncomms10267>.
- Asman, W. A. H., M. G. Lawrence, C. A. M. Brenninkmeijer, P. J. Crutzen, J. W. M. Cuijpers, and P. Nédélec, 2003: Rarity of upper-tropospheric low O₃ mixing ratio events during MOZAIC flights. *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 1541–1549, <https://doi.org/10.5194/acp-3-1541-2003>.
- Benedetti, A., and Coauthors, 2009: Aerosol analysis and forecast in the ECMWF Integrated Forecast System: 2. Data assimilation. *J. Geophys. Res.*, **114**, D13205, <https://doi.org/10.1029/2008JD011115>.
- , J. W. Kaiser, and J.-J. Morcrette, 2011: Aerosols [in "State of the Climate in 2010"]. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **92**, S65–S67, <https://doi.org/10.1175/1520-0477-92.6.S1>.
- Christoudias, T., A. Pozzer, and J. Lelieveld, 2012: Influence of the North Atlantic Oscillation on air pollution transport. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 869–877, <https://doi.org/10.5194/acp-12-869-2012>.
- Courtier, P., C. Freydier, J. F. Geleyn, F. Rabier, and M. Rochas, 1991: The ARPEGE project at METEO-FRANCE. *Proc. ECMWF Workshop Numerical Methods in Atmospheric Modelling*, Shinfield Park, Reading, United Kingdom, ECMWF, 193–231.
- Cristofanelli, P., and Coauthors, 2013: Influence of biomass burning and anthropogenic emissions on ozone, carbon monoxide and black carbon at the Mt. Cimone GAW-WMO global station (Italy, 2165 m asl). *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 15–30, <https://doi.org/10.5194/acp-13-15-2013>.
- Dayan, U., P. Ricaud, R. Zbinden, and F. Dulac, 2017: Atmospheric pollution over the eastern

- Mediterranean during summer – a review. *Atmos. Chem. Phys.*, **17**, 13233–13263, <https://doi.org/10.5194/acp-17-13233-2017>.
- Dentener, F., D. Stevenson, J. Cofala, R. Mechler, M. Amann, P. Bergamaschi, F. Raes, and R. Derwent, 2005: The impact of air pollutant and methane emission controls on tropospheric ozone and radiative forcing: CTM calculations for the period 1990–2030. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1731–1755, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1731-2005>.
- Di Iorio, T., A. di Sarra, D. M. Sferlazzo, M. Cacciani, D. Meloni, F. Monteleone, D. Fuà, and G. Fiocco, 2009: Seasonal evolution of the tropospheric aerosol vertical profile in the central Mediterranean and role of desert dust. *J. Geophys. Res.*, **114**, D02201, <https://doi.org/10.1029/2008JD010593>.
- Formenti, P., and Coauthors, 2002: STAAARTE-MED 1998 summer airborne measurements over the Aegean Sea. 1. Aerosol particles and trace gases. *J. Geophys. Res.*, **107**, 4450, <https://doi.org/10.1029/2001JD001337>.
- Forster, C., and Coauthors, 2001: Transport of boreal forest fire from Canada to Europe. *J. Geophys. Res.*, **106**, 22887–22906, <https://doi.org/10.1029/2001JD900115>.
- Fromm, M. D., and R. Servranckx, 2003: Transport of forest fire smoke above the tropopause by supercell convection. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1542, <https://doi.org/10.1029/2002GL016820>.
- Giorgi, F., and P. Lionello, 2008: Climate change projections for the Mediterranean region. *Global Planet. Change*, **63**, 90–104, <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2007.09.005>.
- Guenther, A., and Coauthors, 1995: A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.*, **100**, 8873–8892, <https://doi.org/10.1029/94JD02950>.
- Guimbaud, C., and Coauthors, 2011: A portable infrared laser spectrometer for flux measurements of trace gases at the geosphere–atmosphere interface. *Meas. Sci. Technol.*, **22**, 075601, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/7/075601>.
- Im, U., and M. Kanakidou, 2012: Impacts of east Mediterranean megacity emissions on air quality. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 6335–6355, <https://doi.org/10.5194/acp-12-6335-2012>.
- Inness, A., and Coauthors, 2015: Data assimilation of satellite-retrieved ozone, carbon monoxide and nitrogen dioxide with ECMWF's composition-IFS. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 5275–5303, <https://doi.org/10.5194/acp-15-5275-2015>.
- Kaiser, J. W., and Coauthors, 2012: Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power. *Biogeosciences*, **9**, 527–554, <https://doi.org/10.5194/bg-9-527-2012>.
- Kanakidou, M., and Coauthors, 2011: Megacities as hot spots of air pollution in the east Mediterranean. *Atmos. Environ.*, **45**, 1223–1235, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.048>.
- Kangah, Y., and Coauthors, 2017: Summertime mid-to-upper tropospheric nitrous oxide over the Mediterranean as a footprint of Asian emissions. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **122**, 4746–4759, <https://doi.org/10.1002/2016JD026119>.
- Kley, D., P. J. Crutzen, H. G. J. Smit, H. Vömel, S. J. Oltmans, H. Grassl, and V. Ramanathan, 1996: Observations of near-zero ozone concentrations over the convective Pacific: Effects on air chemistry. *Science*, **274**, 230–233, <https://doi.org/10.1126/science.274.5285.230>.
- Kuenen, J., H. Denier van der Gon, A. Visschedijk, H. van der Brugh, and R. van Gijlswijk, 2011: MACC European emission inventory for the years 2003–2007. TNO Rep. TNO-060-UT-2011-00588, 49 pp.
- Ladstätter-Weissenmayer, A., and Coauthors, 2003: Transport and build-up of tropospheric trace gases during the MINOS campaign: Comparison of GOME, in situ aircraft measurements and MATCH-MPIC-data. *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 1887–1902, <https://doi.org/10.5194/acp-3-1887-2003>.
- Lamarque, J.-F., and Coauthors, 2010: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: Methodology and application. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 7017–7039, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010>.
- Lawrence, D. M., C. D. Koven, S. C. Swenson, W. J. Riley, and A. G. Slater, 2015: Permafrost thaw and resulting soil moisture changes regulate projected high-latitude CO₂ and CH₄ emissions. *Environ. Res. Lett.*, **10**, 094011, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/9/094011>.
- Lawrence, M. G., P. J. Crutzen, and P. J. Rasch, 1999: Analysis of the CEPEX ozone data using a 3D chemistry-meteorology model. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **125**, 2987–3009, <https://doi.org/10.1002/qj.49712556010>.
- Lelieveld, J., and Coauthors, 2002: Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science*, **298**, 794–799, <https://doi.org/10.1126/science.1075457>.
- Lionello, P., Ed., 2012: *The Climate of the Mediterranean Region: From the Past to the Future*. Elsevier, 592 pp.
- Liu, J. J., D. B. A. Jones, J. R. Worden, D. Noone, M. Parrington, and J. Kar, 2009: Analysis of the summertime buildup of tropospheric ozone abundances over the Middle East and North Africa as observed by the tropospheric emission spectrometer

- instrument. *J. Geophys. Res.*, **114**, D05304, <https://doi.org/10.1029/2008JD010805>.
- Mamouri, R. E., and A. Ansmann, 2014: Fine and coarse dust separation with polarization lidar. *Atmos. Meas. Tech.*, **7**, 3717–3735, <https://doi.org/10.5194/amt-7-3717-2014>.
- , A. Ansmann, A. Nisantzi, P. Kokkalis, A. Schwarz, and D. Hadjimitsis, 2013: Low Arabian extinction to backscatter ratio. *Geophys. Res. Lett.*, **40**, 4762–4766, <https://doi.org/10.1002/grl.50898>.
- Marengo, A., and Coauthors, 1998: Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIK airborne program, an overview. *J. Geophys. Res.*, **103**, 25 631–25 642, <https://doi.org/10.1029/98JD00977>.
- Massart, S., and Coauthors, 2014: Assimilation of atmospheric methane products into the MACC-II system: From SCIAMACHY to TANSO and IASI. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 6139–6158, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6139-2014>.
- , and Coauthors, 2016: Ability of the 4-D-Var analysis of the GOSAT BESD XCO₂ retrievals to characterize atmospheric CO₂ at large and synoptic scales. *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 1653–1671, <https://doi.org/10.5194/acp-16-1653-2016>.
- McQuaid, J., and Coauthors, 2013: In situ trace gas measurements. *Airborne Measurements for Environmental Research: Methods and Instruments*, M. Wendisch and J.-L. Brenguier, Eds., Wiley, 77–155, <https://doi.org/10.1002/9783527653218.ch3>.
- Michou, M., P. Nabat, and D. Saint-Martin, 2015: Development and basic evaluation of a prognostic aerosol scheme (v1) in the CNRM Climate Model CNRM-CM6. *Geosci. Model Dev.*, **8**, 501–531, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-501-2015>.
- Morcrette, J.-J., and Coauthors, 2009: Aerosol analysis and forecast in the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts integrated forecast system: Forward modeling. *J. Geophys. Res.*, **114**, D06206, <https://doi.org/10.1029/2008JD011235>.
- Moulin, C., C. E. Lambert, F. Dulac, and U. Dayan, 1997: Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation. *Nature*, **387**, 691–694, <https://doi.org/10.1038/42679>.
- Nabat, P., and Coauthors, 2013: A 4-D climatology (1979–2009) of the monthly tropospheric aerosol optical depth distribution over the Mediterranean region from a comparative evaluation and blending of remote sensing and model products. *Atmos. Meas. Tech.*, **6**, 1287–1314, <https://doi.org/10.5194/amt-6-1287-2013>.
- , and Coauthors, 2015: Dust aerosol radiative effects during summer 2012 simulated with a coupled regional aerosol–atmosphere–ocean model over the Mediterranean region. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 3303–3326, <https://doi.org/10.5194/acp-15-3303-2015>.
- Nisantzi, A., R. E. Mamouri, A. Ansmann, G. L. Schuster, and D. G. Hadjimitsis, 2015: Middle East versus Saharan dust extinction-to-backscatter ratios. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 7071–7084, <https://doi.org/10.5194/acp-15-7071-2015>.
- Pace, G., D. Meloni, and A. di Sarra, 2005: Forest fire aerosol over the Mediterranean Basin during summer 2003. *J. Geophys. Res.*, **110**, D21202, <https://doi.org/10.1029/2005JD005986>.
- , A. di Sarra, D. Meloni, S. Piacentino, and P. Chamard, 2006: Aerosol optical properties at Lampedusa (central Mediterranean). 1. Influence of transport and identification of different aerosol types. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 697–713, <https://doi.org/10.5194/acp-6-697-2006>.
- Peuch, V.-H., M. Amodei, T. Barthet, M.-L. Cathala, B. Josse, M. Michou, and P. Simon, 1999: MOCAGE: Modèle de Chimie, Atmosphérique à Grande Echelle. *Actes des Atelier de Modélisation de l'Atmosphère AMA1999*, Toulouse, France, Météo-France, 33–36.
- Randel, W. J., and M. Park, 2006: Deep convective influence on the Asian summer monsoon anticyclone and associated tracer variability observed with Atmospheric Infrared Sounder (AIRS). *J. Geophys. Res.*, **111**, D12314, <https://doi.org/10.1029/2005JD006490>.
- Ricaud, P., and Coauthors, 2014: Impact of the Asian monsoon anticyclone on the variability of mid-to-upper tropospheric methane above the Mediterranean Basin. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 11 427–11 446, <https://doi.org/10.5194/acp-14-11427-2014>.
- Rothman, L. S., and Coauthors, 2013: The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **130**, 4–50, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.07.002>.
- Sahu, L. K., S. Lal, and S. Venkataramani, 2006: Distributions of O₃, CO and hydrocarbons over the Bay of Bengal: A study to assess the role of transport from southern India and marine regions during September–October 2002. *Atmos. Environ.*, **40**, 4633–4645, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.02.037>.
- Scheeren, H. A., and Coauthors, 2003: The impact of monsoon outflow from India and Southeast Asia in the upper troposphere over the eastern Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 1589–1608, <https://doi.org/10.5194/acp-3-1589-2003>.
- Seibert, P., and A. Frank, 2004: Source-receptor matrix calculation with a Lagrangian particle dispersion model in backward mode. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 51–63, <https://doi.org/10.5194/acp-4-51-2004>.

- Shohami, D., U. Dayan, and E. Morin, 2011: Warming and drying of the eastern Mediterranean: Additional evidence from trend analysis. *J. Geophys. Res.*, **116**, D22101, <https://doi.org/10.1029/2011JD016004>.
- Sič, B., L. El Amraoui, V. Marécal, B. Josse, J. Arteta, J. Guth, M. Joly, and P. D. Hamer, 2015: Modeling of primary aerosols in the chemical transport model MOCAGE: Development and evaluation of aerosol physical parameterizations. *Geosci. Model Dev.*, **8**, 381–408, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-381-2015>.
- Stein, A. F., R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen, and F. Ngan, 2015: NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **96**, 2059–2077, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, and G. Wotawa, 2005: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2461–2474, <https://doi.org/10.5194/acp-5-2461-2005>.
- Thieuleux, F., C. Moulin, F.-M. Bréon, F. Maignan, J. Poitou, and D. Tanré, 2005: Remote sensing of aerosols over the oceans using MSG/SEVIRI imagery. *Ann. Geophys.*, **23**, 3561–3568, <https://doi.org/10.5194/angeo-23-3561-2005>.
- Thouret, V., A. Marengo, J. A. Logan, P. Nédélec, and C. Grouhel, 1998: Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations. *J. Geophys. Res.*, **103**, 25 695–25 720, <https://doi.org/10.1029/98JD02243>.
- Wargan, K., S. Pawson, M. A. Olsen, J. C. Witte, A. R. Douglass, J. R. Ziemke, S. E. Strahan, and J. E. Nielsen, 2015: The global structure of upper troposphere-lower stratosphere ozone in GEOS-5: A multiyear assimilation of EOS *Aura* data. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **120**, 2013–2036, <https://doi.org/10.1002/2014JD022493>.
- Ziemke, R., and Coauthors, 2014: Assessment and applications of NASA ozone data products derived from *Aura* OMI/MLS satellite measurements in context of the GMI chemical transport model. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **119**, 5671–5699, <https://doi.org/10.1002/2013JD020914>.
- Ziv, B., H. Saaroni, and P. Alpert, 2004: The factors governing the summer regime of the eastern Mediterranean. *Int. J. Climatol.*, **24**, 1859–1871, <https://doi.org/10.1002/joc.1113>.

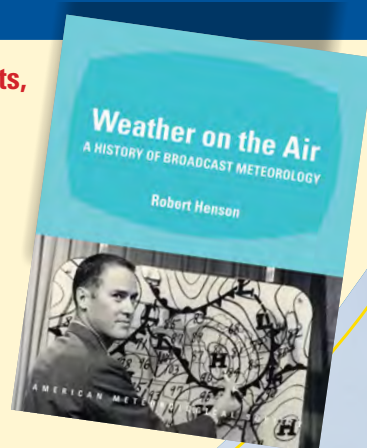
From roots in radio to graphics-laden TV segments, this history is an entertaining read for anyone fascinated by the public face of weather!

Weather on the Air: A History of Broadcast Meteorology

ROBERT HENSON

From low humor to high drama, *Weather on the Air* documents the evolution of weathercasts, including the people, technology, science, and show business that combine to deliver the weather to the public. Meteorologist and science journalist Robert Henson has combined decades of research, dozens of interviews, and historical photos to create the first comprehensive history of its kind, featuring:

- Entertainers, scientists, and the long-term drive to professionalize weathercasting
- The complex relations between government and private forecasters
- How climate change science and the Internet have changed the face of today's broadcasts



© 2010, HARDCOVER, 248 PAGES

ISBN: 978-1-878220-98-1

AMS CODE: WOTA

LIST \$35 MEMBER \$25

AMS BOOKS

RESEARCH APPLICATIONS HISTORY

www.ametsoc.org/amsbookstore