



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 *14/12/2015* par :

Jonathan GUTH

**Modélisation des aérosols à l'aide du modèle de chimie transport
MOCAGE: application à la qualité de l'air dans le bassin méditerranéen**

JURY

JEAN-LUC ATTIE
DIDIER HAUGLUSTAINE
FRANÇOIS RAVETTA
BERTRAND BESSAGNET
VINCENT-HENRI PEUCH
BÉATRICE JOSSE
VIRGINIE MARÉCAL

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

École doctorale et spécialité :

SDU2E : Océan, Atmosphère et Surfaces Continentales

Unité de Recherche :

Centre Nationale de Recherches Météorologiques - CNRM/GAME (UMR 3589)

Directeur(s) de Thèse :

Béatrice JOSSE et Virginie MARÉCAL

Rapporteurs :

Didier HAUGLUSTAINE et François RAVETTA

Résumé

L'objectif de cette thèse est de réaliser un bilan des aérosols atmosphériques sur le bassin méditerranéen et de caractériser la qualité de l'air de cette région en se focalisant sur des indicateurs d'exposition à long terme. Basés sur des simulations du modèle de chimie-transport MOCAGE, (MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle), les travaux portent dans un premier temps sur le développement d'un module permettant de prendre en compte les aérosols inorganiques secondaires. Ce module a été validé à différentes échelles et avec différents types de données. Le modèle MOCAGE a ensuite servi à simuler la composition chimique de l'atmosphère sur le bassin méditerranéen pour l'année 2013. Nous avons ainsi pu montrer que le bassin méditerranéen est une région exportatrice d'aérosols. Nous avons également étudié l'impact des émissions anthropiques maritimes et côtières sur le bilan des aérosols et la qualité de l'air dans la région méditerranéenne.

Mots-clés : Modélisation, aérosols inorganiques secondaires, particules fines, qualité de l'air, bassin méditerranéen.

Abstract

The objective of this thesis are to establish a budget of the atmospheric aerosols on the Mediterranean basin and to characterize air quality over this region based on long term exposition indicators. Based on simulations made with the chemical transport model MOCAGE (MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle), the first part of this work is devoted to the development of a secondary inorganic aerosols module. This module was validated at different scales using a large variety of types of data. The MOCAGE model has then been used to simulate the chemical composition on the Mediterranean basin over the year 2013. We were able to show that the Mediterranean area is an export zone for aerosols. We also studied the impact of marine and coastal anthropogenic emissions on the aerosol budget and the air quality in the basin.

Key words : Modelling, secondary inorganic aerosols, air quality, Mediterranean basin.

Remerciements

Ces quelques lignes ont pour but l'impossible, i.e. remercier l'ensemble des personnes ayant apporté leur soutien durant cette thèse. Ces personnes ont permis de faire que cette thèse, ma thèse, devienne une expérience ludique et agréable. Je tiens dès lors, à remercier dans un premier temps, les membres de mon jury de thèse pour leur participation et leur investissement. Merci à François Ravetta et Didier Hauglustaine les rapporteurs de ce manuscrit, Jean-Luc Attié le président du jury, Bertrand Bessagnet et Vincent-Henri Peuch.

Tout ce travail a été accompli grâce à l'aide de mes collègues des équipes CARMA et CAIAC, que ce soit au niveau professionnel ou lors des pauses café : Eric, Françoise, Freddo, Joaquim, Jonathan, Laura, Martine, Mathieu et Matthieu et Paul. Sans oublier bien sur Béatrice et Virginie mes directrices de thèse qui ont toujours su relancer la machine au besoin. On en arrive irrémédiablement aux *Immortal kidZ* V1.0 et V1.1 avec lesquelles j'ai partagé le bureau durant ces longues années de souffrance : Bojan, Emeric, Jean-Charles, Maxence, Nizar et Yannick. J'aimerais également remercier mes amis et ma famille qui m'ont soutenu, diverti ou encore malmené. Je remercie en particulier Lucie, Damien et les autres collègues de l'ENM, Knu, *les Casseurs Flotteurs de Mireille*, JeyM, Speedermax et ChtitGars mais aussi les *Zapp's*, Ambre, Ghis, JC, Pierre et même Fab !

Pour finir, j'aimerais particulièrement remercier Julie, qui m'a non seulement soutenu durant ces trois années, mais qui m'a également supporté et permis d'avancer, tant sur le plan professionnel que personnel.

Enfin, merci à Deezer :

Beat Torrent - Scars

Iron Maiden - Fear of the dark

Queens of the stone age - No one knows

Casseurs Flowters - Regarde comme il fait beau

Orelsan et Gringe - Ils sont cools

Skunk Anansie et Shaka Ponk - Spit You Out

The Jon Spencer Blues Explosion - Wail

Muse - Time is running out

Guerilla Poubelle - Demain il pleut

Arctic Monkeys - Brianstorm

Foo Fighters - Best of you

Tool - Lateralus

Lofofora - Le fond et la forme

Metallica - One

Arctic Monkeys - R U mine

Pv Nova - Stay and play

Kyle Eastwood - Prosecco smile

Murray Gold - Clara ?

Muse - Plug in baby

Brad Medlhau - Paranoid android

Table des matières

Introduction	1
1 La pollution de l'air : gaz et aérosols	7
1.1 Les polluants gazeux	11
1.2 Les aérosols	21
1.3 Principaux outils d'étude de la composition chimique de l'atmosphère	40
1.4 Réglementation et prévision de la qualité de l'air	48
2 Le modèle de chimie transport MOCAGE et ses évolutions	53
2.1 Le modèle MOCAGE : Version initiale	53
2.2 Nouveaux développements du modèle MOCAGE	78
3 Validation des aérosols inorganiques secondaires dans MOCAGE	85
3.1 Résumé en français de l'article	85
4 Les aérosols sur le bassin méditerranéen	113
4.1 Le bassin méditerranéen et les programmes MISTRALS et ChArMEx	114
4.2 Simulation numérique et validation	120
4.3 Les aérosols sur le bassin méditerranéen	150
4.4 Test de sensibilité : influence des émissions anthropiques	182
4.5 Conclusion	192
Conclusions et perspectives	199

Appendices	223
A Statistiques AERONET	225
B Statistiques de comparaisons aux observations ATR42	229

Introduction

En 2014, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estimait que, pour l'année 2012 et au niveau mondial, environ 7 millions de décès prématurés étaient liés à la pollution de l'air. Plus de la moitié de ces décès prématurés sont supportés par des pays en développement. On peut distinguer deux types de pollution, la pollution de l'air intérieur et extérieur. Au cours de l'année 2012, l'OMS estime à 3.4 millions le nombre de décès prématurés liés à la pollution de l'air extérieur et 4.3 millions pour la pollution intérieure. La qualité de l'air, tant extérieur qu'intérieur, est donc un des enjeux environnementaux les plus préoccupants à l'heure actuelle.

La mortalité prématurée induite par la pollution de l'air est liée en particulier à ses effets sur les systèmes respiratoires et cardiovasculaires. Les groupes de personnes les plus sensibles sont les enfants, les personnes âgées et les personnes souffrant au préalable de certaines maladies. Les conséquences de l'exposition à une mauvaise qualité de l'air peuvent être multiples. A court terme, lors d'un pic de pollution intense, les effets disparaissent avec la fin du pic de pollution. A long terme, avec une concentration en polluants moins importante mais sur une longue durée, les effets peuvent survenir plusieurs mois ou plusieurs années après le début de l'exposition. C'est pourquoi, lorsque l'OMS indique des concentrations de polluants à partir desquelles le risque sanitaire est fondé, ce sont en fait deux valeurs par polluant qui sont données (WHO, 2006) : une moyenne journalière permettant de prévenir les risques liés aux pics de pollution et une valeur annuelle permettant de prévenir les risques à long terme. Les polluants qui sont concernés par ces seuils sont, l'ozone, le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les particules fines. Les polluants qui concernent l'Europe en terme de dépassement de seuil sont l'ozone (O₃) et les particules fines. Selon le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), les aérosols, ou particules fines, correspondent à des particules, liquides ou solides, en

suspension dans l'atmosphère avec une taille typique comprise entre quelques nanomètres et dix micromètres et résidant au moins plusieurs heures dans l'atmosphère (Stocker et al., 2013). Tous ces divers polluants, gazeux ou particuliers, peuvent également avoir un impact sur la végétation. En effet, la plupart des polluants gazeux ont un effet soit acidifiant, soit oxydant, qui peut être nocif pour les végétaux. L'ozone, par exemple, peut entraîner une nécrose sur les feuilles qui affecte ainsi la photosynthèse et le rendement de la plante. Les aérosols également ont un rôle néfaste sur la végétation, en particulier en se déposant sur les feuilles, ce qui a pour conséquence d'altérer le processus de photosynthèse.

On peut classifier les polluants de différentes façons. La distinction la plus simple est de considérer d'une part les polluants gazeux et d'autre part les aérosols. Qu'ils soient gazeux ou particuliers, il est possible de classer les polluants selon leur origine, qui peut être soit naturelle, soit anthropique. Il existe en effet un grand nombre de composés émis de manière naturelle dans l'atmosphère, que ce soit par les sols, les plantes, les océans ou encore les volcans. Les composés soufrés émis par les volcans ou encore les composés aromatiques émis par les plantes comme l'isoprène en font partie. Les sels marins et les poussières désertiques sont des exemples d'aérosols d'origine naturelle. Cependant, une grande partie de la pollution dans l'air provient des émissions liées aux activités humaines comme les activités industrielles, de transport ou encore agricoles. L'ozone, les oxydes d'azote, le méthane ou encore les composés organiques volatils (COV) en sont des exemples gazeux. Les aérosols issus de l'activité humaine sont essentiellement composés de particules carbonées et d'ions inorganiques comme les sulfates ou les nitrates.

Une autre manière de catégoriser les polluants présents dans l'atmosphère est de faire la distinction entre polluants primaires et polluants secondaires. Un polluant primaire est un composé qui est émis directement dans l'atmosphère. Les polluants secondaires, sont formés dans l'atmosphère à partir de polluants primaires et de réactions chimiques. Les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre ou encore l'ammoniac sont des exemples de polluants gazeux primaires. L'exemple le plus connu de polluant secondaire gazeux est l'ozone. L'ozone résulte d'un équilibre chimique qui se met en place entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (COV), deux classes de composés émis soit naturellement, soit par les activités humaines.

On distingue aussi les aérosols primaires des aérosols secondaires. Tout comme les polluants gazeux primaires, les aérosols primaires sont directement émis dans l'atmosphère. Les poussières telluriques et les sels marins sont des exemples d'aérosols primaires d'origine naturelle. La source de ces deux types d'émissions est la même, l'effet du vent sur la surface. Les aérosols primaires d'origine anthropique sont essentiellement composés de particules carbonées issues des divers procédés de combustion.

Les aérosols dits secondaires se forment au sein même de l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux. On distingue deux grandes familles d'aérosols secondaires, les aérosols organiques secondaires et les aérosols inorganiques secondaires. Les aérosols organiques secondaires sont formés à partir de composés organiques volatils. Ces COV sont des molécules organiques émises sous forme gazeuse qui, d'une part participent au cycle de l'ozone, et d'autre part peuvent être oxydées. Les oxydations successives changent non seulement la structure chimique des molécules, mais également leurs propriétés physiques. Il se peut, en effet, qu'au bout d'un certain nombre d'oxydations, une molécule de COV se soit suffisamment modifiée pour que sa température d'évaporation soit inférieure à la température ambiante. Elle condense alors et participe à la formation d'aérosols organiques secondaires. Les aérosols inorganiques secondaires se forment sur le même principe. Les précurseurs gazeux ne sont plus des molécules organiques, mais des composés inorganiques. Les aérosols inorganiques secondaires regroupent les sulfates, les nitrates et les ammoniums. Leur formation résulte d'un équilibre entre les précurseurs gazeux, que sont l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'ammoniac, et les aérosols. Cet équilibre dépend des concentrations totales des différents composés mais également de la température et de l'humidité. L'acide sulfurique provient de l'oxydation du dioxyde de soufre qui est le polluant primaire originel. De même, l'acide nitrique provient des oxydes d'azote. L'ammoniac, au contraire, est un polluant primaire. Toutes ces espèces sont essentiellement d'origine anthropique.

La qualité de l'air ambiant ayant un impact sanitaire important, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des processus qui la contrôlent. Pour cela, deux types d'outils complémentaires sont principalement utilisés : la mesure des différents polluants et la modélisation. Une mesure permet de déterminer précisément en un lieu et un instant donné la concentration d'un

polluant. Elle ne permet cependant pas de couvrir les quatre dimensions spatio-temporelles. De manière complémentaire, les modèles de qualité de l'air sont des programmes informatiques visant à reproduire le plus fidèlement possible les concentrations de différents polluants sur une zone géographique voulue à partir des équations de la physique et de la chimie. Ces modèles sont développés et utilisés dans un environnement de recherche, mais peuvent aussi être des outils de prévision opérationnelle.

Le modèle MOCAGE est le modèle de chimie transport développé par le Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM - Météo-France). Initialement, le modèle a été développé en vue de répondre à des problématiques de composition chimique gazeuse de l'atmosphère tant pour la troposphère, en incluant la qualité de l'air, que la stratosphère (Teyssède et al., 2007; Lamarque et al., 2013b). L'introduction des aérosols a, dans un premier temps, consisté en la prise en compte des aérosols primaires (Martet, 2008; Martet et al., 2009). Récemment, les différentes paramétrisations physiques utilisées dans le modèle MOCAGE pour les aérosols ont été mises à jour et validées, améliorant ainsi leur représentation (Sič et al., 2015). Le modèle MOCAGE est utilisé pour mener des recherches, mais il est également utilisé dans un cadre opérationnel afin de réaliser des prévisions de qualité de l'air qui alimentent les plateformes française PREV'AIR¹ (Rouil et al., 2009) et européenne COPERNICUS² (Marécal et al., 2015).

La qualité de l'air est enjeu de santé publique dans différentes régions du monde et en particulier dans le bassin méditerranéen. En effet, le bassin méditerranéen est une région où la pression démographique et économique sur le littoral induit de plus en plus de problèmes liés, entre autres, à la pollution de l'air. De plus, c'est une zone particulièrement sensible au changement climatique (Giorgi and Lionello, 2008). Beaucoup de phénomènes dans le bassin méditerranéen restent cependant assez méconnus et il est difficile de prévoir l'évolution environnementale de cette région. C'est pourquoi un grand chantier international de recherche nommé MISTRALS (Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales), a vu le jour ces dernières années, à l'initiative de la communauté française, avec pour objectif de comprendre

1. <http://www2.prevail.org/>

2. <http://macc-raq.copernicus-atmosphere.eu/index.php>

le fonctionnement environnemental du bassin méditerranéen. MISTRALS est décomposé en plusieurs programme, dont le programme ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) dont le but est de mieux comprendre l'évolution des gaz traces et des aérosols, mais également leurs impacts, sur le bassin. Plusieurs campagnes de mesures ont eu lieu dans le cadre de ChArMEx en 2012, 2013 et 2014, avec deux campagnes intensives durant l'été 2013.

Ce travail de thèse se place dans le cadre des objectifs de ChArMEx. L'objectif général est, d'étudier les aérosols atmosphériques sur le bassin méditerranéen, et plus particulièrement la qualité de l'air à partir de simulations du modèle MOCAGE et de diverses mesures d'aérosols dont celles collectées pendant les campagnes de mesures ChArMEx. Le modèle MOCAGE ne prenant en compte que les aérosols primaires, un premier travail de développement des aérosols secondaires a été réalisé. Les aérosols inorganiques secondaires sont assez bien connus, au contraire des aérosols organiques secondaires qui sont très difficiles à modéliser du fait de leurs nombreux précurseurs que sont les COV et de la complexité des processus en jeux. De plus, d'une manière générale, les aérosols inorganiques secondaires représentent une part importante des aérosols (Querol et al., 2004). De ce fait, nous nous sommes focalisés sur la prise en compte des aérosols inorganiques secondaires en développant un module dans le modèle MOCAGE.

Ces nouveaux développements du modèle ont d'abord été validés avant d'être utilisés pour simuler la composition chimique et particulaire sur le bassin méditerranéen pendant l'année 2013. Sur cette base, un bilan des différents types d'aérosols a été réalisé sur toutes les saisons et une analyse des processus associés a été menée. On aborde ici la qualité de l'air sous l'angle des concentrations de fond qui ont été analysées en lien avec les seuils de concentrations réglementaires. Étant donnée la forte densité de population sur le littoral méditerranéen, l'impact des sources anthropiques des zones côtières et maritimes a été analysé à partir d'une simulation ne prenant pas en compte ces sources.

Ce manuscrit présente dans le premier chapitre les différents polluants atmosphériques et en particulier les aérosols. La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée au modèle MOCAGE et aux différentes modifications et implémentations réalisées dans le modèle lors de cette thèse. La validation de ces améliorations est détaillée dans la troisième partie de ce manuscrit, sous forme d'un article. Enfin, la quatrième partie présente l'analyse des résultats et du bilan des

aérosols réalisés sur le bassin méditerranéen à partir de simulations du modèle MOCAGE.

Chapitre 1

La pollution de l'air : gaz et aérosols

L'atmosphère est une fine couche gazeuse qui s'étend verticalement sur une centaine de kilomètres. Retenue sur Terre par la force de gravité, l'atmosphère est verticalement découpée en strates suivant des points remarquables sur le profil moyen de température. La figure 1.1 représente le profil vertical moyen de température dans l'atmosphère. La couche la plus basse, la troposphère, s'étend de la surface jusqu'à une séparation appelée tropopause qui correspond à la première cassure dans le profil moyen de température. L'altitude de la tropopause est d'environ 6-8 km au niveau des pôles, entre 10 et 12 km au niveau des moyennes latitudes et atteint 16-18 km au voisinage de l'équateur.

L'atmosphère, avec les autres sphères (hydrosphère, cryosphère, biosphère, etc), forment un système complexe régi par un grand nombre de phénomènes et de lois physiques associés, et ce sur des échelles de temps et d'espace très variées. La figure 1.2 donne une indication de la complexité des interactions entre les différentes parties du système Terre. Ici nous nous intéressons à l'atmosphère et plus particulièrement à la partie basse de la troposphère, qui correspond à l'air que nous respirons.

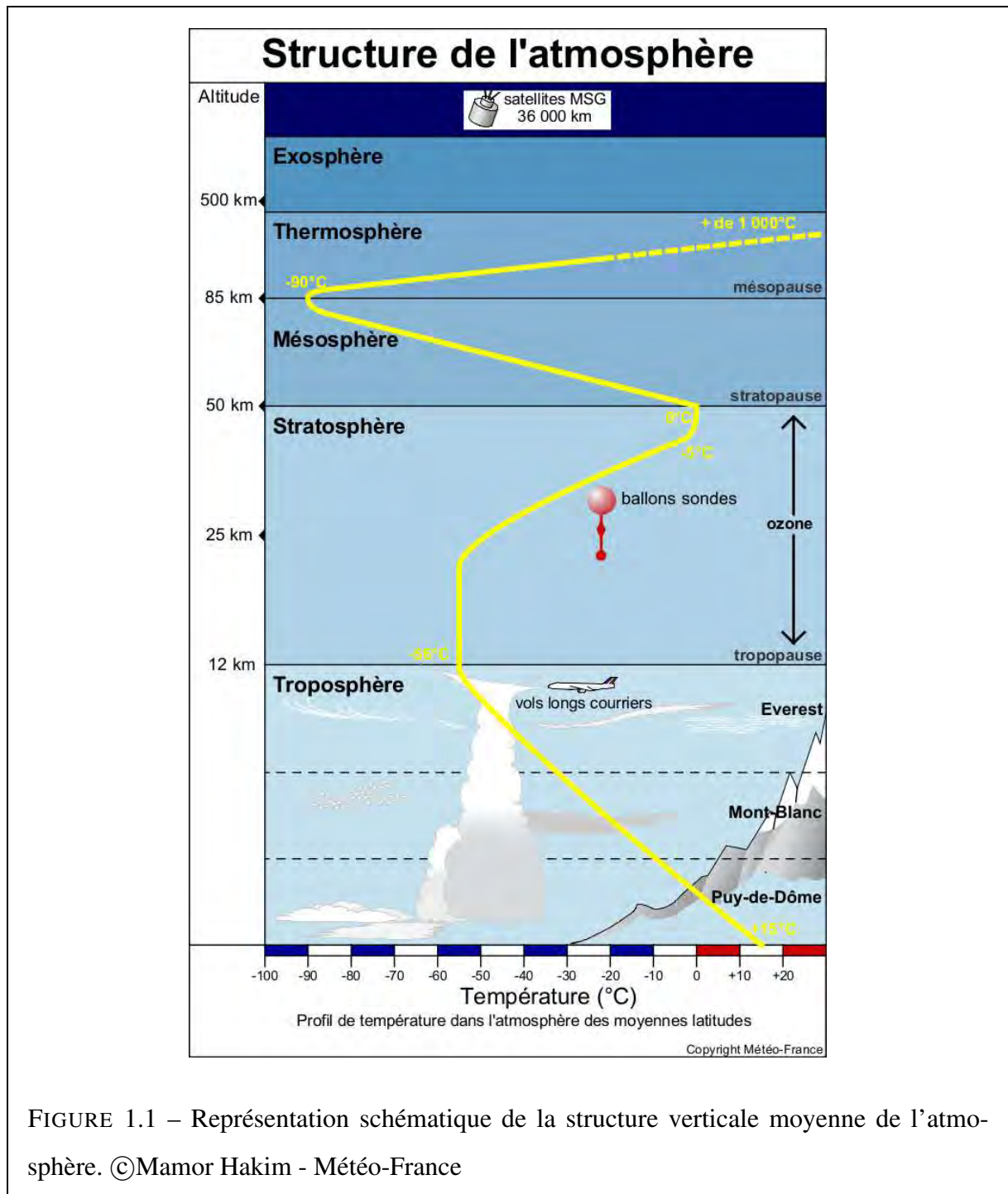


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la structure verticale moyenne de l’atmosphère. ©Mamor Hakim - Météo-France

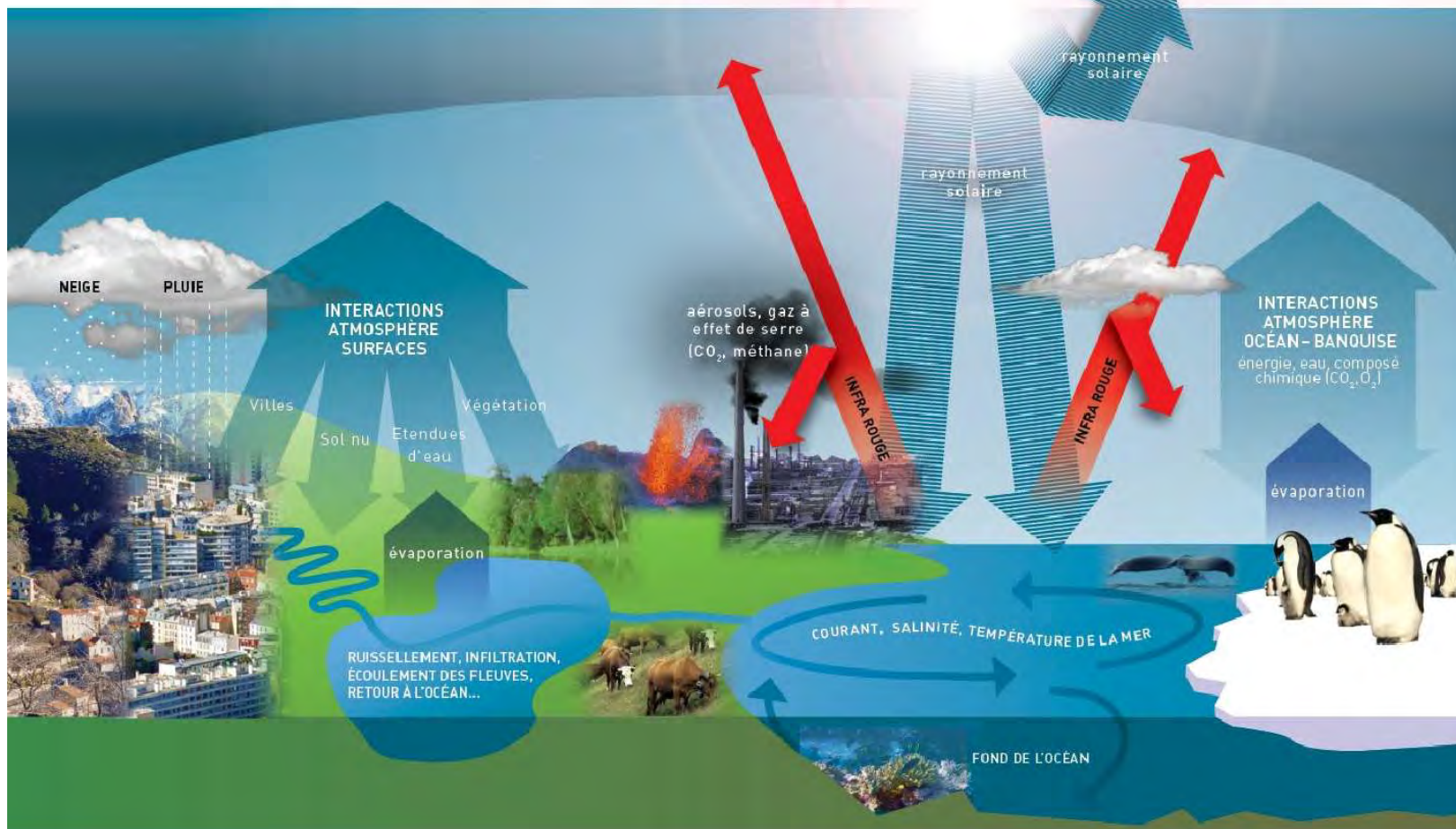


FIGURE 1.2 – Représentation des rouages de la machine climatique dans sa complexité : couplages entre les rayonnements atmosphériques, les aérosols, les gaz à effet de serre et les nuages. ©Mamor Hakim - Météo-France.

L'atmosphère est constituée à 78% de diazote et à 21% de dioxygène. Cependant, on trouve d'autres constituants, mineurs, à des concentrations parfois infimes, mais qui jouent un rôle important dans l'environnement terrestre. Parmi ces constituants, les plus connus sont sûrement les gaz à effet de serre et les polluants atmosphériques. On trouve une grande variété de polluants, définis comme des composés qui rendent l'environnement malsain.

Une première catégorie de polluants est celle des métaux lourds qui sont en particulier représentés par l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). Tous ces métaux lourds ont des effets différents. On note cependant qu'un grand nombre de ces composés sont considérés comme étant cancérogènes, en particulier l'arsenic, le cadmium, le chrome ou encore le nickel. Une deuxième catégorie de polluants correspond aux polluants organiques persistants (POP). Les POP sont des molécules ayant des propriétés de toxicité prouvée sur la santé humaine et l'environnement, de persistance dans l'environnement, de bioaccumulation dans les tissus vivants et de transport à longue distance. Dans la famille des POP, on trouve par exemple les dioxines et les furanes (PCDD-F), l'hexachlorobenzène (HCB), les polychlorobiphényles (PCB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

La notion de polluant est étroitement liée à celle de gaz à effet de serre. En effet, un gaz à effet de serre peut être un polluant et inversement. Les principaux gaz à effet de serre sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), les hydrofluorocarbures (HFC, remplaçant de deuxième génération des chlorofluorocarbures ou CFC), les perfluorocarbures (PFC) ou encore l'hexafluorure de soufre (SF_6). Parmi ces gaz, on peut notamment citer le CO_2 peu toxique à faible dose, mais qui peut provoquer des malaises, maux de têtes et des asphyxies à forte dose. On peut également noter que le méthane, même s'il n'est toxique qu'à de très hautes concentrations, en remplaçant l'oxygène, prend part au cycle chimique d'autres polluants. Une autre grande catégorie de polluants gazeux, est constituée des polluants liés à l'acidification et l'eutrophisation (excès de nutriments) du milieu et de la pollution photochimique. On y trouve, en particulier, le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO et NO_2), l'ammoniac (NH_3), le monoxyde de carbone (CO), l'ozone (O_3) et un ensemble assez fourni de composés organiques en phase gazeuse que l'on appelle composés organiques

volatils (COV). L'atmosphère contient également des composés non gazeux, qui sont solides ou liquides : les aérosols. Ces aérosols ont non seulement un impact sanitaire important, mais également différents impacts sur le climat et la météorologie.

Dans ce manuscrit, nous appellerons polluant tout composé qui est impliqué dans la qualité de l'air extérieur mais également tous les composés qui entrent en compte dans leur formation.

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps les polluants gazeux avant de se concentrer sur les aérosols. Ensuite nous présenterons les outils d'étude des différents polluants. Enfin, la dernière partie portera que la réglementation concernant la qualité de l'air et les systèmes de prévisions existants en Europe et en France.

1.1 Les polluants gazeux

Dans cette partie, nous définirons la classification des différents polluants gazeux. Dans un deuxième temps, nous nous attarderons plus en détails sur les différents impacts de ces polluants. Ensuite, nous explorerons l'exemple important qu'est celui de l'ozone troposphérique au travers de son cycle de formation et destruction. Enfin, nous examinerons les sources et les puits de ces polluants.

1.1.1 Les grandes classes de polluants gazeux et leurs sources

Les polluants gazeux présents dans l'atmosphère sont très nombreux et il n'est pas possible de les énumérer, ni de les identifier tous. Nous dressons une liste non exhaustive des principaux composés par grandes familles de polluants.

1.1.1.1 Les composés soufrés

Les principaux composés soufrés que l'on trouve dans l'atmosphère sont le sulfure d'hydrogène (H_2S), le sulfure de diméthyle (DMS), le sulfure de carbone (CS_2), le sulfure de carbonyle (OCS), le dioxyde de soufre (SO_2) et les différentes formes liées à l'ion sulfate, c'est à dire l'acide sulfurique (H_2SO_4) et les aérosols sulfatés. Toutes ces espèces se trouvent sous forme gazeuse dans l'atmosphère exceptés les aérosols sulfatés qui sont sous forme d'aérosols. Le

SO₂ est le polluant gazeux soufré d'origine anthropique prépondérant dans l'atmosphère. Émis à hauteur de 70 Tg(S) par an (Delmas et al., 2005), il est en particulier produit par les industries et les combustions de produits pétroliers. Une autre source importante de SO₂, qui contribue à hauteur de 10% environ du total de SO₂, sont les volcans. Le DMS, quant à lui, est le composé soufré d'origine naturelle prépondérant. Il est en grande majorité émis par les océans, et plus particulièrement par des organismes marins comme le plancton, à hauteur de 20 Tg(S) par an. L'acide sulfurique provient en grande partie de l'oxydation du dioxyde de soufre (Berglen et al., 2004).

1.1.1.2 Les composés azotés

En dehors du diazote qui est extrêmement stable et n'est pas impliqué dans la chimie de la troposphère, les composés azotés les plus importants sont l'oxyde nitreux (N₂O), le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), l'acide nitrique (HNO₃) et l'ammoniac (NH₃). Tout comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique a un équivalent anionique que l'on retrouve dans les aérosols, les nitrates composés d'ions nitrate (NO₃⁻). L'ammoniac participe également à la présence d'aérosols dans l'atmosphère en réagissant avec les sulfates et les nitrates pour former des ammoniums (NH₄⁺). Nous détaillerons la formation de ces aérosols dans la partie 1.2.2.1. Les oxydes d'azote, sont un abus de langage pour parler de la famille des NO_x qui est formée du monoxyde (NO) et du dioxyde d'azote (NO₂). Les NO_x sont parmi les composés les plus importants dans la chimie atmosphérique. En dehors de leurs effets néfastes sur la santé, ils interviennent entre autres dans le cycle de production de l'ozone (voir partie 1.1.4 pour plus de détails). Les principales sources de NO_x sont la combustion de produits pétroliers, les émissions par le sol, les feux de biomasse et enfin les émissions par les éclairs dans les orages. L'acide nitrique, qui est un produit de l'oxydation de NO₂, est ce que l'on appelle un réservoir des NO_x. Une fois formé, il peut régénérer les oxydes d'azotes soit par photolyse soit par réaction avec OH. Un autre composé, le nitrate de peroxy-acétyle (PAN), joue également ce rôle. Le PAN est un autre produit de l'oxydation de NO₂, mais en présence d'acétaldéhyde (CH₃CHO).

Toutes sources confondues, les NO_x sont émis à hauteur de 43 Tg(N) par an (Delmas et al., 2005). Le produit majeur de l'oxydation des NO_x est l'acide nitrique qui est un constituant

azoté secondaire. L'ammoniac est le principal gaz à caractère basique dans l'atmosphère. Les principales sources d'ammoniac, qui sont de l'ordre de 50 Tg(N) par an, sont l'élevage intensif et l'utilisation d'engrais pour l'agriculture pour les émissions anthropiques et les végétaux pour les émissions biogéniques.

1.1.1.3 Les composés carbonés

Il existe un très grand nombre de composés carbonés dans l'atmosphère. Le monoxyde de carbone (CO), le méthane (CH₄), différentes formes d'hydrocarbure, des aldéhydes, des cétones, des alcools et autres acides sont des formes de composés carbonés présents dans l'atmosphère.

Le méthane est le composé carboné majoritaire dans l'atmosphère. Les émissions de méthane sont diverses : zones humides, termites, océans, combustion d'énergie fossile, agriculture et élevage, etc. Le méthane est oxydé dans l'atmosphère par OH. Actuellement, un déséquilibre entre émission et élimination dans l'atmosphère fait que le méthane s'y accumule (Seinfeld and Pandis, 1998). L'oxydation du méthane par OH est, après plusieurs étapes d'oxydation, une des sources principales, avec la combustion, du monoxyde de carbone dans l'atmosphère. Le monoxyde de carbone est un polluant ayant une durée de vie relativement longue, de l'ordre de 30 à 90 jours dans la troposphère et dont la perte majeure correspond à l'oxydation par OH pour donner du dioxyde de carbone (CO₂).

Une grande partie des composés carbonés est regroupée sous la notion de composés organiques volatils (COV). Les COV correspondent à l'ensemble des molécules organiques, c'est à dire les molécules comportant au moins une liaison covalente entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Les COV jouent un rôle important pour la chimie de l'atmosphère et la qualité de l'air extérieur. En effet, ils entrent en compte, au même titre que les NO_x dans le cycle de production de l'ozone (voir partie 1.1.4 pour plus de détails). Les COV sont également les précurseurs des aérosols organiques secondaires (voir section 1.2.2.3 pour plus de détails). Les principales sources anthropiques d'émissions de ces composés organiques volatils sont les activités liées à la production, la distribution et la combustion de produits pétroliers. On estime que pour l'année 1990, l'ensemble de ces sources émettait environ 142 Tg de COV non méthanique par an (Singh, 1995). Une grande partie des COV, produit à hauteur d'environ 1150 Tg par an,

le sont par les processus biogéniques. Près de la moitié de ces COV biogéniques correspond à de l'isoprène émis par la végétation (Seinfeld and Pandis, 1998).

1.1.2 Polluants primaires et secondaires

Une manière de classer les polluants est basée sur la notion de polluant primaire *versus* polluant secondaire. Un polluant primaire est un polluant qui est émis directement dans l'atmosphère. Le dioxyde de soufre, l'isoprène ou encore l'ammoniac sont des exemples de polluants primaires. Un polluant secondaire, au contraire, n'est pas émis directement mais est formé dans l'atmosphère par l'intermédiaire de réactions chimiques. L'ozone (O_3), est un exemple de polluant secondaire. Les oxydes d'azote NO et NO_2 sont considérés comme étant à la fois des polluants primaires et secondaires. Ce sont des polluants primaires de par leurs émissions et des polluants secondaires de par leur fort taux de production dans l'atmosphère. Nous reviendrons sur la notion de polluant primaire et secondaire dans la partie 1.1.4 avec le cycle de l'ozone.

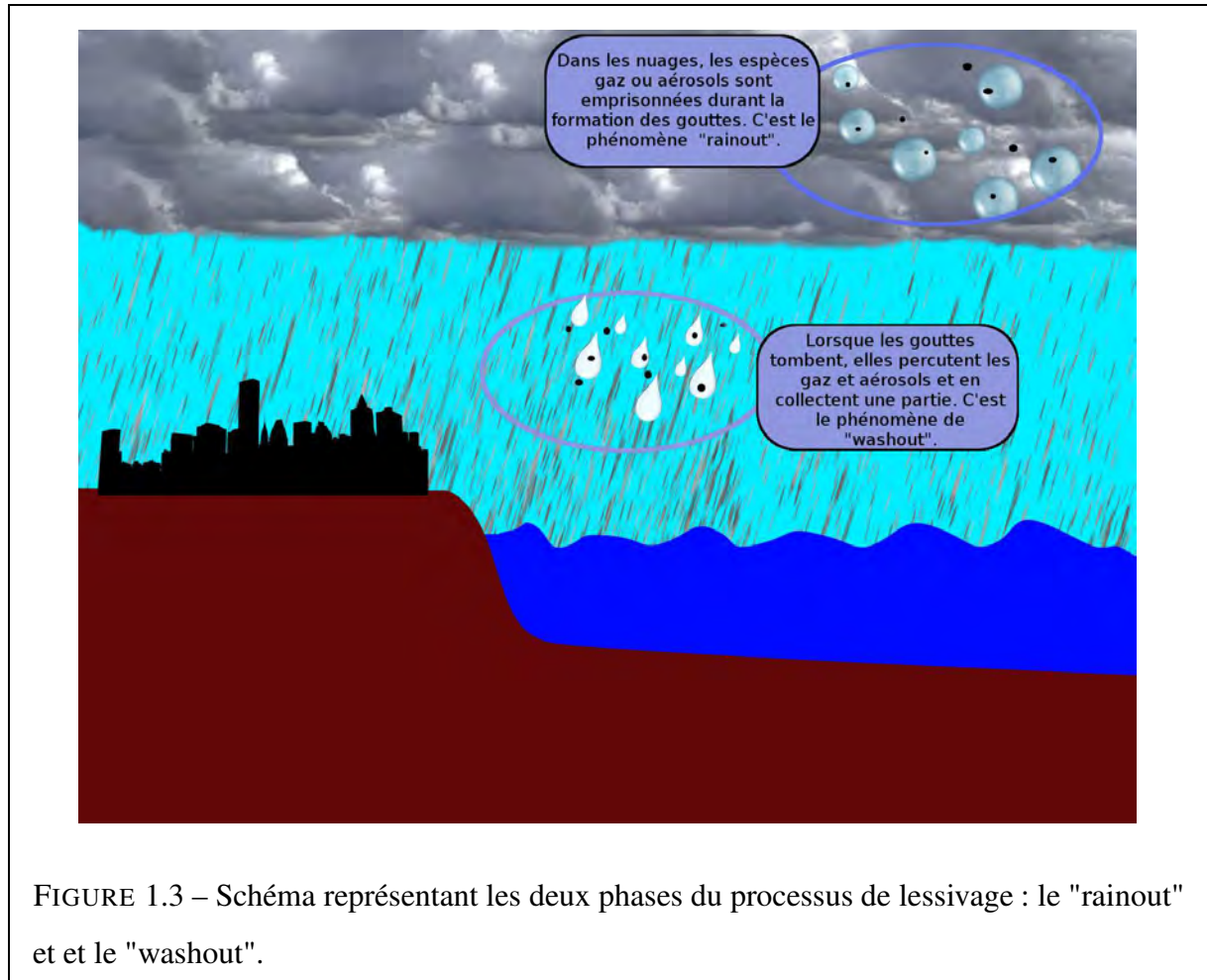
1.1.3 Mécanismes d'élimination des gaz

Nous allons ici décrire les différents mécanismes d'élimination des polluants de l'atmosphère. Le dépôt sec correspond à l'absorption des constituants chimiques au niveau de la surface (sol, végétation, ...) en l'absence de précipitations. Le dépôt sec est un phénomène continu. L'efficacité du dépôt sec dépend des conditions météorologiques, mais également de l'affinité chimique entre le gaz considéré et la végétation et/ou le sol présent à un endroit donné. Les conditions météorologiques gouvernent l'intensité de la turbulence proche de la surface ce qui détermine la vitesse à laquelle les composés sont amenés près de la surface. Les propriétés physico-chimiques de la surface (feuilles de la végétation, sol, etc) déterminent la quantité et la vitesse à laquelle les polluants vont être déposés.

Le dépôt humide correspond à l'élimination d'un composé par l'intermédiaire de la pluie. On distingue deux processus différents qui sont schématisés sur la figure 1.3. Le premier processus correspond à la dissolution du gaz considéré dans les gouttes d'eau au moment de la formation de ces dernières, c'est le processus de *rainout*. Le deuxième processus correspond à

la collecte du gaz par les gouttes lors de leur chute, on appelle ce processus *washout*.

Le dernier puits que l'on peut relever est le puits chimique. En effet, la chimie dans l'atmosphère peut être une source ou un puits pour les composés gazeux.



1.1.4 Le cycle de l’ozone

L’ozone troposphérique est un polluant secondaire comme nous l’avons déjà vu. La concentration en ozone résulte d’un équilibre chimique dépendant d’une part des concentrations en oxydes d’azote et d’autre part des concentrations en COV. L’acide nitrique, à l’origine des aérosols de nitrate entre en compte dans ce cycle de l’ozone. Nous allons dans cette partie nous pencher sur la chimie de l’ozone dans la troposphère.

1.1.4.1 Le cycle de Leighton

Dans l'atmosphère, l'ozone est produit par l'intermédiaire de la photolyse de NO_2 :



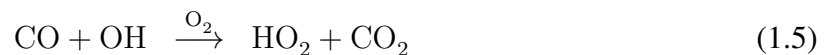
où l'atome d'oxygène issu de la réaction (1.1) par photodissociation d'une molécule de dioxyde d'azote se recombine avec une molécule de dioxygène pour former une molécule d'ozone. Le composé noté M est une molécule de l'air ambiant servant de catalyseur à la réaction (1.2) permettant la formation de l'ozone. Ce processus de formation de l'ozone est équilibré par la réaction de l'ozone avec NO :



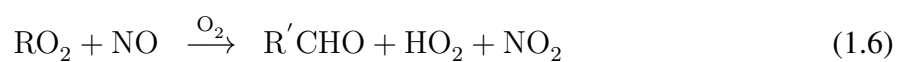
On appelle ce cycle, le cycle de Leighton (1961). La journée, en présence d'énergie solaire ($h\nu$), le bilan est nul. La nuit, ce cycle est déséquilibré par la disparition de la réaction (1.1) et inhibe la production d'ozone. Ce déséquilibre peut également se produire proche des sources intenses de NO_x .

1.1.4.2 Le cycle de l'ozone troposphérique

En réalité, le cycle de l'ozone est plus compliqué. En effet, le cycle de l'ozone implique également les COV qui jouent sur l'équilibre entre NO et NO_2 . La première étape consiste en l'oxydation par OH d'une molécule d'hydrocarbure, que l'on note RH, ou de monoxyde de carbone :



Ces deux réactions (1.4) et (1.5) créent des composés radicalaires RO_2 et HO_2 qui réagissent ensuite avec NO pour former NO_2 :



où R'CHO est un composé organique intermédiaire. La formation de NO₂ par l'intermédiaire des réactions (1.6) et (1.7) permet ainsi la formation d'ozone par les réactions (1.1) et (1.2) mais sans passer par la destruction de l'ozone par NO (1.3).

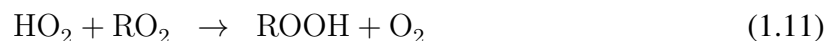
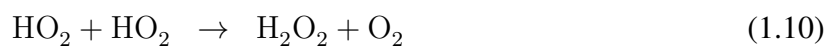
L'ozone est également détruit par photolyse en présence d'eau pour donner deux OH :



Similairement, R'CHO est également photolysé, en présence d'oxygène cette fois-ci, pour donner une molécule de CO et un composé radicalaire organique RO₂ :



Les différents radicaux d'hydrogène ainsi formés (RO₂ et HO₂) sont détruits pour donner des peroxydes (H₂O₂) des hydroperoxydes (ROOH) et de l'acide nitrique (HNO₃) selon les réactions suivantes :



La figure 1.4 résume de manière simplifiée le cycle photochimique de l'ozone. Ceci permet d'illustrer la complexité du système chimique atmosphérique. Cet exemple du cycle de l'ozone nous permet également d'introduire la notion de régime chimique.

1.1.4.3 La notion de régime chimique

Dans l'atmosphère, la chimie n'est pas linéaire. En fonction des concentrations des différents constituants entrant en compte dans le cycle de l'ozone, certaines voies peuvent être privilégiées par rapport à d'autres. On parle alors de différents régimes chimiques. On distingue généralement trois types de régimes chimiques dans le cas de l'ozone. Le premier cas, appelé "COV limité", correspond au cas où la formation d'acide nitrique représente une perte dominante pour OH par la réaction (1.12). Dans ce cas, la concentration en OH est déterminée par

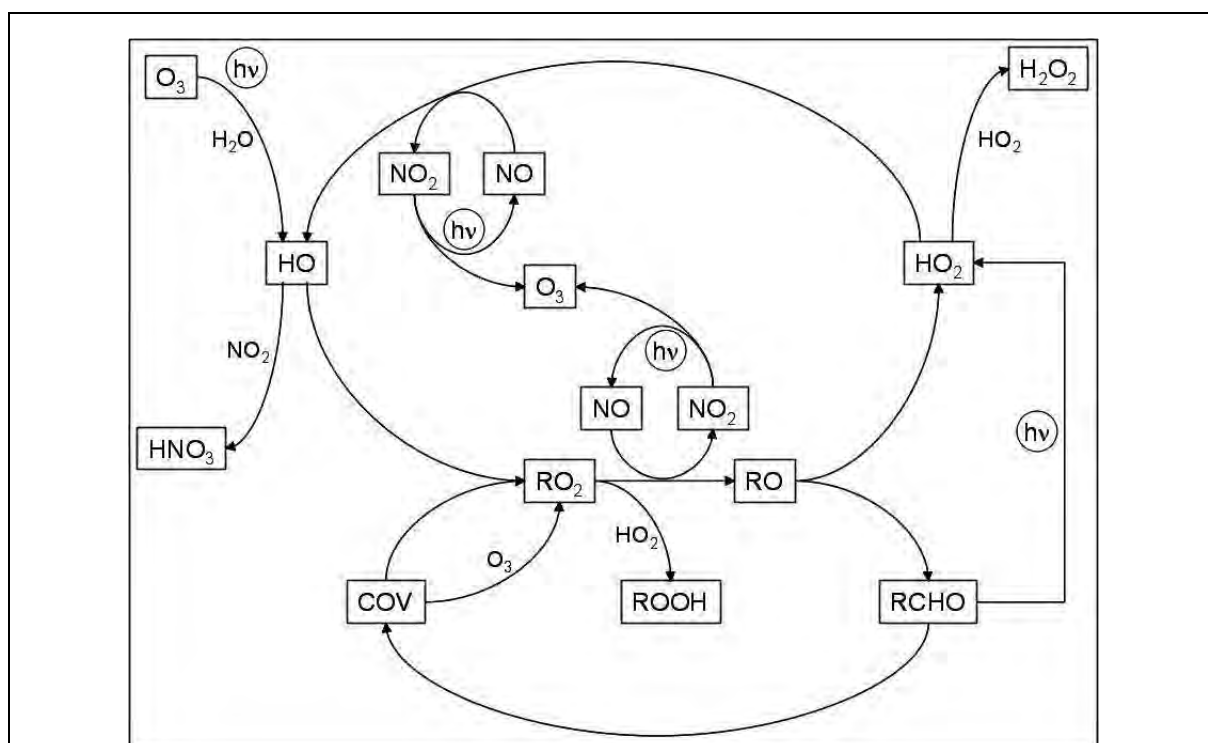


FIGURE 1.4 – Cycle photochimique simplifié de la production d’ozone (pour la clarté, de nombreuses réactions dont celles impliquant CO ne sont pas représentées ici) (Arteta, 2005).

les réactions (1.8) et (1.12). Cette situation aboutit alors à une diminution de l’ozone. C’est une situation que l’on retrouve souvent en atmosphère urbaine.

Le deuxième cas, appelé "NO_x limité", correspond au cas où la faible concentration de NO contrôle la boucle de transformation RO₂–HO₂–HO. Plus la concentration en NO diminue, plus la concentration en NO₂ diminue et plus la quantité d’ozone formée diminue également. Dans ce cas, la concentration en COV n’influe pas sur le mécanisme chimique. Cette situation se retrouve souvent en milieu rural, où il y a beaucoup de COV, essentiellement d’origine biogénique, et peu de NO_x.

Le troisième cas correspond au cas où les concentrations en NO_x et en COV sont bien équilibrées pour favoriser la formation d’ozone. Comme le montre la figure 1.5, le rapport idéal pour ce cas est de l’ordre de 10 fois plus de COV que de NO_x. Dans cette situation, la transformation de NO en NO₂ se fait principalement par la réaction (1.6), le NO₂ est donc régénéré sans la

destruction d'ozone qui se fait dans la réaction (1.3).

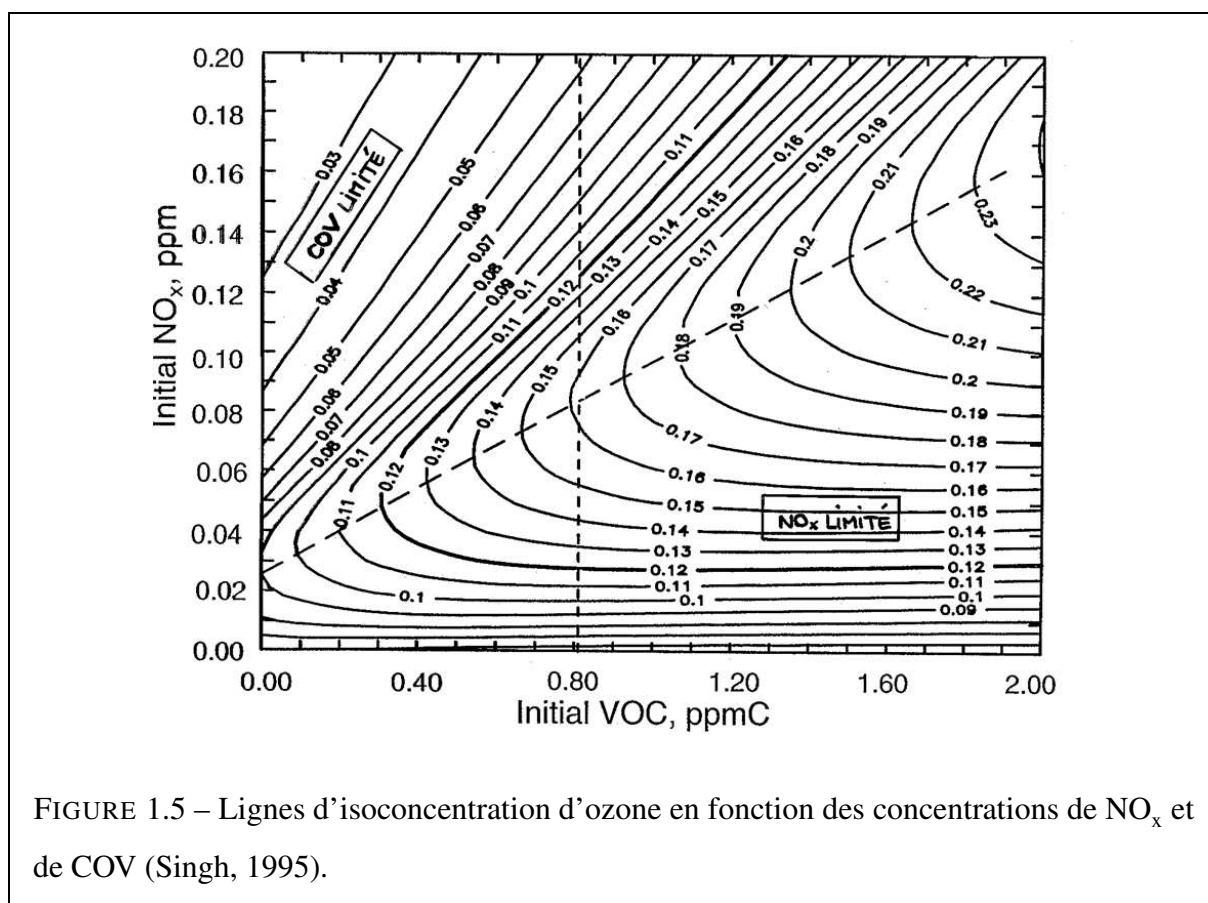


FIGURE 1.5 – Lignes d'isoconcentration d'ozone en fonction des concentrations de NO_x et de COV (Singh, 1995).

1.1.5 Impacts des gaz

Les polluants que nous venons d'évoquer ont différents effets, tant sur la météorologie et le climat que sur la société. Dans cette partie nous verrons ces différents impacts.

1.1.5.1 L'effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel et important pour la planète. Sans effet de serre, la planète Terre serait à une température d'environ -18°C . Le soleil chauffe la surface de la Terre qui réémet une partie de l'énergie absorbée sous forme de rayonnement infra-rouge. Les gaz à effet de serre permettent alors, de par leurs propriétés vis à vis du rayonnement infra-rouge,

d'emprisonner une partie de ce rayonnement à l'intérieur du système terre-atmosphère. L'effet de serre additionnel correspond à la part de ce processus qui est directement liée à l'activité humaine. Certains gaz, comme le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) ou encore le protoxyde d'azote (N_2O) ont des propriétés radiatives qui leur permettent de contribuer directement à l'effet de serre additionnel. De ce fait, un surplus d'émission de gaz à effet de serre implique un surplus d'énergie au sein du système, ce qui se traduit, entre autres, par une hausse des températures à la surface de la Terre. Les différents gaz à effet de serre n'ont pas tous la même efficacité. On caractérise un composé à l'aide de son Pouvoir de Réchauffement global (PRG), qui permet de définir l'efficacité d'un gaz par rapport au CO_2 qui a un PRG de 1. Par exemple, le méthane a un PRG de 28, ce qui veut dire que le méthane a un impact au réchauffement 28 fois plus important que celui du CO_2 (Stocker et al., 2013).

1.1.5.2 Les pluies acides

Le dioxyde de carbone est partiellement soluble dans l'eau. Dans l'eau, il se comporte comme un acide faible. Du fait des concentrations en dioxyde de carbone dans l'atmosphère, le pH naturel de l'eau de pluie est de l'ordre de 5.6. Or dans l'atmosphère, il existe d'autres composés acides comme l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou encore des acides organiques. Ces acides, contrairement au dioxyde de carbone sont des acides forts, ce qui veut dire qu'ils abaissent fortement le pH de la solution les contenant. L'importance des sources de SO_2 et de NO_x dans certaines régions du globe font apparaître des zones où le pH des précipitations peut-être inférieur à 5 (Seinfeld and Pandis, 1998).

Les pluies acides ont un fort impact sur les différents écosystèmes. Elles diminuent l'alcalinité des lacs et des cours d'eau et augmentent la solubilité de l'aluminium que l'on peut dès lors retrouver à des concentrations toxiques pour la faune et pour l'homme. Un second effet est la perturbation des échanges et des équilibres chimiques dans les différents compartiments du sol qui appauvrit le contenu en oligo-éléments nécessaires à la croissance des végétaux.

1.1.5.3 Impact sur la santé humaine

Les composés gazeux que nous appelons polluants dans ce manuscrit ont un impact sanitaire important. Les effets de la pollution sur la santé humaine peuvent se classer en deux catégories, les effets à court terme et les effets à long terme.

Les effets à court terme correspondent aux effets cliniques survenant dans des délais brefs (quelques jours) après l'exposition à un épisode de pollution. Un grand nombre d'études ont démontré une augmentation des symptômes respiratoires et cardio-vasculaires se traduisant par une augmentation de la mortalité, des hospitalisations et des admissions aux urgences (Brook et al., 2004). Les effets à long terme correspondent aux maladies qui peuvent se développer suite à une exposition au long cours pouvant mener au décès. Il existe moins d'études concernant les effets à long terme que pour les effets à court terme. Toutefois, elles tendent à montrer une augmentation de la probabilité de développer un cancer du poumon ou une maladie cardio-vasculaire.

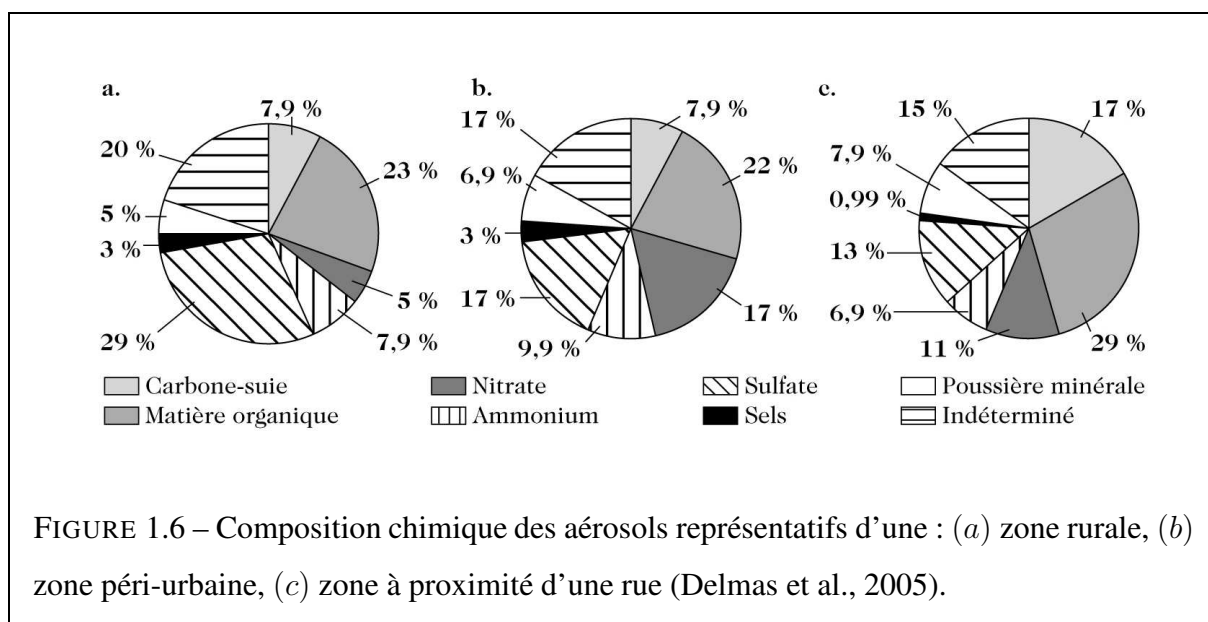
Selon un rapport du commissariat général au développement durable, le coût annuel pour le système de soin français, attribuable à la pollution de l'air, de cinq maladies respiratoires est estimé entre 886 millions et 1.817 milliard d'euros (Rafenberg, 2015). En intégrant le coût, non seulement des dommages sanitaires de la pollution, mais également les conséquences sur les bâtiments, les écosystèmes et l'agriculture, un rapport du sénat¹ estime à 101.3 milliards d'euros par an le coût de la pollution de l'air en France.

1.2 Les aérosols

Les aérosols correspondent à une gamme assez large de composés. Pour rappel, le GIEC définit les aérosols comme des particules, liquides ou solides, en suspension dans l'atmosphère avec une taille typique comprise entre quelques nanomètres et dix micromètres et résidant au moins plusieurs heures dans l'atmosphère. Dans cette partie, nous allons voir quels sont les différents types d'aérosols et leurs caractéristiques physico-chimiques.

La figure 1.6 présente une composition typique que l'on peut trouver dans trois lieux dif-

1. http://www.senat.fr/commission/enquete/cout_economique_et_financier_de_la_pollution_de_lair.html



férents. On constate la multitude de composés pouvant constituer les aérosols, ainsi que les proportions relatives des différents composés pour chaque localisation. En particulier, les aérosols situés à proximité d'une rue comportent plus de composés carbonés relatifs à une émission due au trafic que les aérosols qui se trouvent dans une zone rurale. Cette figure nous montre également une part assez importante, de l'ordre de 15 à 20%, d'aérosols indéterminés, montrant ainsi la difficulté à connaître la composition des aérosols.

Tout comme les gaz, les aérosols peuvent être classés selon leur caractère primaire ou secondaire. Une deuxième distinction très largement utilisée vient compléter cette vision. On parle d'aérosols organiques et d'aérosols inorganiques. Cette distinction est notamment importante lorsque l'on s'intéresse aux aérosols secondaires. Nous traiterons dans cette partie, dans un premier temps, des aérosols primaires, avant de parler des aérosols secondaires. Nous verrons d'une part la composition des différents types d'aérosols, mais également leur origine, c'est à dire la source d'émission ou alors l'origine chimique dans le cas des aérosols secondaires.

1.2.1 Les aérosols primaires

Les aérosols primaires sont émis directement dans l'atmosphère. Dans le cas des aérosols primaires, on distingue souvent les aérosols d'origine anthropique des aérosols d'origine natu-

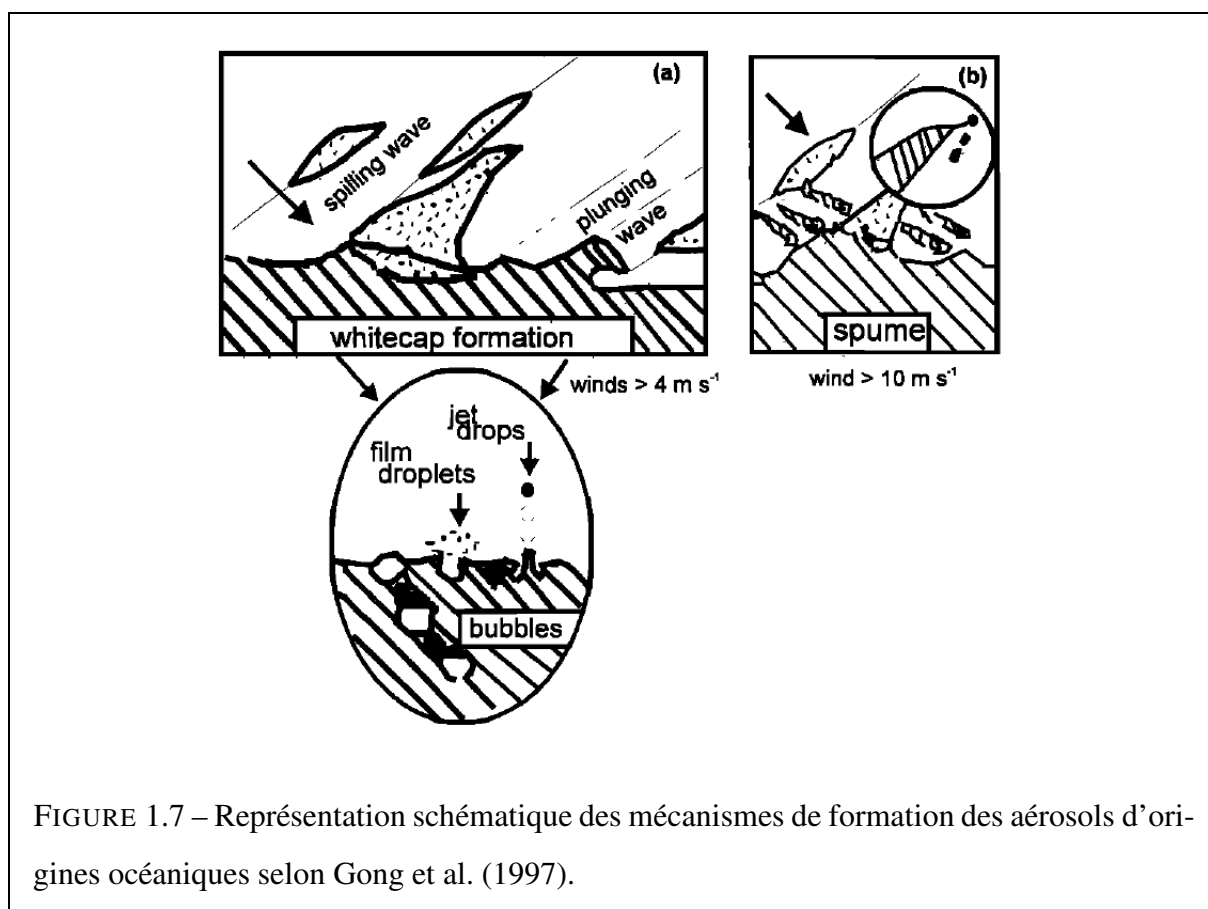
relle. C'est une distinction que nous allons faire ici en commençant par les aérosols d'origine naturelle.

1.2.1.1 Les aérosols primaires d'origine naturelle

Les aérosols primaires d'origine naturelle sont essentiellement composés de poussières minérales et de sels de mer. Cependant, on trouve également des cendres volcaniques, des aérosols biogéniques, les pollens par exemple, et des composés organiques.

Les sels marins sont émis sous l'effet du vent sur la surface des mers et océans. Les aérosols marins, par l'intermédiaire des gouttes d'eau sont émis dans l'atmosphère selon deux mécanismes prépondérants. La figure 1.7 présente ces deux mécanismes. Le premier mécanisme est le suivant. Sous l'effet du vent, des vagues se forment et le déferlement de ces dernières implique la formation de bulles dans l'eau. En remontant à la surface, ces bulles explosent, en libérant de petites gouttes dans l'atmosphère qui sont alors prises dans le vent. Ce sont ces petites gouttes d'eau salée qui forment les aérosols marins. Le deuxième mécanisme se produit lorsque le vent est supérieur à 10m/s . La vitesse du vent est alors suffisante pour arracher directement de petites gouttes à la surface des vagues. Les sels marins sont émis à hauteur d'environ 6×10^9 tonnes par an (Textor et al., 2006). La figure 1.8 représente une carte des émissions de sels marins pour l'année 2000 issue du projet AEROCOM. Le projet AEROCOM (Aerosol Comparisons between Observations and Models) est une initiative internationale visant à faire avancer la compréhension des aérosols et de leurs impacts sur le climat. Sur cette carte, les maximums d'émissions sont situés dans l'hémisphère sud au niveau de la latitude 60° sud, et dans l'hémisphère nord au large du Groenland et du Japon. Les sels marins sont essentiellement constitués de chlorure de sodium (NaCl), mais ils contiennent également des sulfates, nitrates et ammoniums et des composés organiques (O'Dowd and de Leeuw, 2007).

Les poussières minérales sont émises à de nombreux endroits sur Terre, mais la majorité de ces poussières proviennent des déserts. Sous l'effet du vent, les particules de poussières sont émises selon le mécanisme présenté dans la figure 1.9. Le vent induit une force sur la



surface du sol. Lorsque cette force dépasse un certain seuil, les grains de sable sont soulevés sur une distance assez faible. C’est le phénomène de saltation. Lorsque les grains de sable retombent, ils percutent d’autres grains de sable au sol et des particules plus fines sont libérées. Ce sont ces grains plus fins qui sont transportés dans l’atmosphère et qui constituent les aérosols de poussières désertiques. C’est le phénomène de *sandblasting*. Les poussières minérales sont émises à hauteur d’environ 1.6×10^9 tonnes par an (Textor et al., 2006). Ce type d’aérosol est essentiellement constitué de silice (SiO_2) et d’alumine (Al_2O_3), mais on y trouve également d’autres oxydes notamment de fer, manganèse, calcium, potassium, magnésium, sodium ou encore phosphore. La figure 1.10 présente les émissions de poussières désertiques pour l’an 2000 issues du projet AEROCOM.

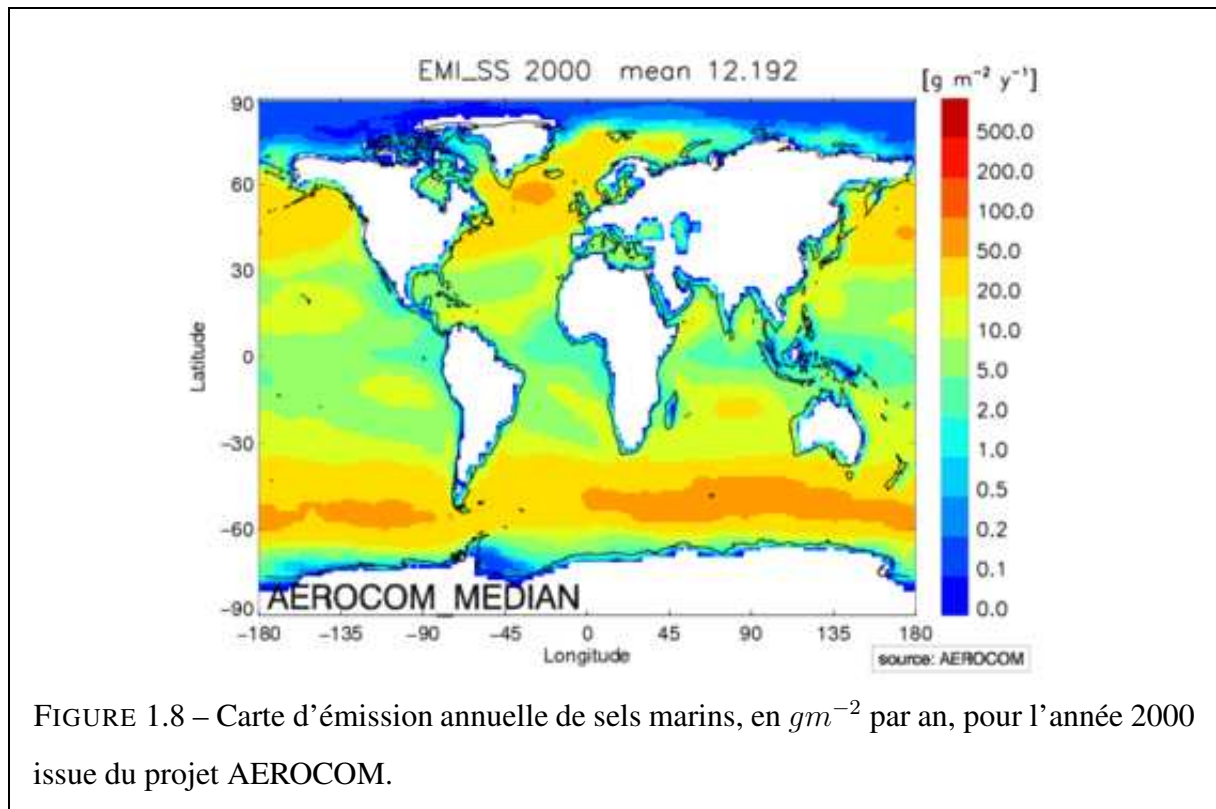
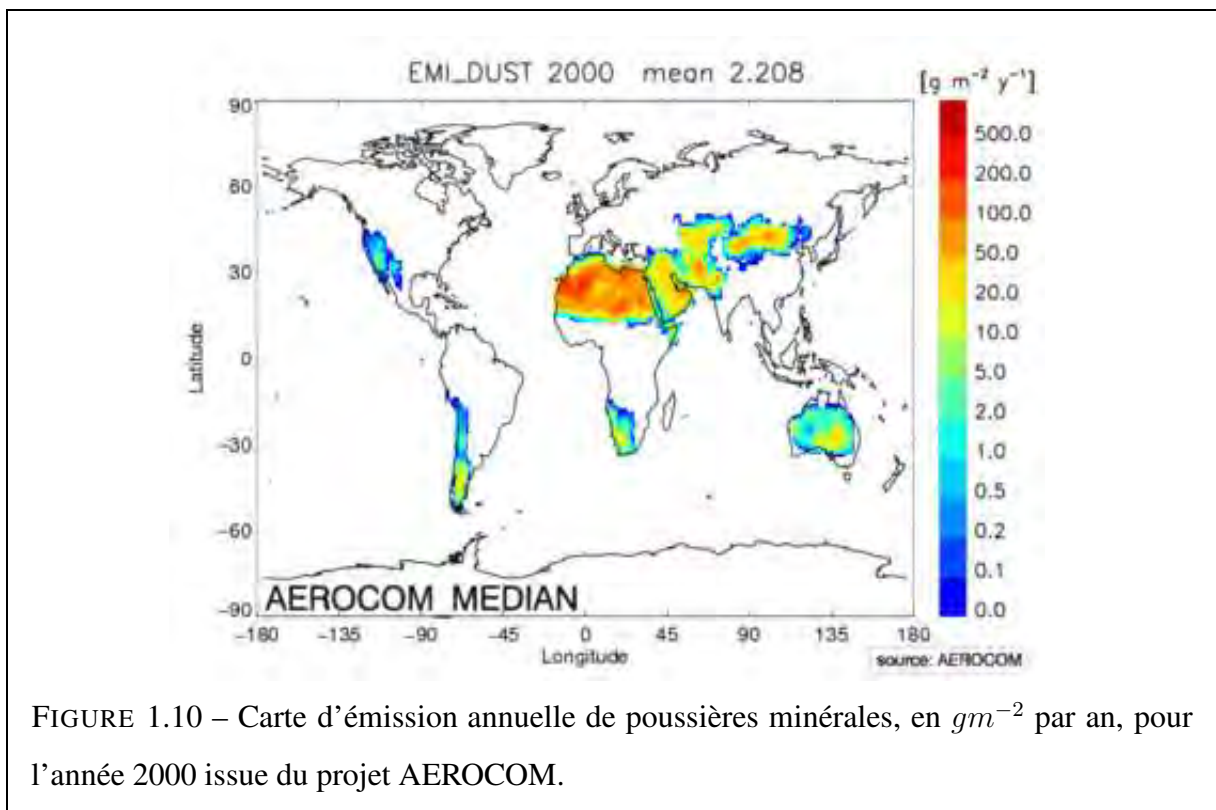
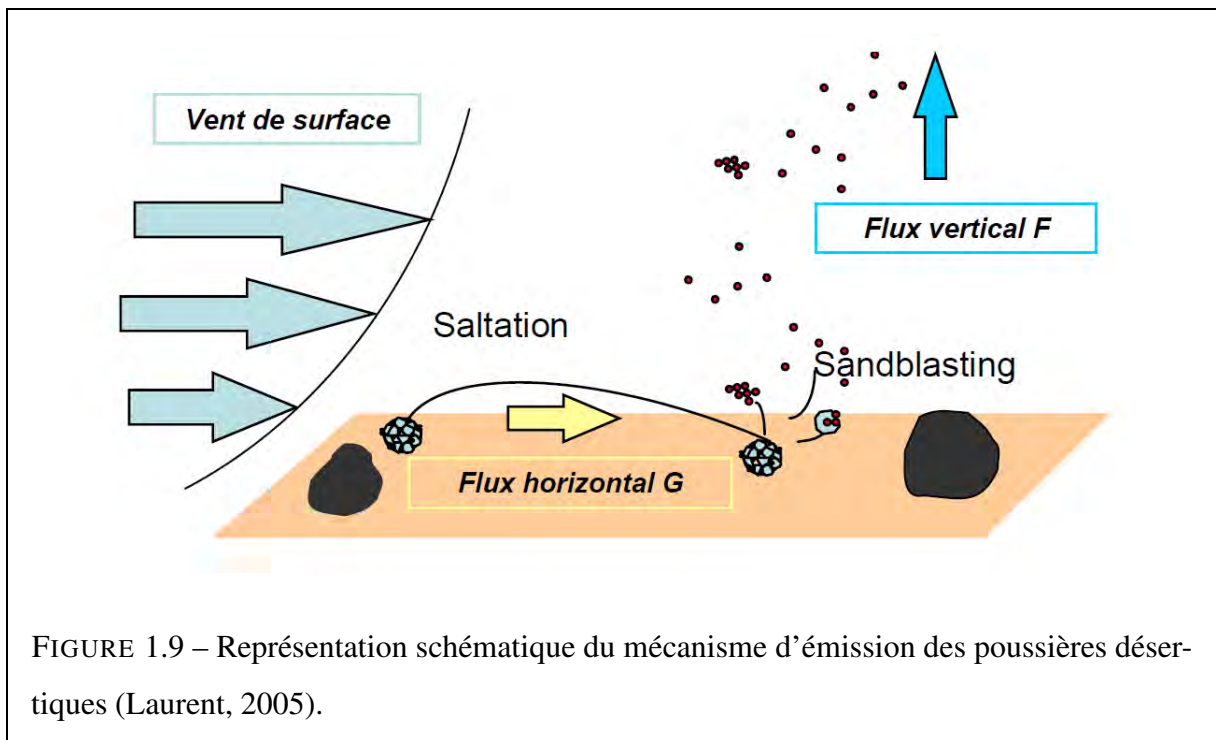


FIGURE 1.8 – Carte d'émission annuelle de sels marins, en gm^{-2} par an, pour l'année 2000 issue du projet AEROCOM.

Les aérosols biogéniques primaires La végétation émet de petites particules, des pollens et des spores, qui sont transportées par le vent sur des distances plus ou moins longues. On trouve également dans l'atmosphère des virus et des bactéries. Ces différents types de particules sont appelées aérosols biogéniques primaires.

Les processus sources de ces particules, particulièrement les pollens, sont complexes et des travaux dans le but de les comprendre et les quantifier sont en cours. Dans le cas des pollens, il faut connaître la densité de population d'une plante et son cycle de vie pour savoir combien et quand un individu de cette espèce va relâcher les particules de pollens.

Les cendres volcaniques Les volcans, en particulier au cours d'une éruption, peuvent émettre des particules solides de roches et de minéraux. Ces particules ont une gamme de taille pouvant aller du micromètre à quelques millimètres et sont appelées cendres volcaniques. Les cendres volcaniques ont tendance, de par leurs tailles, à retomber assez rapidement autour du volcan. Elles peuvent néanmoins être transportées sur plusieurs centaines, voir plusieurs milliers, de



kilomètres. En plus du transport horizontal, une partie de ces cendres volcaniques peut également être transportée dans la stratosphère lors des éruptions les plus violentes. Les estimations de quantités de cendres volcaniques sont complexes tout comme la prévision des éruptions qui, de plus sont assez rares. De ce fait, les cendres volcaniques ne font pas partie des aérosols pris en compte dans le contexte de la qualité de l'air. D'un point de vue climatique par contre, les cendres volcaniques sont très importantes et peuvent avoir un effet de refroidissement de l'atmosphère qui peut s'étaler sur plusieurs années lorsqu'elles atteignent la stratosphère. Ce fut le cas par exemple suite à l'éruption du Pinatubo, situé dans l'archipel des Philippines, en 1991 qui a engendré une baisse de l'ordre de 0.5°C à la surface de la Terre au cours de l'année 1992 (Parker et al., 1996).

1.2.1.2 Les aérosols primaires d'origine anthropique

Les aérosols primaires d'origine anthropique sont essentiellement composés de carbone suie et de carbone organique.

Les particules de carbone suie (BC) sont des particules constituées uniquement d'atomes de carbone. On les appelle également *black carbon* ou carbone élémentaire. Le carbone suie se forme pendant la combustion d'énergie fossile ou de biomasse. Les particules sont de petites billes sphériques de carbone, ayant une taille comprise entre 10 et 50 nm, qui s'accrochent pour former des agrégats d'une centaine de membres (Wentzel et al., 2003; Li et al., 2003). Les particules de *black carbon* sont inertes chimiquement. Etant d'origine essentiellement anthropique, il existe une forte dépendance entre les concentrations en carbone suie dans l'atmosphère et la proximité des sources de pollution. Les émissions de carbone élémentaire, en prenant en compte les émissions par les feux de biomasse, sont estimées à environ 7.7 Tg par an (Dentener et al., 2006). La figure 1.11 présente les émissions de carbone suie pour l'an 2000 issues du projet AEROCOM.

Les particules de carbones organiques (OC) sont définies comme étant la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques (Delmas et al., 2005). Cela implique une grande di-

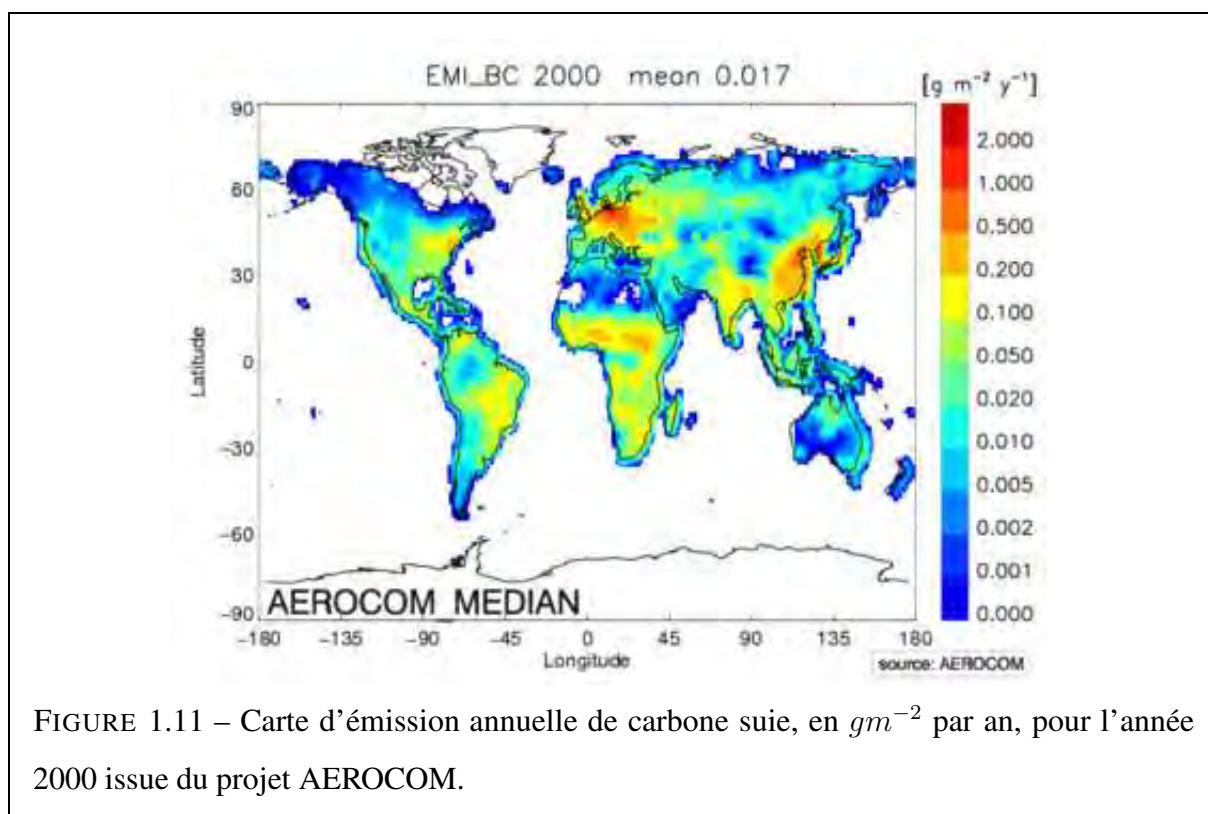


FIGURE 1.11 – Carte d’émission annuelle de carbone suie, en gm^{-2} par an, pour l’année 2000 issue du projet AEROCOM.

versité dans la composition de ce type d’aérosol. Contrairement au carbone élémentaire, il existe également une part secondaire dans la fraction organique de l’aérosol (voir partie 1.2.2.3). En ce qui concerne la part primaire, les processus d’émission sont les mêmes que pour les BC, c’est à dire la combustion de combustible fossile et de biomasse. Les émissions d’origine anthropique de carbone organique primaire, en prenant en compte les émissions par les feux de biomasse, sont estimées à hauteur de 66.1 Tg par an (Dentener et al., 2006). La figure 1.12 présente les émissions des aérosols organiques primaires pour l’an 2000 issues du projet AEROCOM.

1.2.2 Les aérosols secondaires

Les aérosols secondaires, par analogie avec les polluants gazeux secondaires, sont des aérosols qui se forment dans l’atmosphère à partir de précurseurs gazeux. De par leur processus de formation, on distingue deux grandes catégories d’aérosols secondaires. Les aérosols inorganiques secondaires (SIA), sont essentiellement composés de nitrate, de sulfate et d’ammo-

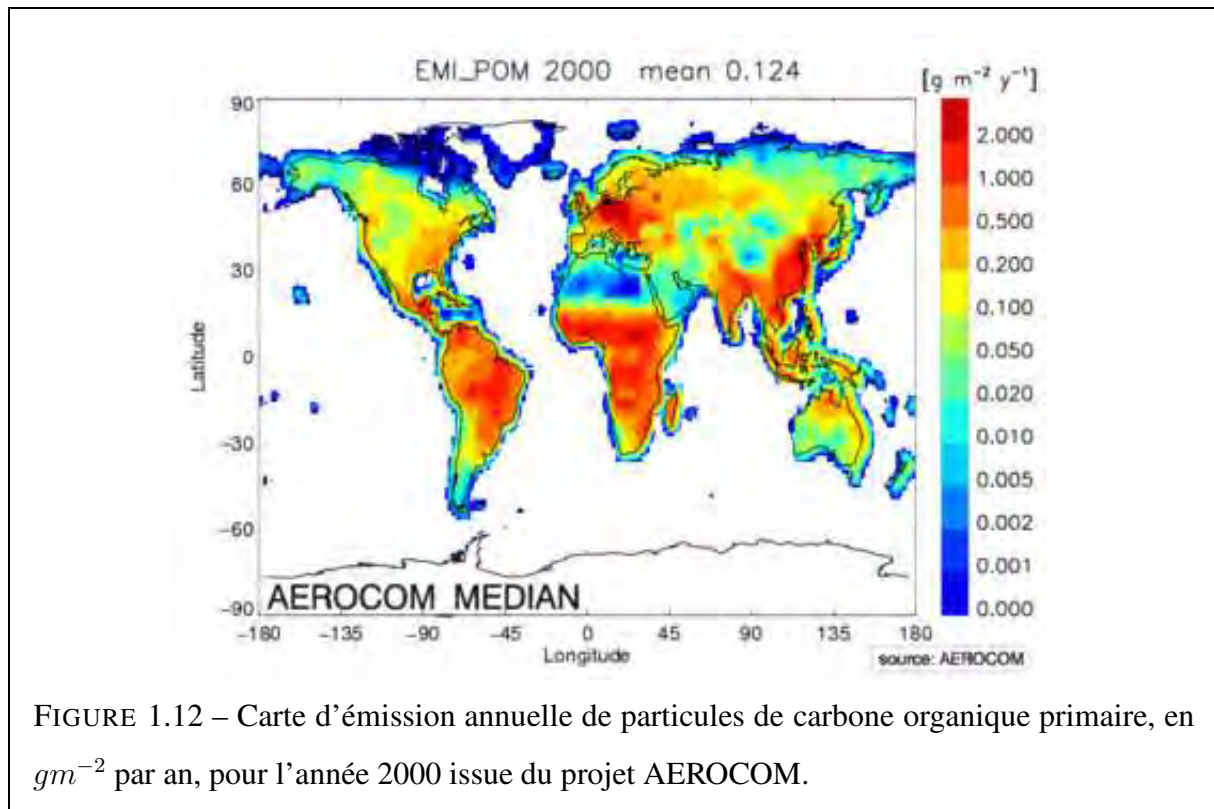


FIGURE 1.12 – Carte d’émission annuelle de particules de carbone organique primaire, en gm^{-2} par an, pour l’année 2000 issue du projet AEROCOM.

nium. Leurs précurseurs sont respectivement l’acide nitrique, l’acide sulfurique et l’ammoniac. La partition entre les aérosols inorganiques secondaires et leurs précurseurs gazeux se fait en fonction des concentrations des divers constituants mais également en fonction de la température et de l’humidité ambiante. La deuxième catégorie d’aérosols secondaires, les aérosols organiques secondaires (SOA), sont formés à partir de la dégradation photochimique des COV. Tout comme les aérosols carbonés organiques d’origine primaire, les SOA sont constitués d’une grande diversité de composés provenant de la multitude de COV existants. Avant de détailler plus précisément l’aspect chimique de la formation des SIA et SOA, nous allons présenter l’aspect physique de leur formation.

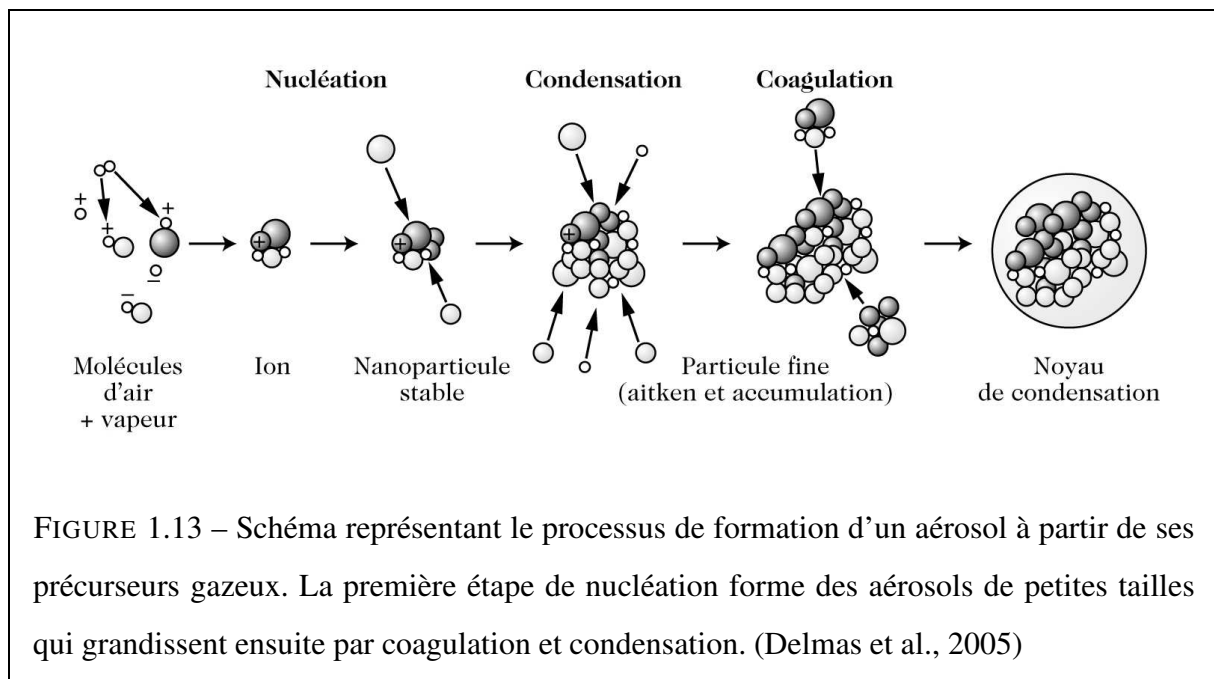
1.2.2.1 Mécanismes de formation et de croissance des aérosols secondaires

Le passage de la phase gazeuse à la phase solide ou liquide n’est pas immédiat. En effet, s’il n’existe pas d’aérosols dans l’atmosphère au préalable, il doit exister un mécanisme permettant d’en former. Ce mécanisme, appelé nucléation, se produit dans des conditions de sursaturation

de la phase gaz, c'est à dire lorsque la pression partielle d'un composé gazeux est supérieure à sa pression de vapeur saturante. D'un point de vue thermodynamique, la pression de vapeur saturante traduit la capacité maximale de l'atmosphère à contenir un composé sous forme gazeuse. La pression de vapeur saturante dépend du composé, mais également de la température du milieu. Lorsque l'air est insaturé, les molécules de A (précurseur des aérosols) coexistent soit sous forme de molécules indépendantes (monomères), soit sous forme d'embryons de quelques molécules. Lorsque l'air est saturé, les monomères en excès participent à la formation d'embryons plus nombreux et plus gros que ceux qui existent dans le cas insaturé. Si la sursaturation est assez importante, les embryons formés ont une taille suffisante pour dépasser un seuil critique. Ils vont alors croître spontanément vers une taille macroscopique. Deux processus prennent alors le relais, la condensation et la coagulation. Le phénomène de condensation permet au gaz en sursaturation de se condenser, non plus uniquement par le biais de la nucléation, mais également à la surface d'une particule existante. Les différents aérosols existants peuvent alors croître par ce phénomène. Le phénomène de condensation augmente la masse et la taille moyenne sans modifier le nombre de particules. Parallèlement à la condensation se produit la coagulation. La coagulation est un phénomène qui correspond à la rencontre de particules qui mène à l'adhésion d'une particule avec une, ou plusieurs, autre(s) particule(s). La coagulation est la conséquence des chocs entre les particules suite à leur mouvement brownien qui transporte des particules des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration. De ce fait, on observe, à masse totale constante, une diminution du nombre de particules, et une augmentation de la taille et de la masse moyenne des particules. La figure 1.13 présente les différents mécanismes physiques affectant un aérosol dans l'atmosphère.

1.2.2.2 Les aérosols inorganiques secondaires

Les aérosols inorganiques secondaires sont formés à partir de précurseurs gazeux. Ainsi, l'acide sulfurique gazeux (H_2SO_4) peut se transformer en aérosols sulfatés. Similairement, les équivalents en phase aérosol de l'acide nitrique gazeux sont les nitrates. L'acide nitrique et l'acide sulfurique, de par leur nature chimique, ont des comportements similaires contrairement à l'ammoniac qui a un caractère basique et qui va permettre de neutraliser l'acidité des acides



sulfurique et nitrique. Les SIA sont principalement constitués de nitrate d'ammonium (acide nitrique et ammoniac) et de sulfate d'ammonium (acide sulfurique et ammoniac).

Du fait de sa faible pression de vapeur saturante, l'acide sulfurique a tendance à rapidement condenser pour se retrouver sous forme d'aérosol. En l'absence d'acide nitrique, l'ammoniac gazeux va permettre, de par son caractère basique, de neutraliser les aérosols en formant de l'hydrogénosulfate d'ammonium (NH_4HSO_4), du sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ou encore du bisulfate de triammonium ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) (Ansari and Pandis, 1998).

Si l'on considère cette fois non plus une atmosphère contenant uniquement de l'acide sulfurique et de l'ammoniac, mais également de l'acide nitrique, la réponse du système est plus compliquée. Si les concentrations d'ammoniac sont faibles, la formation de nitrate d'ammonium ne sera pas favorisée car c'est la neutralisation de l'acide sulfurique qui aura lieu (Squizzato et al., 2013). Dans un deuxième temps, si la quantité d'ammoniac est suffisante, il va y avoir formation de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) à partir de l'ammoniac (NH_3) et de l'acide nitrique (HNO_3). La formation de nitrate d'ammonium est favorisée par des concentrations d'acide nitrique importantes, mais également une forte humidité et de faibles températures (Stockwell et al., 2000).

La formation des aérosols inorganiques secondaires est contrôlée par la thermodynamique.

Cependant, la solution décrite par la thermodynamique est la solution à l'équilibre. Dans l'atmosphère réelle, les transferts entre la phase gazeuse et la phase aérosol ne sont pas immédiats et l'équilibre thermodynamique peut ne pas être atteint. Wexler and Seinfeld (1990) montrent que le temps caractéristique de mise à l'équilibre des aérosols inorganiques secondaires peut varier de quelques secondes pour une grande quantité de petites particules à plus d'un jour pour les grosses particules en petites quantités. Par exemple, pour des particules faisant plus de quelques microns, le temps de mise à l'équilibre est de l'ordre d'une heure. Dans l'atmosphère, avec des variations rapides des concentrations gazeuses, les aérosols ayant une taille de quelques microns ou plus n'ont pas le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

1.2.2.3 Les aérosols organiques secondaires

Les aérosols organiques secondaires (SOA) sont formés à partir des COV. Les COV, comme nous l'avons déjà écrit précédemment, sont des molécules organiques, sous forme gazeuse, dont on a une connaissance imparfaite car elles correspondent à un mélange d'un très grand nombre de molécules différentes. De ce fait, les aérosols organiques secondaires qui en découlent ne sont également pas tous bien connus.

Les SOA sont issus de l'oxydation des COV par les trois gaz électrophiles présents dans l'atmosphère : le radical hydroxyl (OH), l'ozone (O₃) et le radical nitrate (NO₃). La multitude de chemins réactionnels possibles ajoute ainsi un degré de complexité à la multitude de composés formant les SOA. Les produits issus de l'oxydation des COV ont en général une pression de vapeur saturante plus faible qu'avant l'oxydation (Jacobson et al., 2000). Ainsi, par oxydations successives, la pression de vapeur saturante des différents composés gazeux finit par être inférieure à la pression partielle des COV, amenant ainsi à la formation de SOA, soit par nucléation, soit par condensation sur un aérosol existant.

Une autre classe de composés organiques, les Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) joue également un rôle important dans la pollution de l'air. Ces composés organiques, plus lourds que les COV, sont peu volatil à température ambiante. En présence d'une source de chaleur, ils vont se volatiliser et vont pouvoir se condenser à la surface de particules fines. Il existe plusieurs familles de COSV dont les phtalates, les pesticides ou encore les Hydrocarbures

Aromatiques Polycycliques (HAP) et les Poly-Chloro-Biphényles (PCB).

1.2.3 Mécanismes d'élimination des aérosols

Les mécanismes d'élimination des aérosols, appelés également puits, sont en partie les mêmes que pour les gaz (voir partie 1.1.3), en particulier, le dépôt humide, qui se décompose en deux processus. Le lessivage intra-nuage capture les aérosols au moment de la formation des gouttelettes (*rainout*). Le lessivage sous le nuage correspond à la collecte des aérosols lors de la chute des gouttes de pluie (*washout*). Le dépôt sec est lui aussi un processus similaire à celui impliquant les gaz.

La sédimentation, au contraire, est un mécanisme d'élimination qui n'affecte que les aérosols. La sédimentation correspond à la chute des aérosols sous leur propre poids. Une particule tombe plus ou moins vite selon sa forme, qui influe sur les forces de frottements, mais également selon sa densité et les conditions de l'air entourant la particule, notamment la viscosité de ce dernier.

1.2.4 Impacts des aérosols

La composition des aérosols et leurs tailles font que les impacts des aérosols sont nombreux. Les aérosols, de par leur opacité, jouent un rôle sur le bilan radiatif terrestre. Nous détaillerons dans cette partie les différents effets radiatifs imputables aux aérosols. Dans un deuxième temps, nous illustrerons quels sont les impacts sanitaires et économiques des aérosols, que ce soit sur les êtres vivants, la végétation ou encore les bâtiments.

1.2.4.1 Impacts des aérosols sur la météorologie et le climat

Lorsque l'on parle de l'effet radiatif des aérosols sur l'atmosphère, on distingue en réalité trois processus différents : l'effet direct, l'effet indirect et l'effet semi-direct. Ces différents processus ont un impact d'une part sur la météorologie en un endroit et un instant donné et d'autre part sur le climat. Nous allons décrire ces différents processus et leurs implications par rapport à la météorologie.

1.2.4.1.a Les aérosols en tant que noyaux de condensation

Dans les conditions de température et d'humidité de l'atmosphère, de l'eau liquide ne devrait pas pouvoir se former, car la barrière énergétique nécessaire pour former une gouttelette est trop importante. Pour se former, une goutte grandit à partir d'une particule préexistante dans l'atmosphère. Ces particules sont appelées noyaux de condensation. Le même principe s'applique pour les particules de glace, qu'on appelle alors noyaux de glaciation. Les particules présentes dans l'atmosphère jouent, de ce point de vue, un rôle essentiel dans la météorologie et le climat.

1.2.4.1.b L'effet radiatif direct

Les aérosols agissent de plusieurs manières sur le rayonnement solaire. La figure 1.14 présente l'effet radiatif direct qui correspond à l'interaction du rayonnement solaire avec les aérosols. Les aérosols absorbent le rayonnement solaire, ce qui a pour conséquence de réchauffer la couche atmosphérique où l'on trouve les aérosols (Boucher, 2012). Les aérosols peuvent également diffuser le rayonnement solaire, ce qui a pour conséquence, en considérant qu'une partie de ce rayonnement est diffusée vers l'espace et donc perdue, un refroidissement du système climatique.

Le même phénomène physique est également à l'origine de la baisse de visibilité possible en cas de fortes concentrations d'aérosols. La figure 1.15 présente deux photographies de Paris, la première en mars 2010, la deuxième en mars 2014 pendant un important épisode de pollution aux aérosols. Sur ces photos, la réduction de visibilité induite par la présence des aérosols dans l'atmosphère est clairement visible.

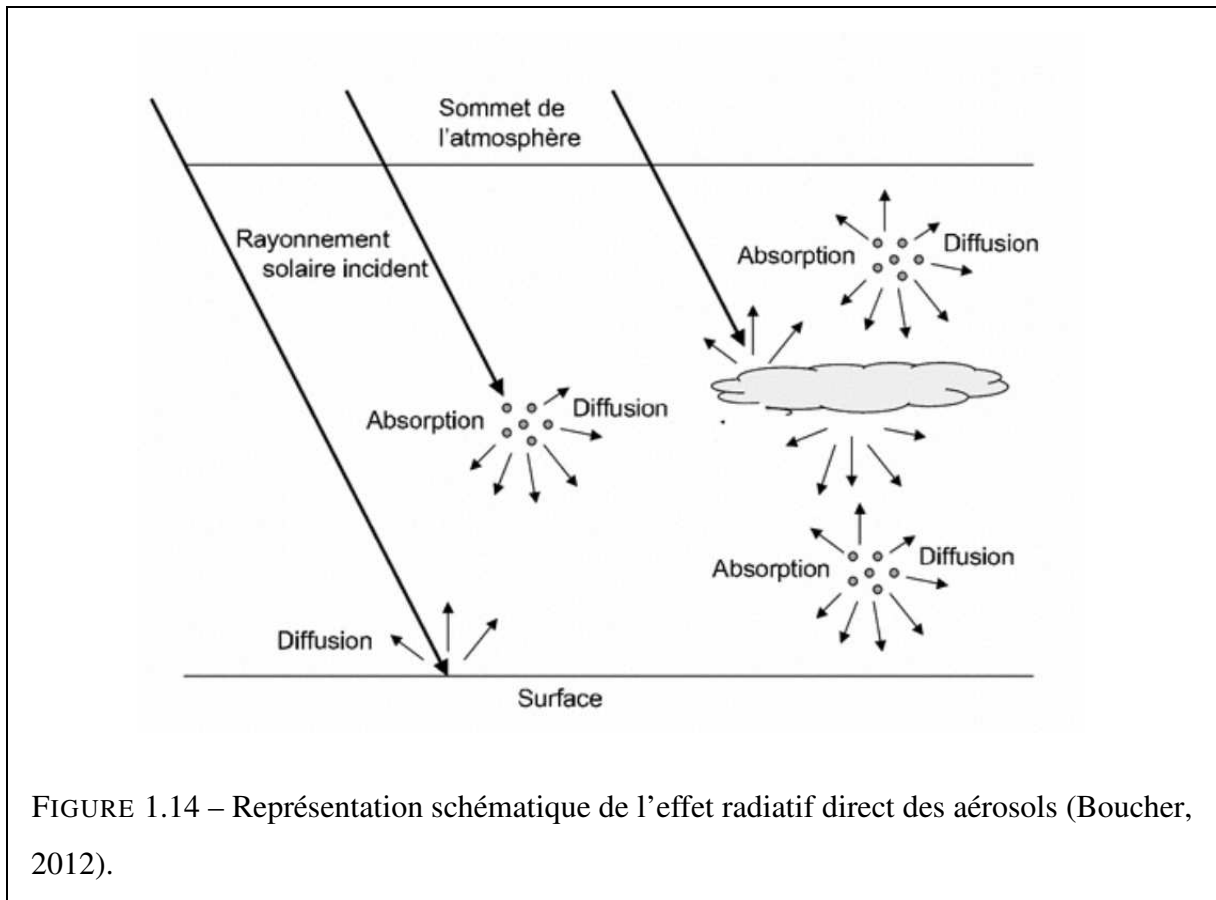


FIGURE 1.14 – Représentation schématique de l’effet radiatif direct des aérosols (Boucher, 2012).



FIGURE 1.15 – Photographies de Paris du 10 mars 2010 et du 13 mars 2014 (Copyright : Le Monde, AFP).

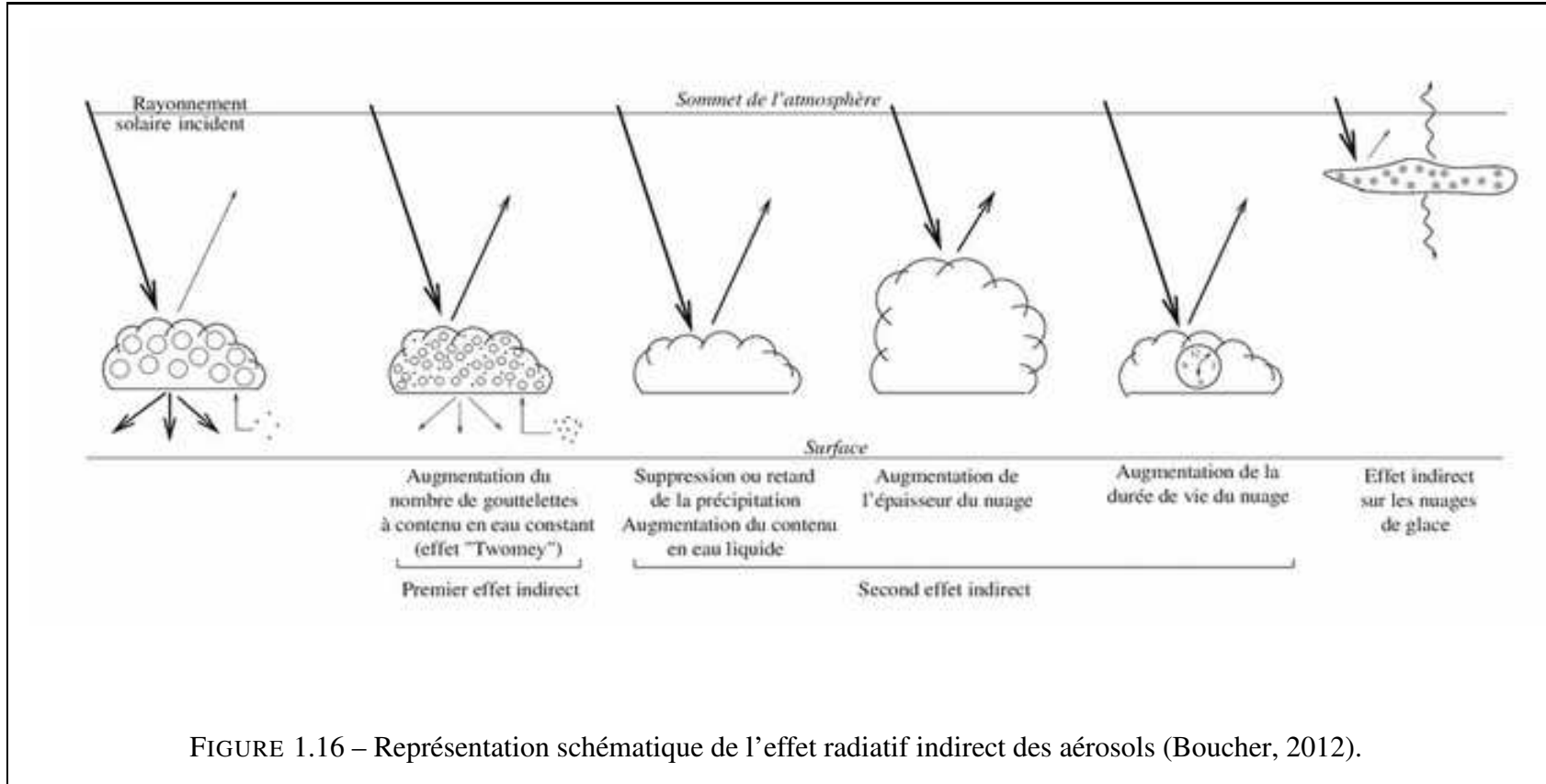


FIGURE 1.16 – Représentation schématique de l'effet radiatif indirect des aérosols (Boucher, 2012).

1.2.4.1.c L'effet indirect des aérosols

Les aérosols interagissent avec les nuages en tant que noyaux de condensation ou de glaciation. Dans un premier temps, on distingue le *premier effet indirect* des aérosols sur les nuages, également appelé effet *Twomey*, qui correspond à une augmentation du nombre de gouttelettes d'eau au sein du nuage lorsqu'il y a beaucoup d'aérosols agissant en tant que noyaux de condensation. Le contenu en eau liquide étant le même, on observe une diminution de la taille des gouttelettes et une augmentation du nombre de gouttelettes. Ceci implique dès lors une augmentation de la réflectivité des nuages. Le *second effet indirect* correspond au retardement du développement des précipitations, impliquant une augmentation de la durée de vie du nuage (Boucher, 2012). On peut également observer un développement vertical et horizontal plus important du nuage en présence d'aérosols. La figure 1.16 présente les différents aspects de cet effet.

1.2.4.1.d L'effet semi-direct

L'effet semi-direct des aérosols est une conséquence de l'effet direct. En effet, la modification de l'environnement proche des aérosols par le biais de l'effet direct, un réchauffement local par exemple, implique une modification de l'humidité relative ou encore de la stabilité de l'atmosphère. Tous ces changements induisent des modifications dans les processus de formation des nuages.

1.2.4.2 Impacts sanitaires et socio-économiques

Outre les effets sur la météorologie ou plus généralement le climat, les aérosols ont également des impacts sociétaux, tant du point de vue de la santé que du point de vue de l'agriculture.

1.2.4.2.a Impact sur la santé humaine

Les aérosols ont un fort impact sanitaire, notamment lors des pics de pollution dû à l'inhalation des particules. Nous avons déjà traité de l'impact de la pollution gazeuse sur la santé humaine (cf partie 1.1.5.3). Nous verrons dans cette partie plus particulièrement comment les

aérosols affectent le système respiratoire humain. Il existe différents mécanismes de dépôt des particules au sein de l'organisme humain :

- la sédimentation est liée à la gravité agissant sur les particules
- l'impaction inertielle caractérise les particules massives
- la diffusion correspond à la résultante des mouvements aléatoires des particules très fines
- l'attraction électrostatique qui intervient lorsque les particules sont chargées.

La figure 1.17 présente la fraction déposée de l'aérosol dans l'organisme humain en fonction de la taille de l'aérosol. La figure distingue le dépôt total et les différentes contributions issues de différentes zones respiratoires :

- la région extra-thoracique qui correspond à la bouche, les fosses nasales, le larynx et le pharynx,
- l'arbre trachéo-bronchique qui est la zone qui s'étend de la trachée aux bronches,
- la région alvéolaire qui correspond aux bronchioles terminales et aux alvéoles.

La figure présente les résultats obtenus pour un sujet au travail passant 1/3 de son temps assis et le reste du temps effectuant une activité légère.

On y voit deux modes de dépôt avec un minimum autour de $0.3\mu m$. Ce minimum provient du fait que cette gamme de particules est trop petite pour être sujette à l'impaction et à la sédimentation et trop grosse pour subir les effets de la diffusion. Le maximum de dépôt aux environs de $4\mu m$ montre une forte contribution de la zone extra-thoracique, les particules les plus grosses ont plus de mal à atteindre profondément le système respiratoire. On note également une différence importante entre respiration nasale et orale dans cette gamme de taille d'aérosols. En effet, les fosses nasales sont un filtre plus efficace que la bouche pour les aérosols microniques.

La deuxième zone, correspondant à des particules de taille inférieure à $0.1\mu m$, montre un dépôt important dans l'organisme de manière plus continue entre les différentes zones du système respiratoire. On note également une différence moindre entre respiration nasale et orale.

Certains aérosols, notamment les pollens, ont un caractère plus ou moins allergène. Les symptômes les plus courants sont rhinite et conjonctivite. Les pollens peuvent cependant pénétrer assez profondément dans le système respiratoire et causer des crises d'asthme. Il existe

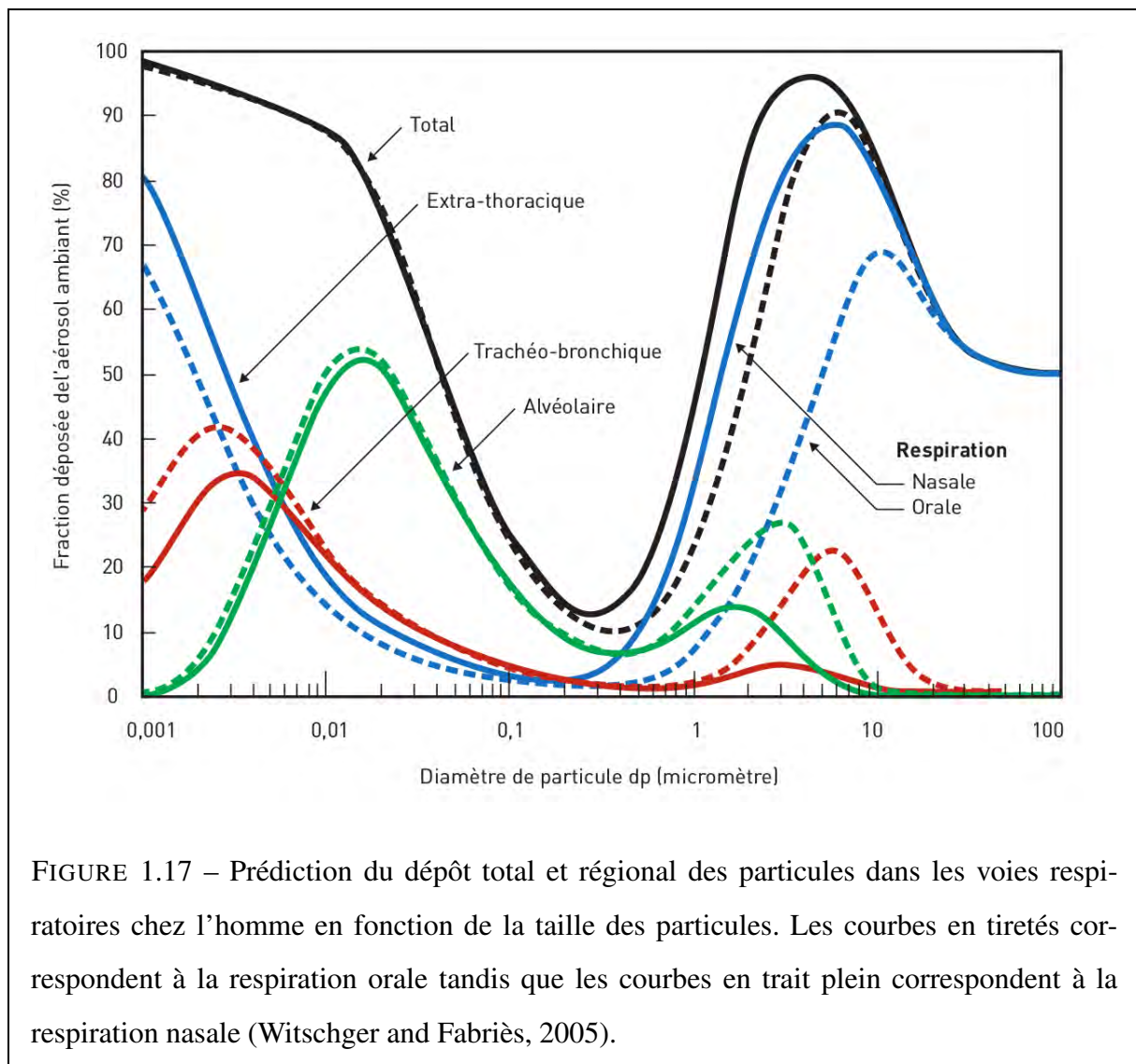


FIGURE 1.17 – Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires chez l'homme en fonction de la taille des particules. Les courbes en tiretés correspondent à la respiration orale tandis que les courbes en trait plein correspondent à la respiration nasale (Witschger and Fabriès, 2005).

de plus une synergie entre la pollution atmosphérique et les pollens. En effet, la pollution peut d'une part modifier la structure des grains de pollens et donc leur allergénicité, et d'autre part sensibiliser les muqueuses respiratoires et accroître la sensibilité aux grains de pollens.

1.2.4.2.b Impact sur la végétation et l'agriculture

En relation avec leur effet radiatif, les aérosols bloquent une partie du rayonnement solaire parvenant aux plantes et réduisent ainsi la photosynthèse de ces dernières. Cet effet est notamment important lorsqu'une couche d'aérosol s'est déposée sur le feuillage de la végétation. Le

dépôt de particules à la surface du feuillage a également pour conséquence de boucher les stomates et de réduire les échanges gazeux entre la plante et l'atmosphère, notamment celui de CO₂.

On note cependant que la diffusion du rayonnement solaire par les aérosols a un effet positif sur la photosynthèse des plantes. En effet, cette diffusion permet d'une part au rayonnement d'atteindre un plus grand nombre de plantes, notamment si l'on considère une végétation assez dense. D'autre part, la diffusion du rayonnement solaire par les aérosols permet également au rayonnement d'atteindre une plus grande surface de feuille. Ainsi, en présence d'une concentration modérée d'aérosols, il y a un effet bénéfique pour la végétation (Boucher, 2012). En cas de fortes concentration d'aérosols, au contraire, c'est l'effet néfaste qui l'emporte et induit ainsi une baisse de la photosynthèse et donc de la productivité.

1.3 Principaux outils d'étude de la composition chimique de l'atmosphère

Il existe deux principaux outils utilisés pour étudier la composition de l'atmosphère. Le premier outil est l'observation qui permet de connaître en un instant donné et en un point, ou un ensemble de point, ce qu'il se passe dans l'atmosphère. Le deuxième outil est la modélisation numérique, qui permet de simuler l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère grâce aux équations de la physique et de la chimie. Ces deux outils, qui sont utilisés au cours de ce travail, sont complémentaires. Nous présenterons dans un premier temps la mesure avant de présenter la modélisation numérique.

1.3.1 La mesure des polluants atmosphériques

Pour la mesure de la composition de l'atmosphère, nous séparerons les observations *in situ* et les observations par télédétection. Ces différentes façons de mesurer les composés de l'atmosphère sont complémentaires et peuvent donner des points de vue différents d'un même phénomène.

Le problème est de quantifier la quantité d'un gaz ou d'un aérosol particulier parmi une multitude de composés différents dont les concentrations sont souvent faibles. De plus, certains composés ont une durée de vie parfois très courte devant la résolution temporelle de la mesure, mais sont très importantes d'un point de vue chimique. C'est le cas d'OH par exemple. En ce qui concerne les aérosols, il existe une caractéristique supplémentaire à appréhender qui est la taille de l'aérosol. Dans les différentes législations, on parle de *particulate matter* qui regroupe les différents types d'aérosols et les classe en fonction de leur taille. Plus précisément, on intègre l'ensemble des particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à une certaine taille. Les deux mesures les plus utilisées sont les PM_{10} , regroupant les aérosols de moins de $10\mu m$ de diamètre et les $PM_{2.5}$ plus petits que $2.5\mu m$. Si la mesure de la masse totale d'aérosols est relativement facile à réaliser, la difficulté réside dans le fait de mesurer les aérosols par classe de taille et la composition de ces derniers.

1.3.1.1 Les mesures *in-situ*

Les mesures *in situ* correspondent à des mesures représentatives d'un petit volume entourant le capteur. Il existe deux vecteurs pour les mesures *in situ*, les stations au sol et les mesures aéroportées par avion ou ballon. Les premières correspondent à des capteurs situés en un endroit précis dont la situation permet à la mesure d'être représentative d'une certaine zone. C'est par exemple le cas des stations du réseau français de surveillance de la qualité de l'air. Elles sont classées selon leur environnement, par exemple industriel, "trafic" ou encore rural. Une station "trafic" sera dès lors représentative d'une aire assez limitée autour d'un axe routier, alors qu'une station rurale doit être représentative d'une zone assez importante autour du point de mesure. La localisation des stations est cruciale pour la qualité et l'interprétation des données mesurées. Avec ce type de mesure, on peut suivre au fil du temps l'évolution de la qualité de l'air en un point donné. En Europe, l'EEA (European Environment Agency) récupère les données d'observation de la qualité de l'air de ses différents pays membres afin de construire une large base de données d'observations validées. Cette base de donnée, anciennement connue sous le nom de AIRBASE, se dénomme Air Quality e-Reporting.

Au niveau européen, il existe également une autre base de données destinée à fournir des ob-

servations de concentrations et de dépôts. Cette base de données est gérée par l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) et regroupe des données de concentrations de composés gazeux, de PM, mais également des données de composition de l'aérosol. Les données sont disponibles sur le site internet d'EBAS².

Le deuxième vecteur des mesures *in situ*, les mesures aéroportées, correspond à des capteurs fixés sur un ballon ou un avion. Avec ce type de mesures, on n'observe pas la même zone géographique au cours du temps. En utilisant un ballon-sonde, on va pouvoir explorer la structure verticale de l'atmosphère. Un deuxième type de ballon, le ballon dérivant va permettre de suivre une masse d'air pendant une certaine durée. De ce fait, on a un point de vue lagrangien qui permet entre autres d'étudier le vieillissement d'une masse d'air. A l'aide d'un avion, on va pouvoir explorer une zone particulière, dans la limite des capacités de l'avion. On peut par exemple traverser une zone de pollution pour explorer sa structure tridimensionnelle.

1.3.1.2 Les observations par télédétection

La deuxième grande catégorie de mesures sont les mesures par télédétection. On utilise alors les propriétés du rayonnement qui se propage à travers l'atmosphère vers le capteur. Les différents types de rayonnement (visible, infrarouge ou encore ultra-violet) qui se propagent dans l'atmosphère interagissent avec les différentes espèces qui s'y trouvent. Ainsi en mesurant le rayonnement à un endroit donné, on peut obtenir une information sur la composition chimique de l'atmosphère selon la direction dans laquelle pointe l'instrument.

Il existe deux grandes familles d'instruments. La première regroupe les instruments passifs qui mesurent le rayonnement existant à l'état naturel. On utilise alors un spectromètre qui va permettre de décomposer la lumière incidente en raies spectrales. En connaissant les interactions entre les différents composés de l'atmosphère et les différentes longueurs d'onde, on peut en extraire une information pertinente. La deuxième grande famille d'instruments correspond aux instruments actifs qui émettent un rayonnement connu. Ces instruments sont appelés LIDAR (LIght Detection And Ranging) ou RADAR (RAdio Detection And Ranging, si l'instrument utilise des ondes radio). L'instrument mesure alors le signal rétrodiffusé pour en déduire une

2. <http://ebas.nilu.no/>

information sur la composition de l'atmosphère.

Ces différents instruments peuvent être installés au sol ou dans un avion permettant d'échantillonner une zone relativement restreinte de l'atmosphère. Ils peuvent également être installés à bord d'un satellite et permettent dès lors d'avoir accès à des mesures sur de grandes zones géographiques. On pourra distinguer deux types de satellites ayant des orbites différentes. Les satellites géostationnaires situés à environ 36000km tournent à la même vitesse que la Terre. Ce type de satellite permet d'avoir une grande résolution temporelle puisqu'ils observent toujours la même zone. Les satellites géostationnaires doivent cependant être positionnés au niveau de l'équateur ce qui empêche l'observation des zones polaires. Les satellites défilants sont situés entre 300 et 1000km et tournent autour de la Terre. La résolution spatiale de ce type de satellite est meilleure de par leur proximité à la Terre, mais la résolution temporelle est moins bonne que pour les satellites géostationnaires. Par exemple, pour avoir une observation toutes les heures en Europe, il faudrait une quinzaine de satellites (Lahoz et al., 2012). Par contre, les satellites défilants permettent une observation au niveau des régions polaires. Il n'existe à ce jour pas de satellite géostationnaire dédié à la surveillance de la qualité de l'air, cependant plusieurs projets sont en préparation.

Une grandeur très utilisée pour caractériser la concentration en aérosols de l'atmosphère et la notion d'épaisseur optique. D'une manière générale, l'épaisseur optique permet de mesurer la quantité de lumière qui traverse un matériau. Plus l'épaisseur optique est grande, moins la lumière traverse le matériel. Dans le cas des aérosols, la mesure de l'AOD (épaisseur optique des aérosols) donne une indication sur la charge en aérosol de l'atmosphère. Il existe un grand nombre d'instruments mesurant l'AOD, mais nous mentionnerons ici uniquement sur les instruments du réseau AERONET (AEROSOL ROBOTIC NETWORK) et sur l'instrument MODIS (MODERATE RESOLUTION IMAGING SPECTRORADIOMETER) à bord des satellites défilants AQUA et TERRA. Le réseau AERONET utilise des photomètres placés au sol. Un photomètre réalise une mesure passive de l'AOD en utilisant la lumière du soleil et réalise donc une mesure depuis la surface de la Terre. Les instruments MODIS, sont des instruments passifs également, mais réalisant des mesures depuis l'espace en visant la Terre.

1.3.2 La modélisation de la composition chimique de l'atmosphère

Selon le Petit Robert, un modèle est une représentation simplifiée d'un processus, d'un système. Il existe de ce fait différents types de modèles plus ou moins évolués. Certains modèles sont des traitements statistiques basés sur les observations. Un autre type de modèle, basé sur la représentation des phénomènes physiques, est le modèle numérique. Enfin, il existe des techniques mathématiques permettant de combiner des informations issues d'observations et celles issues d'un modèle numérique afin d'améliorer les performances des modèles numériques.

1.3.2.1 Les modèles simples basés sur les observations

La première catégorie de modèles évoqués ici se base sur les observations. On peut utiliser des techniques statistiques pour extrapoler l'information fournie par les observations afin d'en déduire une carte de concentrations sur l'ensemble de la zone étudiée.

En ce qui concerne la prévision, les modèles les plus simples, basés sur les observations sont la persistance et la climatologie. La persistance consiste à considérer que les observations d'un jour sont les prévisions pour le lendemain. La climatologie consiste à utiliser une longue série d'observations pour déterminer une prévision qui correspond à la moyenne en chaque point des différentes observations pour une période donnée. Les climatologies peuvent, par exemple, être annuelles (une seule valeur pour l'année), mensuelle (une valeur par mois) ou encore journalière (une valeur pour chaque jour de l'année).

Ce type de modèles ne prend pas en compte de manière physique les différents processus conditionnant la composition de l'atmosphère. Ce sont seulement des traitements statistiques qui permettent d'estimer, à partir de l'information contenue dans les observations, l'information manquante.

1.3.2.2 Les modèles numériques

Un modèle numérique est un programme informatique dont le but est de représenter, au mieux, un système. Il existe de nombreux domaines où des modèles sont utilisés : la météorologie, le climat, l'hydrologie, mais également en économie, géographie, démographie, etc. Nous

allons ici nous concentrer sur les modèles représentant l'évolution spatiale et temporelle de la composition chimique de l'atmosphère sur un domaine d'intérêt.

Les modèles de composition de l'atmosphère représentent l'évolution spatiale et temporelle d'un certain nombre de gaz et d'aérosols dans l'atmosphère. Pour cela, il est nécessaire de connaître différents paramètres liés à la météorologie comme le vent, l'humidité, la température, la couverture nuageuse, etc. Tous ces paramètres sont des informations indispensables pour simuler l'évolution des espèces considérées. Il existe deux manières de procéder pour obtenir ces informations. La solution la plus simple est de prendre, en entrée, les champs issus d'un modèle de prévision numérique du temps. C'est alors ce qu'on appelle un modèle *off-line* ou CTM (Chemistry Transport Model). Un CTM est un modèle qui permet de simuler l'émission, le transport, l'évolution chimique et les mécanismes d'élimination des polluants dans l'atmosphère. Sa construction fait qu'il n'est pas possible de considérer les rétroactions des polluants et des aérosols sur la météorologie. Ce genre de modèle permet de réaliser des simulations à plus ou moins longues échéances. Les modèles MOCAGE et CHIMERE, utilisés dans le cadre de PREV' AIR, sont des exemples de CTM (voir partie 1.4.3).

La deuxième solution est d'avoir un modèle qui traite non seulement de la composition de l'atmosphère, mais également des conditions météorologiques. Ce type de modèle, qualifié de modèle *on-line*, simule non seulement la composition de l'atmosphère, mais aussi son évolution comme le fait un modèle de météorologie ou de climat. Contrairement aux CTM, on peut prendre en compte les rétroactions de la composition chimique de l'atmosphère sur les conditions météorologiques. Ce type de modèle permet, par exemple, de réaliser des études pour déterminer l'impact de différents processus et composés sur la météorologie et le climat. Ils permettent également de réaliser des simulations climatiques plus réalistes que sans la prise en compte des rétroactions des gaz et aérosols sur le climat (Ramanathan et al. (1987) par exemple). Les modèles GISS et NCAR-CAM sont des exemples de modèles *on-line* qui font partie des modèles utilisés dans le cadre du projet ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project) qui vise à comprendre quels seront les changements sur la composition chimique de l'atmosphère induit par le changement climatique et leurs rétroactions. Les modèles C-IFS (Flemming et al., 2015) et WRF-CHEM (Grell et al., 2005) sont d'autres mo-

dèles de chimie *on-line*. Contrairement aux modèles d'ACCMIP dont le but est de modéliser la composition chimique de l'atmosphère à long terme, les modèles C-IFS et WRF-CHEM sont des modèles de prévisions numérique du temps et de la composition chimique de l'atmosphère. Par rapport aux CTM, ces modèles ont le désavantage d'avoir un coût numérique très important, ce qui les désavantage par rapport aux CTM.

La figure 1.18 permet de schématiser simplement, avec une vision plutôt lagrangienne, ce qui arrive à un composé au cours de son cycle de vie dans l'atmosphère. Un polluant, après avoir été relâché dans l'atmosphère est transporté, éventuellement transformé par l'intermédiaire de réactions chimiques, puis il quitte l'atmosphère par un processus d'élimination. On peut également représenter les différents processus affectant un composé de concentration c , avec une vision eulérienne, à l'aide de l'équation ci dessous :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} c + \vec{\nabla} \cdot (K \vec{\nabla} c) + \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_s + \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_c + \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_p \quad (1.13)$$

où le premier terme correspond au transport du polluant par les mouvements du fluide dont le champ de vitesse est noté \vec{v} . Le deuxième terme correspond au terme de diffusion moléculaire avec K le tenseur de diffusion, ce terme permet de modéliser le fait que le composé diffuse dans le fluide sous l'influence de l'agitation thermique. Les termes $\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_s$, $\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_c$ et $\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_p$ correspondent respectivement aux sources, aux termes de pertes et de productions chimiques et aux différents puits autres que pertes chimiques.

Ces différents processus correspondent aux phénomènes auxquels les polluants sont soumis. Afin d'estimer des concentrations de polluants dans l'atmosphère, les processus sont pris en compte plus ou moins simplement dans les modèles.

1.3.2.3 Combiner un modèle numérique avec des observations

Une manière d'aller plus loin dans la modélisation est de contraindre soit à l'intérieur du modèle, soit les sorties du modèle par l'information issue d'observations. La méthode la plus simple à mettre en œuvre est une méthode statistique visant à corriger les biais du modèle *a posteriori*. Pour cela, on utilise d'une part une série de prévisions issue d'un modèle et d'autre part une série d'observations en un point géographique donné. Réaliser une adaptation statistique va

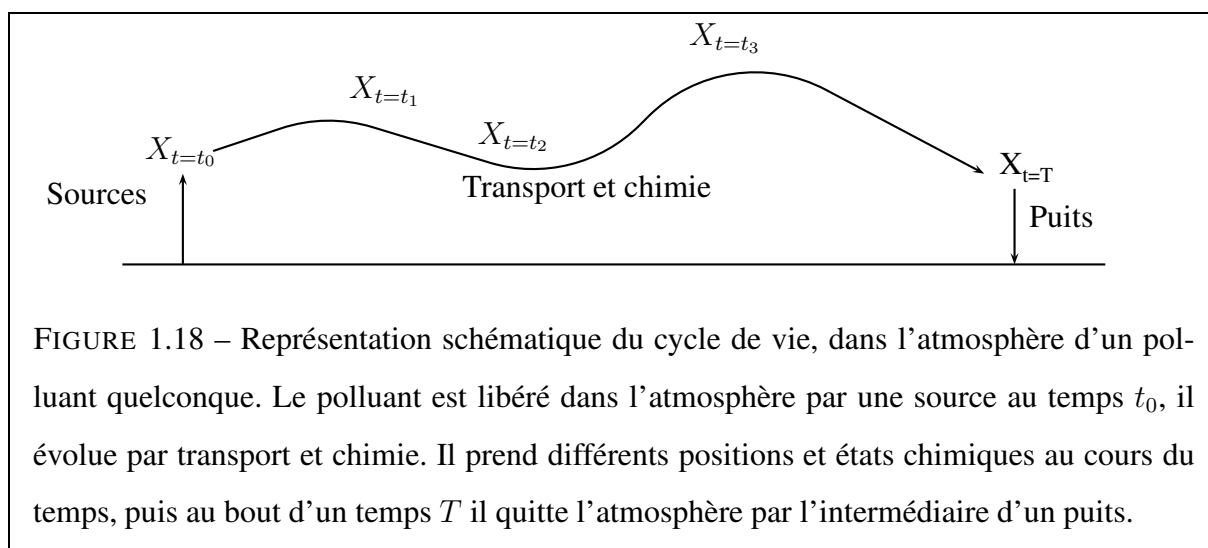


FIGURE 1.18 – Représentation schématique du cycle de vie, dans l'atmosphère d'un polluant quelconque. Le polluant est libéré dans l'atmosphère par une source au temps t_0 , il évolue par transport et chimie. Il prend différents positions et états chimiques au cours du temps, puis au bout d'un temps T il quitte l'atmosphère par l'intermédiaire d'un puits.

permettre d'apprendre quelles sont les erreurs systématiques du modèle en un point pour ensuite améliorer les prévisions pour les échéances futures. Ainsi à chaque prévision du modèle, on utilisera les règles apprises par le passé pour corriger la prévision au point considéré. On peut réaliser cette procédure en tout point où l'on possède assez d'observations. Cette méthode statistique utilise donc un apprentissage sur d'anciennes données pour améliorer les prévisions.

Un autre type de méthode permet de prendre en compte au fur et à mesure différentes observations et corriger l'état du modèle pour se rapprocher des observations. Cette méthode appelée assimilation de données permet d'utiliser l'information apportée par une observation à un instant donné pour améliorer la prévision. Cela veut dire que la prévision suivante aura intégré l'information issue de cette observation. Ainsi, à chaque fois qu'une observation, ou un ensemble d'observations, est disponible on peut améliorer l'état du modèle et réaliser des prévisions plus fiables. Une étape complète d'un cycle d'assimilation de données se déroule en deux parties. On part d'un état initial que l'on fait évoluer temporellement à l'aide du modèle. La prévision ainsi réalisée est appelée l'ébauche. Dans un deuxième temps, on applique l'algorithme d'assimilation de données qui permet de combiner l'ébauche et les observations. L'état corrigé est appelé analyse. Cette analyse sert ensuite de point de départ pour le prochain cycle d'assimilation qui débute donc par une prévision à courte échéance réalisée à l'aide du modèle.

1.4 Réglementation et prévision de la qualité de l'air

Il existe différentes recommandations et réglementations et systèmes de prévisions concernant la qualité de l'air dans le monde. Dans cette partie nous étudierons trois niveaux, le niveau mondial avec les lignes directrices de l'OMS, le niveau européen et le niveau national avec l'exemple de la France.

1.4.1 Les lignes directrices de l'OMS

Au niveau mondial, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) publie des lignes directrices qui doivent permettre de protéger la santé publique partout dans le monde. Ces documents se basent sur une grande quantité de données scientifiques. L'OMS préconise ainsi des niveaux de pollution à ne pas dépasser pour quatre polluants : l'ozone, le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les aérosols. Pour les aérosols par exemple, on trouve deux recommandations, une pour les PM_{10} et une pour les $PM_{2.5}$. Les valeurs sont données dans le tableau 1.1.

Ces lignes directrices sont des valeurs indicatives à ne pas dépasser. Il existe également des valeurs intermédiaires pour chaque polluant permettant aux états d'avoir un objectif intermédiaire. L'OMS indique cependant que l'objectif final de la gestion de la qualité de l'air devrait tendre vers ces valeurs indicatives.

PM_{10}	$20\mu g/m^3$ en moyenne annuelle	$50\mu g/m^3$ en moyenne sur 24H
$PM_{2.5}$	$10\mu g/m^3$ en moyenne annuelle	$25\mu g/m^3$ en moyenne sur 24H

TABLE 1.1 – Tableau reprenant les valeurs limites recommandées par l'OMS pour les concentrations en aérosols.

1.4.2 Au niveau européen

A l'échelle européenne, les institutions votent des directives fixant des seuils réglementaires concernant les concentrations de polluants. Les directives européennes sont des indications à

respecter. La directive 2001/81/CE³ est par exemple une directive sur les plafonds d'émissions nationaux. La directive 2008/50/CE⁴ a pour objectif de fixer les méthodes de mesure des polluants, de fixer les seuils de concentrations à ne pas dépasser ou encore de permettre la mise en place de mesures exceptionnelles pour lutter contre un pic de pollution. Le tableau 1.2 donne les seuils réglementaires européens pour les concentrations de particules fines. A la fin de l'année, chaque pays doit prouver que les seuils fixés n'ont pas été dépassés sur son territoire. Si ce n'est pas le cas, l'État concerné doit payer une amende pour chaque dépassement, sauf s'il arrive à prouver que le pic a été provoqué au moins en partie à cause d'un transport transfrontalier ou par un phénomène naturel. Fin 2013, 17 États membres faisaient l'objet de procédures d'infraction pour non-respect des valeurs limites applicables aux PM₁₀.

En 2013, l'Union Européenne a lancé le programme "Air pur pour l'Europe"⁵. Ce programme vise à améliorer la qualité de l'air en Europe en agissant à plusieurs niveaux. Un des leviers correspond à la révision de différentes directives, notamment la directive sur les plafonds d'émissions nationaux (2001/81/CE). Un autre levier est la mise en place d'aides financières pour permettre aux États membres de parfaire et/ou de mettre en œuvre un ou des programmes de lutte contre la pollution atmosphérique. Cela passe, par exemple, par la promotion de technologies innovantes.

L'Union Européenne a aussi mis en place des programmes scientifiques de recherche et de surveillance de l'environnement. Les projets GEMS (Global and regional Earth-system Monitoring using Satellite and in-situ data) puis MACC, MACC-II et MACC-III (Monitoring Atmospheric Composition and Climate⁶) sous l'égide du programme européen GMES (Global Monitoring for Environment and Security) puis COPERNICUS⁷ ont développé un volet de prévision de la qualité de l'air au niveau européen à partir de plusieurs modèles de l'état de l'art permettant de réaliser des prévisions fiables⁸ (Marécal et al., 2015). Les données produites quotidiennement sont gratuites et les initiatives visant à les valoriser au travers de différentes applications

3. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32001L0081>

4. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX:32008L0050>

5. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52013DC0918>

6. <http://www.copernicus-atmosphere.eu/>

7. <http://www.copernicus.eu/>

8. <http://macc-raq-op.meteo.fr/>

PM ₁₀	40µg/m ³ en moyenne annuelle	50µg/m ³ en moyenne sur 24H pas plus de 35 fois par année
PM _{2.5}	25µg/m ³ en moyenne annuelle sur 3 années consécutives	Pas de seuil

TABLE 1.2 – Tableau reprenant les valeurs limites recommandées par l'Union Européenne pour les concentrations en aérosols.

sont fortement encouragées (Airtex, obsAIRve, etc).

1.4.3 Le système français

En France, la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie de 1996 (loi LAURE) reconnaît à chacun le droit de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé. La législation française prévoit une surveillance de la qualité de l'air sur l'ensemble du territoire national et une information du public en suivant les directives de la législation européenne. Tandis que le ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) s'occupe de définir la politique nationale, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) coordonne le dispositif de surveillance de la qualité de l'air. Les AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) ont pour mission la surveillance et la diffusion des informations issues des mesures, mais également des prévisions tant vers le grand public que vers les préfets. Elles sont au nombre de 27 dont 22 en France métropolitaine et en Corse. La plateforme PREV' AIR ⁹ (Rouil et al., 2009) est un espace de prévision de la qualité de l'air au niveau national issu d'un consortium intégrant l'Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Météo France, le Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) et le LCSQA. Cette plateforme vient en complément aux AASQA pour avoir une vision nationale de la pollution en France. PREV' AIR a également un rôle de soutien aux AASQA afin de leur fournir l'ensemble des produits générés qui vont servir à remplir les missions d'information. Deux modèles tridimensionnels sont utilisés pour réaliser quotidiennement les prévisions de

9. <http://www2.prevair.org/>

qualité de l'air de PREV' AIR : CHIMERE ¹⁰ et MOCAGE ¹¹.

10. <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>

11. <http://www.cnrm.meteo.fr/spip.php?rubrique72>

Chapitre 2

Le modèle de chimie transport MOCAGE et ses évolutions

Dans le chapitre 1, nous avons rapidement balayé les différents types de modèle existant. Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur le modèle MOCAGE qui est l'outil de travail utilisé dans le cadre de cette thèse. Nous détaillerons dans ce chapitre la configuration relative à la version initiale du modèle disponible au début de la thèse, avant de présenter les évolutions qui y ont été apportées tout au long de cette thèse.

2.1 Le modèle MOCAGE : Version initiale

La version présentée dans cette partie est la version de Sič et al. (2015). Le modèle MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle) est un modèle de chimie-transport tridimensionnel (CTM) développé au Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM). Il permet, par exemple, de modéliser l'état chimique de l'atmosphère dans la troposphère et dans la stratosphère jusque $5hPa$, c'est à dire environ $35km$ de hauteur. Le modèle MOCAGE est utilisé dans divers domaines de recherche. Il permet de faire des études sur l'impact du climat sur la chimie atmosphérique (Teyssède et al., 2007; Lacressonnière et al., 2012; Lamarque et al., 2013a; Watson et al., 2015) ou encore d'étudier les échanges entre la stratosphère et la troposphère (El Amraoui et al., 2010; Barré et al., 2013). Le modèle MOCAGE est également

utilisé de manière opérationnelle, d'une part pour effectuer des prévisions de la qualité de l'air dans le cadre du programme PREV' AIR (Rouil et al., 2009) et d'autre part à l'échelle du continent européen dans le cadre du projet MACC/COPERNICUS (Marécal et al., 2015). Dans le cadre de la responsabilité de Météo-France en tant que VAAC (*Volcanish Ash Advisory Center*), le modèle MOCAGE est également utilisé dans un mode dit "accident" afin de modéliser le transport des cendres volcaniques lors des éruptions volcaniques. Dans la suite, nous allons détailler le fonctionnement du modèle en explicitant dans un premier temps la géométrie, puis les processus d'émission, le transport, la chimie et enfin les puits. Dès que nécessaire, chacun des processus fera l'objet de deux sous parties, une concernant les gaz et une deuxième concernant les aérosols.

2.1.1 Géométrie du modèle

La particularité du modèle MOCAGE est de pouvoir modéliser des grilles imbriquées. La figure 2.1 représente le fonctionnement de la configuration utilisée en prévision opérationnelle dans le cadre de PREV' AIR. La base de départ est toujours un domaine global. Ici, sa résolution est de 2° de longitude par 2° de latitude. Cette configuration présente ensuite un domaine continental de résolution 0.5° par 0.5° centré sur l'Europe. Le dernier domaine est un domaine national, centré sur la France, de résolution 0.1° par 0.1° . Chaque domaine communique de façon bilatérale avec son (ses) voisin(s) direct(s). Le domaine le plus grand force aux bords le domaine plus petit alors que l'information du domaine plus petit remonte vers le plus grand. Sur la verticale, le modèle possède 47 niveaux verticaux en coordonnées hybride σ -pression. La figure 2.2 présente la pression et la température des niveaux verticaux de MOCAGE en supposant une atmosphère standard. Ces différentes informations sont calculées, pour chaque niveau i , à partir des coefficients A_i et B_i présentés dans la figure 2.3 qui permettent de calculer la pression à un niveau donné, à partir de la pression de surface P_s , selon :

$$P_i = A_i \cdot P_{ref} + B_i \cdot P_s \quad (2.1)$$

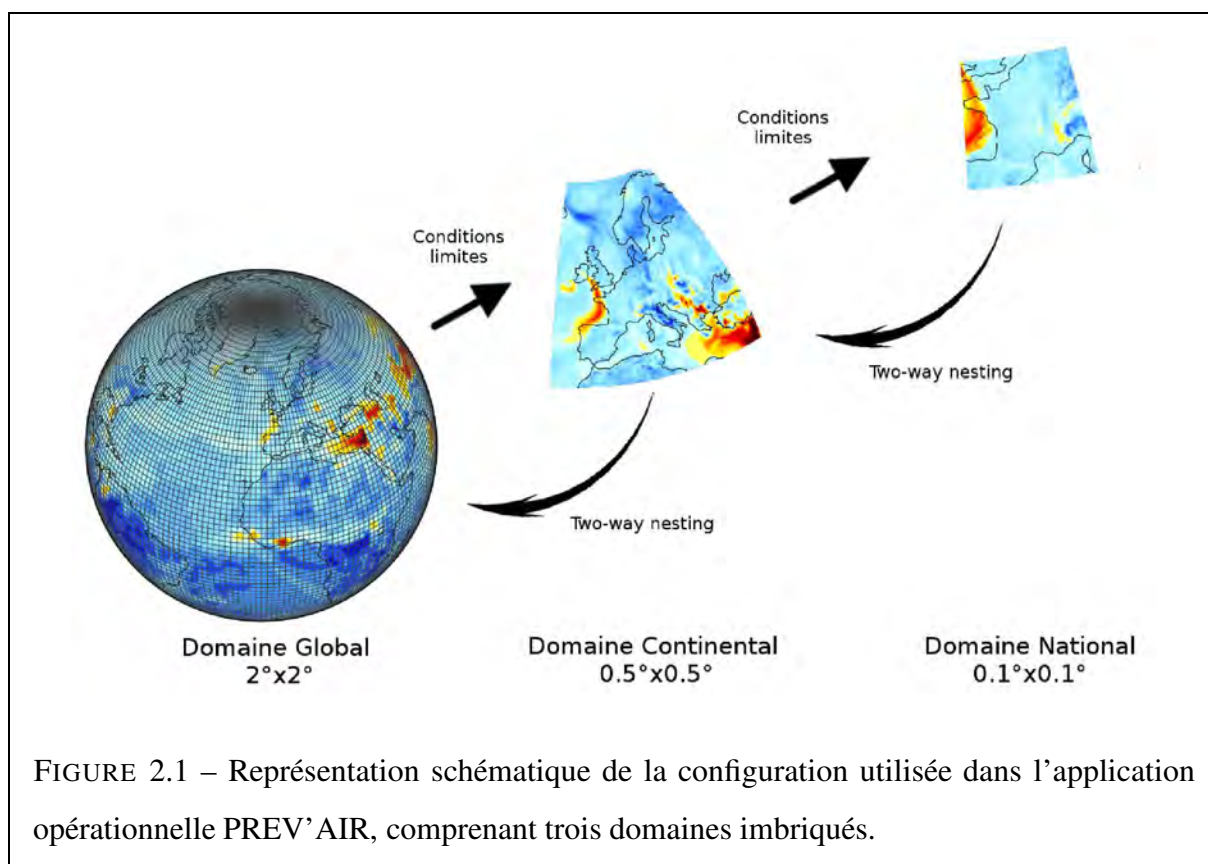


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la configuration utilisée dans l’application opérationnelle PREV’AIR, comprenant trois domaines imbriqués.

où P_{ref} est une pression de référence égale à 1013.25 hPa. La grille verticale utilisée comporte ainsi 7 niveaux dans la couche limite, puis une vingtaine de niveaux dans la troposphère libre et une vingtaine de niveaux dans la stratosphère.

2.1.2 Espèces chimiques et aérosols

Dans le modèle MOCAGE sont pris en compte 107 composés gazeux, 4 types d’aérosols primaires. En ce qui concerne les gaz, ils sont supposés être de concentration uniforme au sein d’une maille et suivre la loi des gaz parfaits. Chaque espèce gazeuse est donc représentée par une variable tridimensionnelle : son rapport de mélange.

La représentation des aérosols est un peu plus complexe. En effet, alors que les composés gazeux sont sous forme moléculaire, les molécules formant les aérosols se lient pour former des particules solides ou liquides. De ce fait, les aérosols peuvent avoir des tailles différentes. La

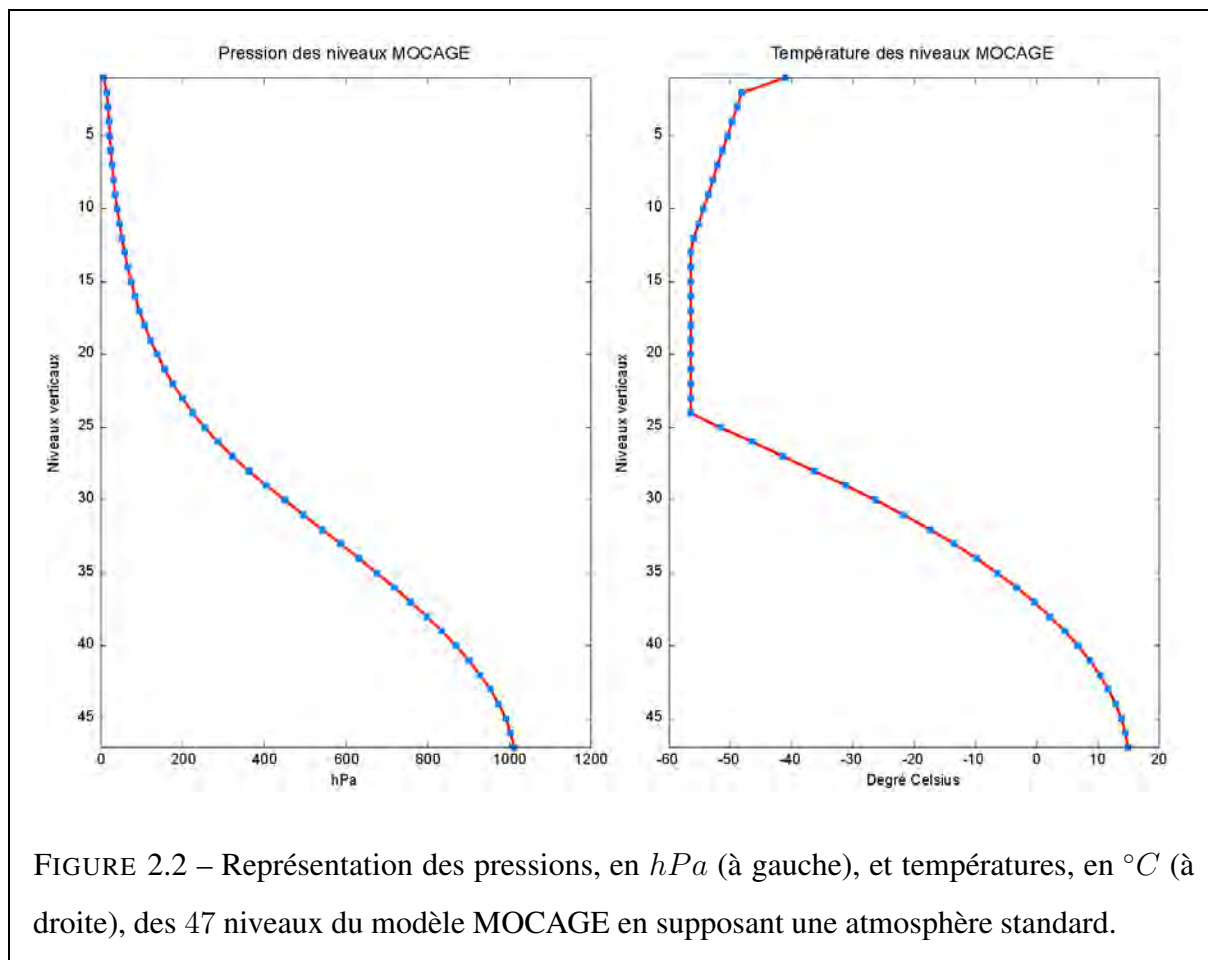


FIGURE 2.2 – Représentation des pressions, en hPa (à gauche), et températures, en $^{\circ}C$ (à droite), des 47 niveaux du modèle MOCAGE en supposant une atmosphère standard.

taille des aérosols influençant divers phénomènes comme la sédimentation par exemple, il faut en tenir compte.

Il existe différentes manières de représenter la distribution en taille des aérosols dans un modèle. La figure 2.4 présente différentes méthodes. La représentation discrète consiste à utiliser un très grand nombre de variables pour approcher la distribution voulue. C'est la méthode la plus précise, mais elle est très coûteuse en ressource informatique. Les représentations *monodisperse* et *spline* sont des dérivés de la représentation discrète utilisant moins de variables. La méthode *monodisperse* utilise des variables situées au niveau des maxima de la distribution, tandis que la méthode *spline* utilise des variables réparties sur la gamme de taille de manière équidistante. La représentation modale, souvent utilisée en modélisation, consiste à approcher la distribution réelle par une somme de plusieurs fonctions, log-normales par exemple. La repré-

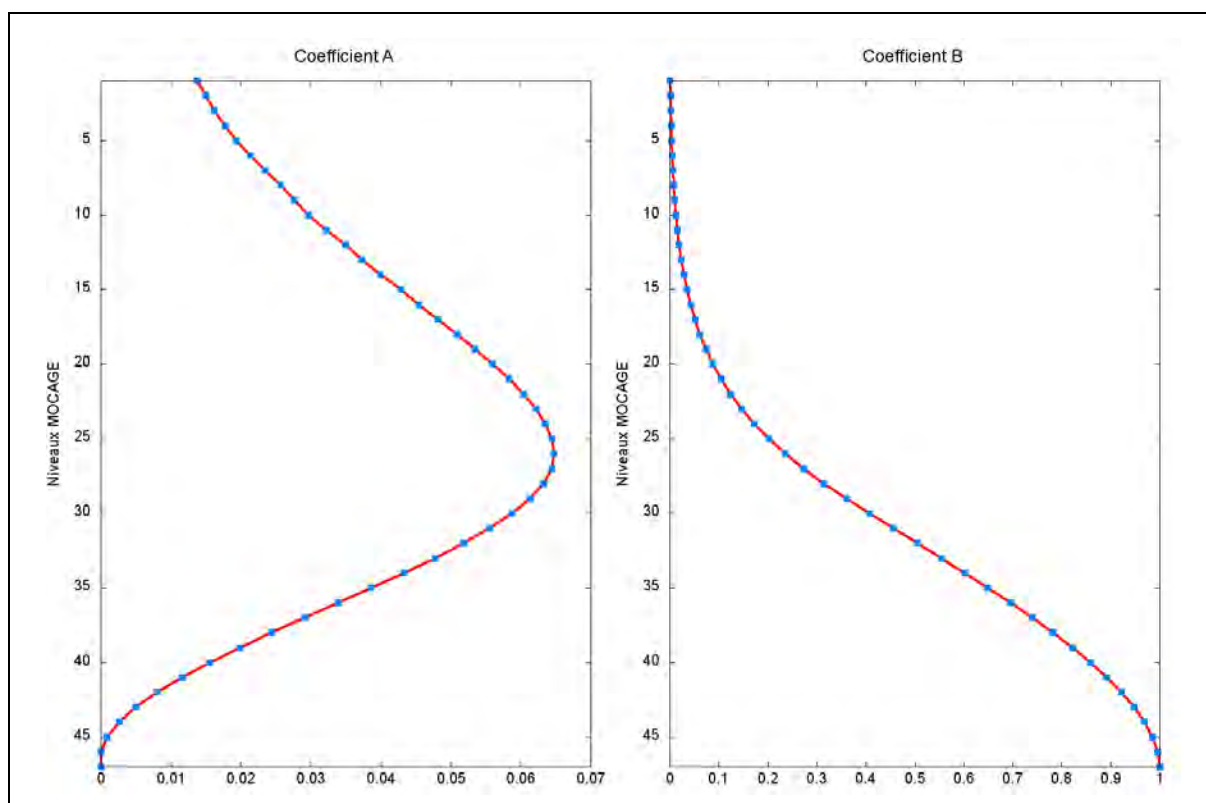


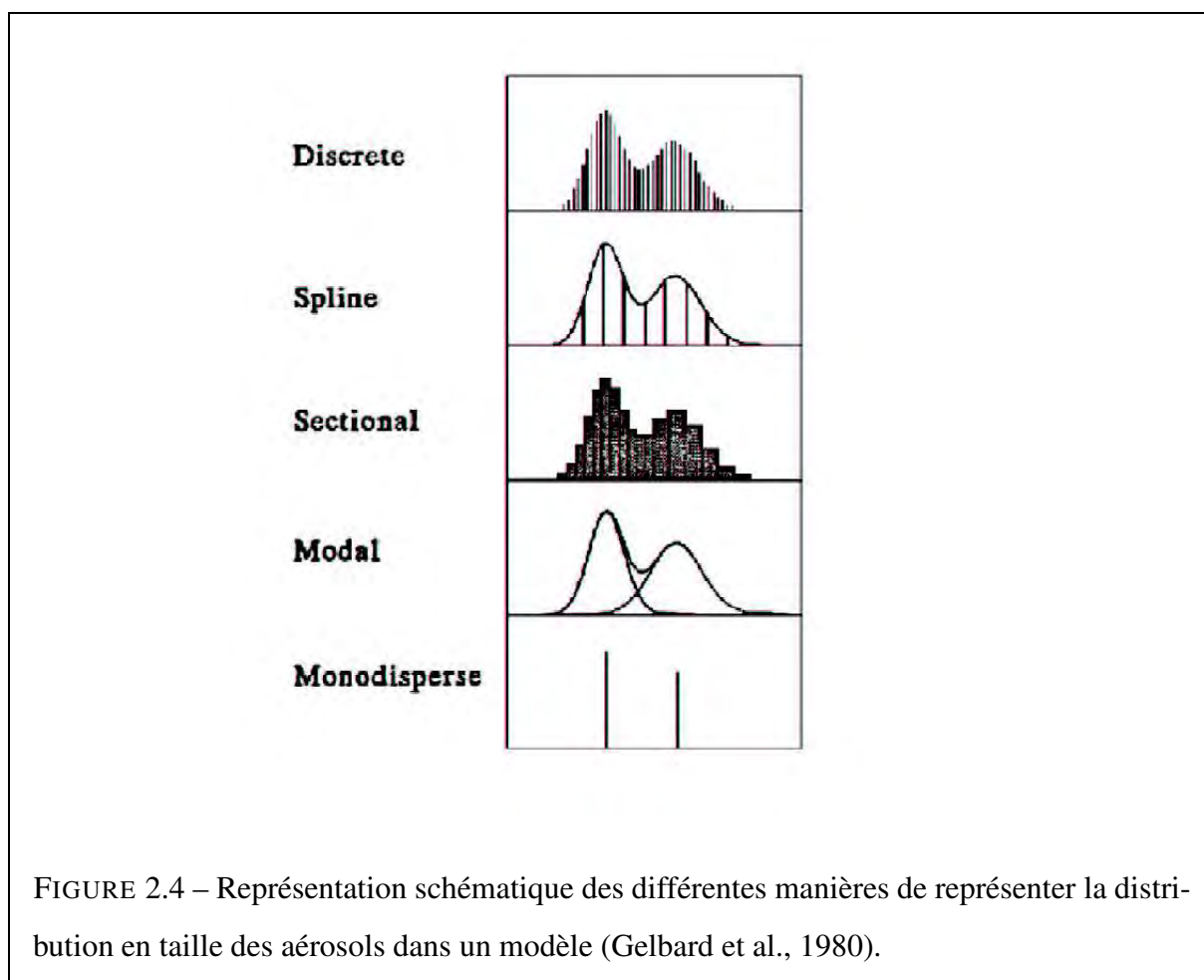
FIGURE 2.3 – Représentation des coefficients A_i et B_i qui permettent de calculer la pression à chaque niveau i selon l'équation $P_i = A_i \cdot P_{ref} + B_i \cdot P_s$. P_s est la pression de surface.

sentation sectionnelle, également souvent utilisée, consiste à remplacer la distribution réelle par un histogramme. Plus le nombre de variables utilisées pour approcher la distribution est grand, plus la représentation est précise.

Dans le modèle MOCAGE, c'est une représentation sectionnelle qui a été choisie avec 6 sections par type d'aérosol. Les sections sont également appelées des bins.

2.1.3 Émissions

Dans un modèle de chimie transport, les émissions sont un élément très important. En effet, les émissions apportent les espèces chimiques à l'atmosphère et correspondent ainsi au point de départ de la modélisation de la composition de l'atmosphère. Les concentrations et de ce fait les réactions chimiques et les puits en découlent directement. Il existe deux manières d'estimer



les émissions d'un polluant. La première méthode, dite *top-down*, prend comme point de départ les totaux d'émissions affichés au niveau national. Tout un travail de désagrégation est ensuite nécessaire pour obtenir des cartes d'émissions par secteur d'activité. La deuxième méthode, appelée *bottom-up*, utilise des données locales, au niveau d'une ville par exemple, pour ensuite faire un travail de regroupement de toutes ces informations afin d'obtenir des cartes d'émissions. Dans les deux cas, il est difficile d'estimer précisément les quantités de chaque polluant et la localisation géographique ces émissions. Elles peuvent, de ce fait, représenter une grande source d'incertitude en fonction des secteurs d'émissions. Par exemple, dans le cadre du projet MACC-II, un inventaire d'émission a été développé sur le continent européen (Kuenen et al., 2011). Si l'incertitude sur les émissions de SO_2 sont assez faibles, de l'ordre de 10%, celles sur les NO_x est de l'ordre de 20% et 30% pour l'ammoniac.

Nous traiterons dans un premier temps la façon dont les émissions sont gérées dans le modèle MOCAGE avant de nous intéresser au contenu des émissions avec, d'une part, les émissions gérées par des cadastres et, d'autre part, les émissions dynamiques.

2.1.3.1 Traitement des émissions pour le modèle MOCAGE

En ce qui concerne MOCAGE, les émissions sont préparées par le préprocesseur SUMO (SURface MOdel) qui, pour chaque polluant, permet de choisir le cadastre d'émission. Ce programme réalise plusieurs opérations en fonction de la nature du composé et de la source d'information. Il existe deux manières de prendre en compte les émissions de polluants, par l'intermédiaire de cadastres d'émissions ou en utilisant des paramétrisations pour certains composés émis suite à un forçage naturel.

2.1.3.2 Cadastres d'émissions

Les cadastres d'émissions sont des estimations des émissions sur le globe ou sur une zone donnée. Ils sont découpés en secteurs d'activité et donnent une estimation pour chaque secteur représenté. Ces cadastres ont souvent une résolution mensuelle ou annuelle. A partir des totaux, une désagrégation temporelle doit être effectuée afin d'avoir une estimation en un instant donné de l'émission d'un composé. Pour cela, on utilise des profils temporels d'émissions qui dépendent du secteur d'activité considéré. Les différents secteurs d'activité sont décrits dans le tableau 2.1. La figure 2.5 présente les profils d'émissions au cours d'une journée utilisés dans le modèle MOCAGE.

Les cadastres d'émissions sont majoritairement issus de la plateforme ECCAD. Le projet ECCAD¹ (Emissions of atmospheric Compounds and Compilation of Ancillary Data) est une initiative française du pôle de compétences Ether fondé par le CNES (Centre National d'Études Spatiales) et l'INSU (Institut National des sciences de l'Univers). ECCAD est une plateforme qui regroupe l'essentiel des inventaires d'émissions existants, mais également des données annexes nécessaires à leur développement (densité de population ou couverture végétale par exemple). Cette plateforme permet d'accéder à des inventaires d'émissions globaux et

1. <http://eccad.sedoo.fr>

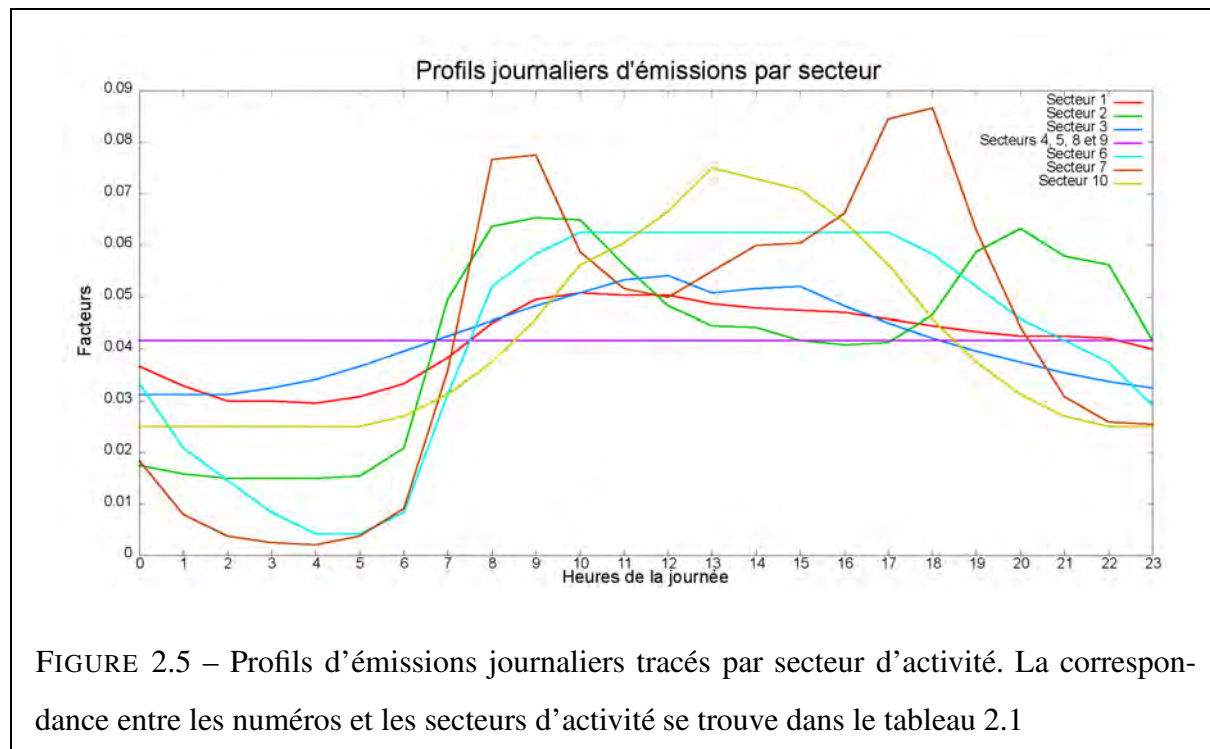


FIGURE 2.5 – Profils d’émissions journaliers tracés par secteur d’activité. La correspondance entre les numéros et les secteurs d’activité se trouve dans le tableau 2.1

Numéro du secteur	Secteur d’activité
1	Industrie énergétique
2	Combustion non-industrielle
3	Combustion industrielle
4	Industriel
5	Extraction et distribution de produits pétroliers
6	Utilisation de solvants
7	Transport routier
8	Transport non routier
9	Traitement des déchets
10	Agriculture

TABLE 2.1 – Tableau des correspondances entre les numéros de secteurs et les secteurs d’activité pour la caractérisation des émissions.

régionaux dans un format standardisé, à une visualisation rapide des données présentes sur la plateforme et propose des outils en ligne permettant de réaliser des analyses et des comparaisons d'inventaires.

2.1.3.3 Émissions dynamiques

Les émissions que l'on appelle dynamiques correspondent à des émissions d'un composé qui dépendent d'un ou plusieurs paramètres environnementaux. Par exemple, lorsque le vent souffle, il peut soulever de la poussière depuis le sol. Les différentes espèces qui peuvent être représentées par des émissions dynamiques dans le modèle MOCAGE sont les poussières désertiques, les sels marins et les oxydes d'azote émis par les éclairs générés au sein d'orages. Nous allons détailler dans la suite les paramétrisations utilisées pour gérer les émissions de ces différents composés.

2.1.3.3.a Les sels marins

Nous avons déjà vu les phénomènes physiques menant à la formation des aérosols marins dans la partie 1.2.1.1. Nous allons ici détailler la paramétrisation utilisée. Les émissions de sels marins se basent sur la paramétrisation de Gong (2003). En fonction du vent à 10m, noté u_{10} , Gong (2003) donne la fonction de densité de particules émises, en particules. $m^{-2}.s^{-1}\mu m^{-1}$, qui correspond au nombre de gouttelettes d'eau marine émises par unité de surface par seconde par incrément de rayon de particule :

$$\frac{dF}{dr} = 1.373u_{10}r^{-A} \left(1 + 0.057r^{3.45}\right) \times 10^{1.607e^{-B^2}} \quad (2.2)$$

où r est le rayon des particules à 80% d'humidité (Gong, 2003). A est donné par la relation :

$$A = 4.7(1 + \Theta r)^{-0.017r^{-1.44}} \quad (2.3)$$

avec Θ un paramètre permettant de contrôler la forme de la distribution dans le domaine submicronique et qui vaut ici 30. B est donné par la relation :

$$B = (0.433 - \log r) / 0.433 \quad (2.4)$$

La figure 2.6 représente la fonction d'émission des sels marins utilisée dans MOCAGE pour un vent de $10m/s$. La figure du haut représente la fonction en nombre de particules émises alors que la figure du bas représente la figure en masse. On peut y voir qu'en nombre, le maximum d'émission se situe autour de $0.1\mu m$ alors qu'en masse il se situe autour de $2\mu m$. A partir de cette fonction, il suffit d'intégrer entre les bornes de chacun des bins utilisés afin d'obtenir des valeurs que l'on injecte ensuite dans chaque bin du modèle.

Dans leur étude, Jaeglé et al. (2011) ont remarqué que les émissions de sels marins sont sensibles à la température de surface de l'océan. Ceci provient du fait que la viscosité cinématique de l'eau de mer décroît d'un facteur 2.2 entre 0 et $30^{\circ}C$. De ce fait, dans de l'eau chaude, les bulles peuvent remonter plus facilement à la surface. Jaeglé et al. (2011) ont ainsi proposé une modification de la fonction source prenant en compte la température de surface de la mer, notée T_{oc} , qui consiste à multiplier la fonction source (2.2) par le polynôme :

$$0.3 + 0.1T_{oc} - 0.0076T_{oc}^2 + 0.00021T_{oc}^3 \quad (2.5)$$

où la température est exprimée en $^{\circ}C$. La figure 2.7 représente cette fonction. On y voit que la fonction est égale à 1 pour une température d'environ $21^{\circ}C$, elle est de l'ordre de 0.8 pour des températures entre 8 et $18^{\circ}C$ et peut monter à 1.6 dans des eaux particulièrement chaudes (plus de $26^{\circ}C$). La figure 2.8 présente les cartes annuelles d'émissions pour 2011 avec et sans la modulation de la SST. Par rapport à la formulation de Gong (2003) seule, on observe une diminution globale de l'émission des sels marins sauf au niveau de l'équateur où les eaux sont suffisamment chaudes pour qu'il puisse y avoir une augmentation des émissions.

2.1.3.3.b Les poussières désertiques

Tout comme pour les sels marins, le mécanisme physique d'émission des poussières désertiques a déjà été vu dans la partie 1.2.1.1. La paramétrisation utilisée dans SUMO, est celle décrite dans Marticorena and Bergametti (1995). Elle se base sur un inventaire du sol désertique pour faire l'estimation du flux d'émission de poussières désertiques. Le flux vertical de poussières désertiques, noté F , est proportionnel au flux horizontal, noté G :

$$F = \alpha G \quad (2.6)$$

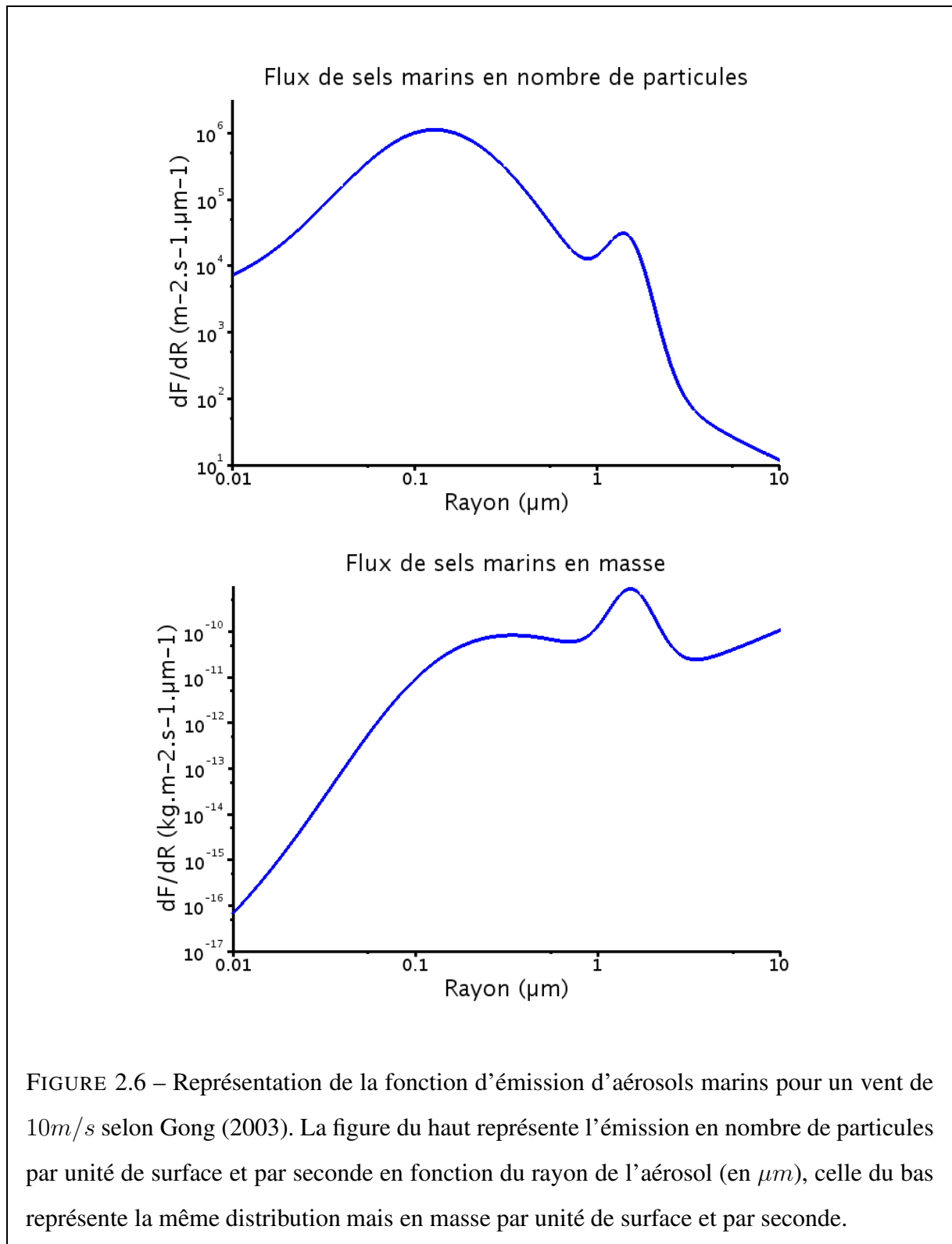
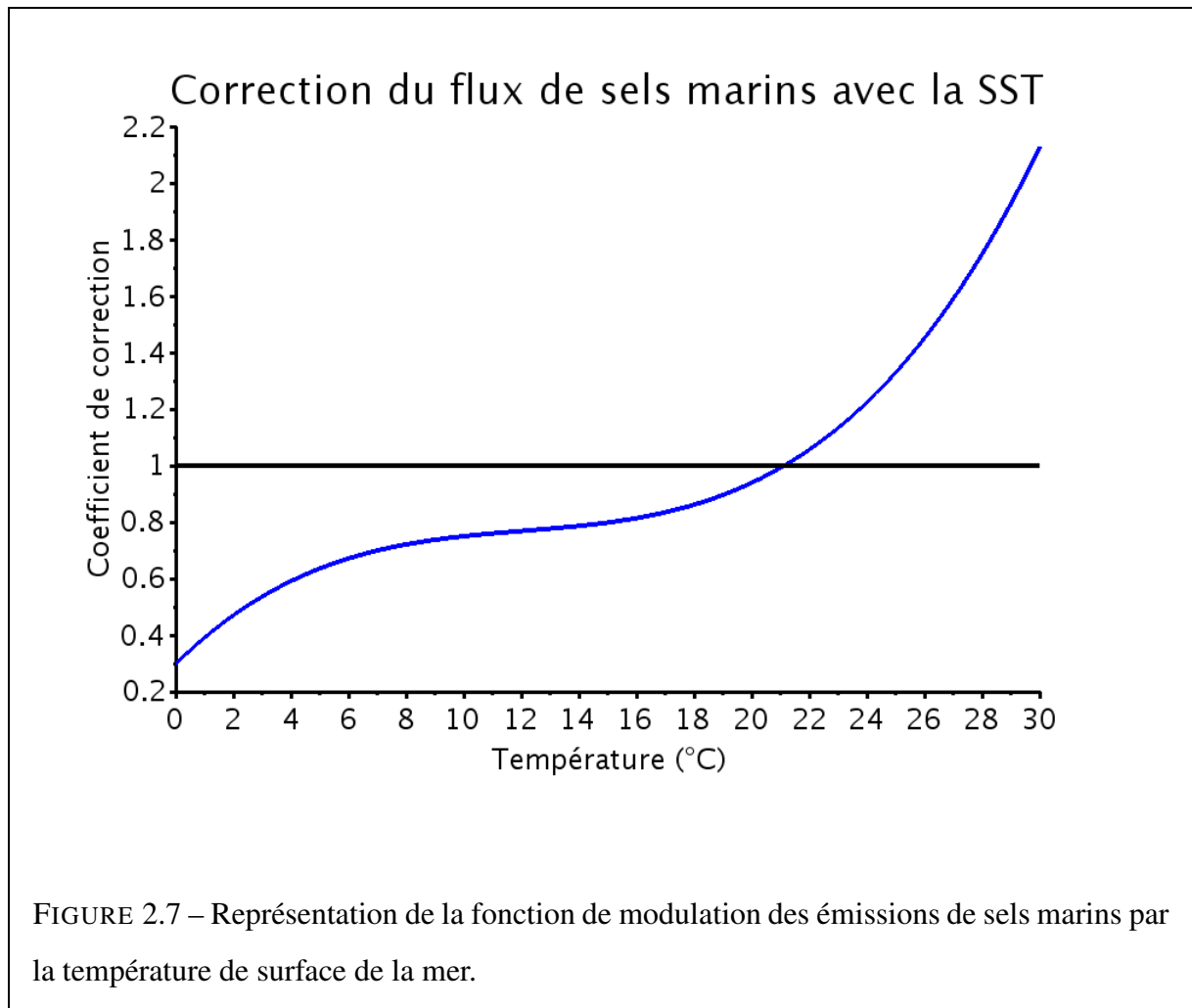


FIGURE 2.6 – Représentation de la fonction d’émission d’aérosols marins pour un vent de 10m/s selon Gong (2003). La figure du haut représente l’émission en nombre de particules par unité de surface et par seconde en fonction du rayon de l’aérosol (en μm), celle du bas représente la même distribution mais en masse par unité de surface et par seconde.



avec α le coefficient de proportionnalité qui dépend des caractéristiques du sol. Le flux horizontal de poussières est donné par la relation suivante :

$$G = EC \frac{\rho_a}{g} U^{*3} \int_{D_p} (1 + R) (1 - R^2) dS_{rel}(D_p) dD_p \quad (2.7)$$

où E est la fraction érodable du sol, C est une constante de proportionnalité valant 2.61 déterminée à partir de mesures en soufflerie, ρ_a la densité de l'air, g la constante d'accélération de la pesanteur, D_p la taille des particules et U^* est la vitesse de frottement. R est défini par la relation :

$$R = \frac{U_t^*}{U^*} \quad (2.8)$$

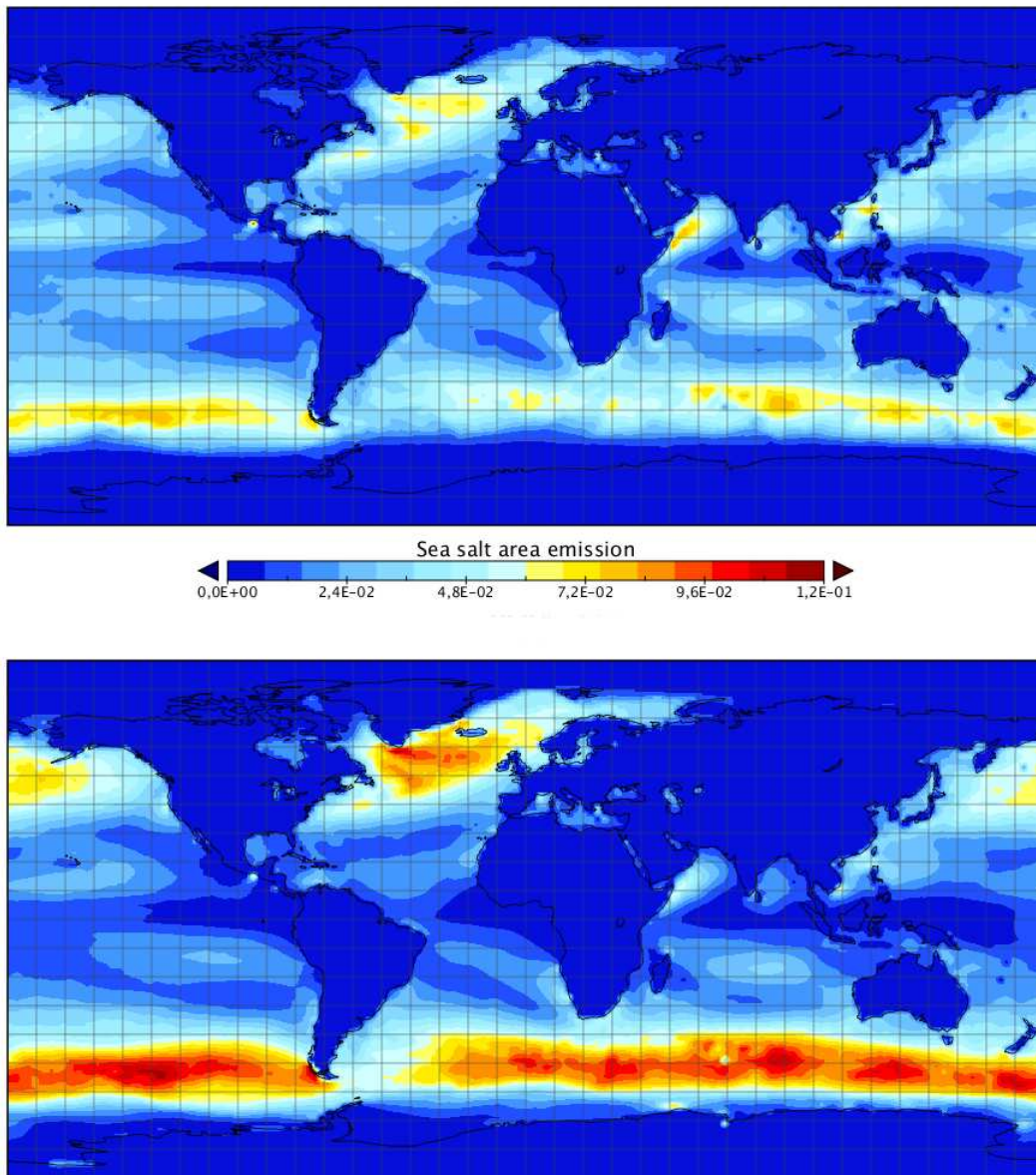


FIGURE 2.8 – Émissions annuelles de sels marins calculées avec la paramétrisation de Gong (2003) pour l'année 2011. La carte du bas correspond à la formulation initiale, la carte du haut correspond à la formulation incluant la modulation des émissions par la SST (Jaeglé et al., 2011). Les émissions sont en kg/m^2 .

Moyenne	Variance	Ratio de masse affectée au mode
$1.5\mu m$	1.7	0.3
$6.7\mu m$	1.6	0.4
$14.2\mu m$	1.5	0.3

TABLE 2.2 – Modes d'émissions utilisés pour répartir la masse émise de poussières désertiques (Alfaro et al., 1998).

où U_t^* est le seuil de vitesse de frottement à partir duquel les poussières sont émises, il dépend de la taille des grains de poussières et de la longueur de rugosité. De ce fait, la relation 2.7 est valable si R est inférieur à 1. Dans le cas contraire, le vent, et donc la vitesse de frottement est insuffisante pour mettre les grains de poussières en mouvement.

Contrairement à la paramétrisation des sels marins qui fournit une fonction permettant d'être intégrée sur un intervalle quelconque, la paramétrisation pour les poussières désertiques donne une masse émise totale. On répartit la masse totale dans les bins suivant des modes d'émissions. On a choisi dans MOCAGE d'utiliser les modes d'émissions issus de mesures de Alfaro et al. (1998) qui sont donnés dans le tableau 2.2.

2.1.3.3.c Les oxydes d'azotes émis par les éclairs

Au cours d'un orage, les éclairs génèrent des zones de fortes pressions et températures lors de leurs apparitions. Ceci implique une destruction des molécules de diazote et de dioxygène dans le tube de l'éclair. En refroidissant, les atomes se recombinent et une partie forme des molécules de monoxyde d'azote. La production d'oxydes d'azote dépend de la puissance dissipée par l'éclair.

La paramétrisation utilisée calcule dans un premier temps la fréquence des éclairs selon Price et al. (1997). On distingue le cas des orages continentaux et des orages maritimes. Le taux d'éclairs, en flashes par minute est donné par :

$$F_c = 3.44 \times 10^{-5} H^{4.92} \quad (2.9)$$

$$F_m = 6.40 \times 10^{-4} H^{1.73} \quad (2.10)$$

où F_c et F_m sont les fréquences d'apparitions des éclairs respectivement sur continent et sur mer et H la hauteur du nuage d'orage au dessus de la terre en *km*. Le paramètre H est calculé par le modèle au moment de réaliser l'étape de convection (voir partie 2.1.4.2.a).

Les équations 2.9 et 2.10 donnent le nombre total d'éclairs, or il en existe deux types, les éclairs nuage-nuage et les éclairs nuage-sol, que l'on appelle foudre. Ridley et al. (2005) propose d'utiliser la même valeur d'émission d'oxydes d'azote pour les deux types de décharges qui est égale à 2.2×10^{26} molécules/flash.

2.1.4 Transport

MOCAGE est un modèle off-line de chimie transport, c'est à dire que les conditions météorologiques, issues d'un autre modèle, lui sont données en entrée. Ces données d'entrée proviennent d'un modèle de prévision numérique du temps (PNT). Dans un modèle de chimie transport, le transport se fait en deux étapes. La première étape consiste à appliquer le vent issu du modèle forceur de prévision numérique du temps. Ce vent ne permet pas de représenter les phénomènes qui se produisent à l'échelle sous-maille. Tout comme dans un modèle de PNT, il faut paramétrer ces phénomènes pour qu'ils puissent être pris en compte. Le transport des gaz et des aérosols dans un modèle de chimie transport est donc une combinaison du transport de grande échelle qui est directement induit par le vent et du transport dit sous-maille qui correspond aux phénomènes de tailles caractéristiques inférieures à la taille d'une maille du modèle. Dans MOCAGE, les phénomènes de transport sous-maille représentés sont la convection et la diffusion turbulente.

2.1.4.1 Transport de grande échelle

Le transport de grande échelle correspond à la partie du transport qui est explicitement résolue par le modèle forceur. Il existe plusieurs méthodes permettant de réaliser cette opération

de transport, également appelée advection.

2.1.4.1.a Les points de vue lagrangien et eulérien

Si l'on considère un traceur ψ et un vent de grande échelle \vec{u} , l'équation d'advection s'écrit :

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{adv} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}\psi = 0 \quad (2.11)$$

Il est possible de résoudre cette équation de deux manières différentes en fonction de l'approche utilisée. L'approche eulérienne consiste à se placer en un point et à regarder ce qui se passe. On décrit alors l'évolution locale de la variable ψ en chaque point d'une grille recouvrant le domaine d'étude. Cela se traduit dans l'équation 2.11 en écrivant que l'évolution locale de ψ est donnée par :

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \vec{\nabla}\psi \quad (2.12)$$

$$= -u \frac{\partial\psi}{\partial x} - v \frac{\partial\psi}{\partial y} - w \frac{\partial\psi}{\partial z} \quad (2.13)$$

Il existe de nombreux schémas eulériens permettant de résoudre ce problème de manière pratique. On peut citer notamment les schémas en différences finies (Burstein and Mirin, 1970; Schneider, 1984), des méthodes spectrales (Orszag, 1972) ou encore en éléments finis (Chock, 1985). Le problème rencontré lors de l'utilisation d'une de ces méthodes est la condition de Courant Friedrich Levy (CFL). Elle impose que la distance parcourue au cours d'un pas de temps soit inférieure au pas de la grille : $u\Delta t < \Delta x$. De ce fait, une augmentation de résolution s'accompagne nécessairement d'une diminution du pas de temps.

L'approche lagrangienne consiste non plus à se placer en un point, mais à suivre une particule au fil de ses déplacements. D'un point de vue lagrangien, on écrit alors :

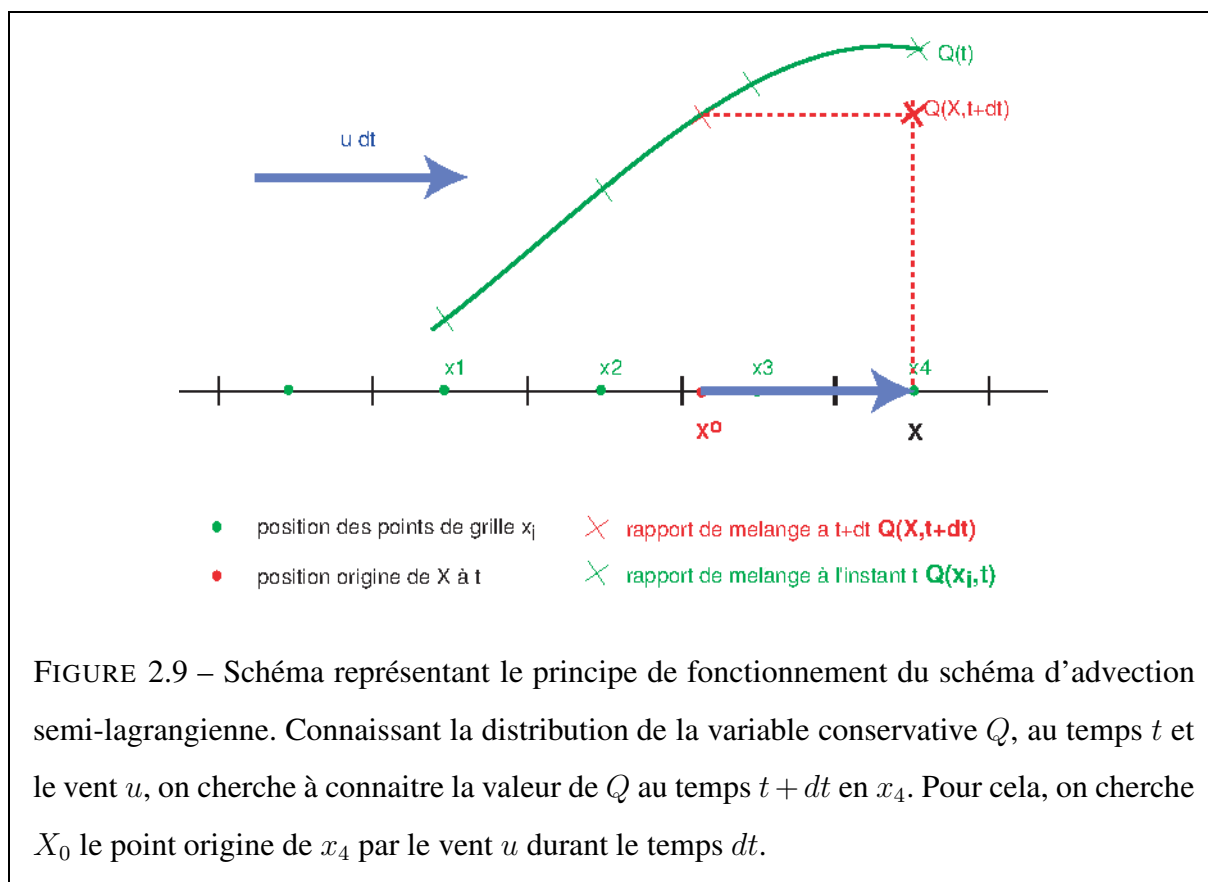
$$\left(\frac{d\psi}{dt}\right)_{adv} = 0 \quad (2.14)$$

Le problème se réduit alors au calcul du déplacement des particules. L'approche purement lagrangienne se heurte à l'inhomogénéité de sa couverture spatiale. En effet, une répartition initialement uniforme des particules n'aboutit généralement pas à une répartition uniforme après advection. En fonction des zones de convergence et de divergence du flux, certaines zones du domaine étudié ne sont pas atteintes et la description est donc incomplète. Les modèles lagrangiens sont néanmoins bien adaptés pour réaliser des calculs de dispersion pour simuler une éruption volcanique ou un accident chimique ou encore pour analyser l'origine des masses d'air. La méthode lagrangienne est aussi employée pour simuler la composition de l'atmosphère dans certains modèles comme STOCHEM (Sanderson et al., 2003).

2.1.4.1.b La méthode semi-lagrangienne

La méthode utilisée dans MOCAGE pour réaliser l'étape d'advection est une méthode dite semi-lagrangienne. Cette méthode, basée sur Williamson and Rasch (1989), consiste à combiner les deux visions, eulérienne et lagrangienne. A chaque pas de temps, les rétro-trajectoires (lagrangiennes) des points d'une grille fixe (eulérienne) sont calculés. La figure 2.9 représente le principe sur lequel repose la méthode semi-lagrangienne. Pour une variable conservative au cours du transport, que l'on notera Q , la valeur au point d'arrivée, noté X sur le schéma, à l'instant $t + dt$ est égale à la valeur de Q , au point de départ, noté X_0 , au temps t . On détermine la position du point de départ, également appelé point origine, à l'aide de rétro-trajectoires. Ceci permet de passer d'un problème temporel à un problème spatial. En connaissant le vent, noté u ici, on est capable de retrouver le déplacement qu'a subi une particule durant un temps dt . C'est ce qu'on appelle les rétro-trajectoires. Si les points d'arrivée sont répartis sur une grille et si l'on est capable de déterminer la valeur de la variable au point d'origine, alors la distribution spatiale au temps $t + dt$ peut être connue. Ce schéma présente deux avantages essentiels. Premièrement, la stabilité du système n'est pas conditionnée par la condition CFL ce qui permet de choisir des pas de temps relativement longs et de limiter la puissance de calcul nécessaire. Deuxièmement, le coût calcul n'est pas proportionnel au nombre de traceurs, en effet les rétro-trajectoires sont indépendantes de l'espèce considérée, il suffit de les estimer une seule fois à chaque itération. Cet avantage est particulièrement intéressant pour un modèle de chimie-transport prenant en

compte un grand nombre de composés chimiques.



2.1.4.2 Transport sous-maille

Les résolutions du modèle généralement utilisées ne permettent pas de résoudre explicitement les phénomènes d'échelle inférieure à la taille de la maille comme la convection ou la diffusion turbulente. La prise en compte de ces phénomènes est cependant nécessaire. En effet, la diffusion turbulente représente le transport par la turbulence dans la couche limite atmosphérique. La nature turbulente de l'écoulement a tendance à mélanger et homogénéiser la répartition des espèces gazeuses ou particulaires. Les phénomènes convectifs sont la réponse à un déséquilibre vertical de l'énergie. Les parties les plus basses de l'atmosphère sont chauffées par le rayonnement solaire, et peuvent alors être soumises à un mouvement vertical ascendant car l'air est devenu plus léger que celui qui le surplombe. La convection, qui prend place sur toute la verticale, peut emmener en très haute troposphère des espèces émises en basses couches

en quelques dizaines de minutes, la vitesse verticale de grande échelle seule aurait nécessité plusieurs jours.

2.1.4.2.a La convection

Les phénomènes convectifs sont schématisés dans la figure 2.10. On y illustre les différents mouvements qui existent au sein d'un nuage convectif. L'*updraft* est un courant ascendant, c'est à dire montant, lié à la montée de l'air plus léger que son environnement qui amène à la formation d'un nuage convectif. Au cours de cette ascendance, de l'air extérieur au nuage est emmené dans le nuage, c'est le phénomène d'entraînement. Au même moment, de l'air du nuage est expulsé, c'est le phénomène de déentraînement. Au sommet du nuage, le déentraînement est matérialisé par les enclumes des cumulonimbus. Le *downdraft* correspond à un courant subsident, c'est à dire descendant, au sein du nuage. A l'extérieur du nuage, on note généralement un mouvement subsident permettant de compenser le mouvement globalement ascendant à l'intérieur du nuage.

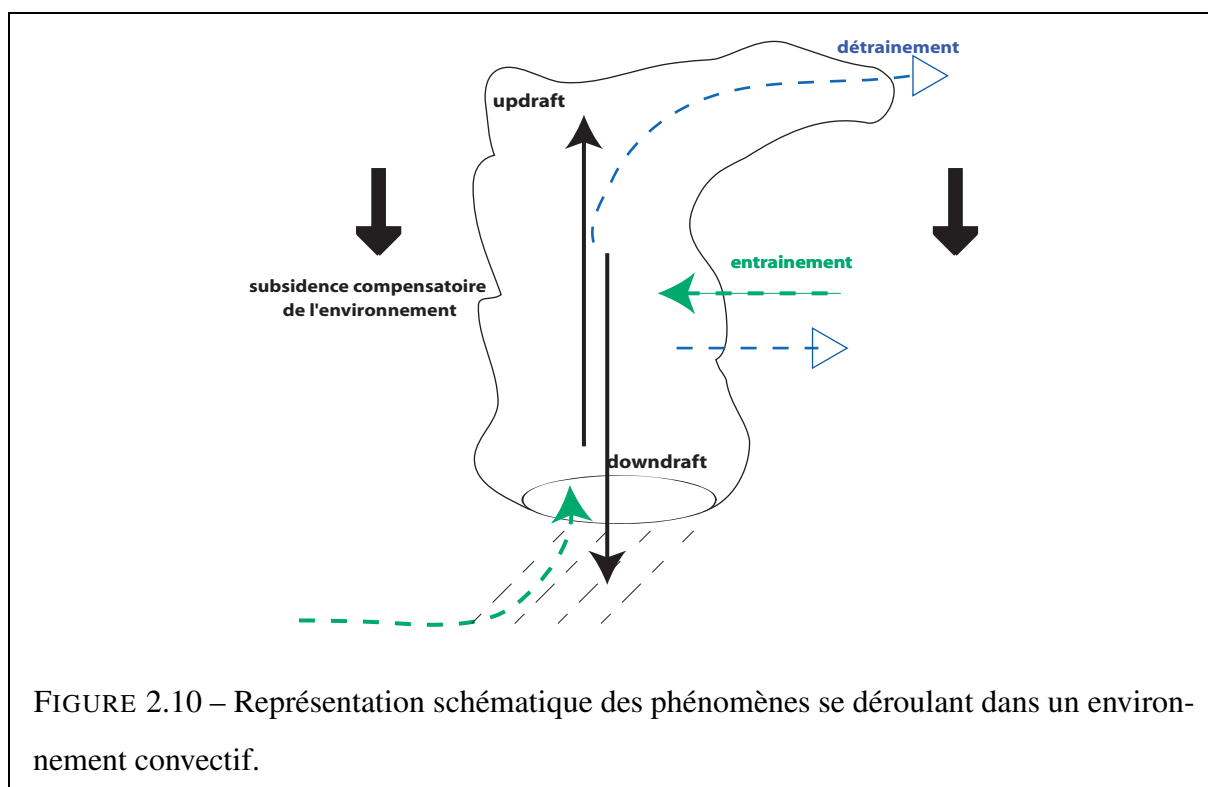
Dans le modèle MOCAGE, c'est le schéma de Bechtold (Bechtold et al., 2001) qui est utilisé. Il permet de transporter les espèces par les mouvements convectifs en prenant en compte l'*updraft*, le *downdraft* ainsi que l'entraînement et déentraînement dans le nuage.

2.1.4.2.b La diffusion turbulente

Les équations régissant la couche limite atmosphérique sont complexes et leur résolution nécessite des approximations. Les phénomènes de diffusion turbulente sont pris en compte dans MOCAGE selon Louis (1979). Ce schéma est un schéma relativement simple qui permet de prendre en compte le mélange vertical par la turbulence. C'est un schéma du premier ordre où le coefficient d'échange turbulent dépend de la stabilité de l'atmosphère.

2.1.5 La chimie dans le modèle MOCAGE

Un autre processus important, qui dans l'atmosphère a lieu en même temps que le transport, correspond aux réactions chimiques qui se produisent dans l'atmosphère. Le modèle MOCAGE possède un schéma chimique hybride qui rassemble deux schémas chimiques distincts. Le pre-



mier schéma chimique, appelé RACM (Regional Atmospheric Chemistry Modeling), est un schéma chimique développé pour modéliser la chimie de la troposphère (Stockwell et al., 1997). Le deuxième schéma chimique, appelé REPROBUS (Reactive Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere), permet de modéliser la composition chimique de la stratosphère (Lefèvre et al., 1994). Nous allons décrire ces deux schémas chimiques qui, dans MOCAGE, sont regroupés. Nous ne parlerons ici pas d'aérosols étant donné que dans la version de MOCAGE, qui est le point de départ de ce travail, il n'y a que des aérosols primaires n'ayant pas d'interaction chimique avec les gaz.

2.1.5.1 Chimie Troposphérique : RACM

RACM est un schéma chimique destiné à modéliser toute la troposphère allant des zones polluées aux endroits les plus reculés et la surface jusqu'à la haute troposphère (Stockwell et al., 1997). Le schéma RACM possède 77 espèces : 17 espèces inorganiques stables, 4 composés inorganiques intermédiaires, 32 composées organiques stables (dont 4 d'origine biogénique)

et 24 intermédiaires organiques. Il est à noter qu'une espèce RACM peut correspondre à un composé qui existe réellement ou bien à un regroupement d'espèces. Par exemple, l'espèce RACM OLT correspond aux alcènes terminaux. On réalise des regroupements d'espèces, en particulier pour les COV, pour permettre de prendre en compte toute la diversité des composés sans avoir à représenter explicitement un très grand nombre de molécules différentes. RACM possède 237 réactions dont 23 photolyses. Toutes les réactions de RACM sont des réactions en phase gazeuse.

2.1.5.2 Chimie Stratosphérique : REPROBUS

Le schéma chimique REPROBUS permet de modéliser les réactions chimiques de la stratosphère (Lefèvre et al., 1994). Ce schéma possède 41 espèces, 23 réactions de photo-dissociation, 72 réactions en phase gazeuse et 7 réactions en phase hétérogène. Le but de ce manuscrit n'étant pas de réaliser une étude de la stratosphère, nous n'aborderons pas plus en détails cette partie.

2.1.5.3 RACMOBUS et le solveur chimique

Le schéma chimique de MOCAGE est un assemblage des deux schémas chimiques RACM et REPROBUS. On l'appellera RACMOBUS dans la suite de ce manuscrit. RACMOBUS comporte ainsi 107 espèces, 55 réactions de photo-dissociation, 374 réactions en phases gazeuses, et 7 réactions en phase hétérogène.

Le solveur chimique est l'algorithme qui permet de calculer l'état chimique de l'atmosphère à un instant donné. Nous ne parlerons pas ici de cinétique chimique, nous noterons simplement que le système à résoudre est un système d'équations différentielles ordinaires. Pour chaque espèce on dispose d'une équation différentielle en temps qui est composée des termes de production (réaction où l'espèce est un produit) et de destruction (réaction où l'espèce est un réactif) :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{chem} = Q_{prod} - Q_{loss} \quad (2.15)$$

où Q_{prod} et Q_{loss} sont respectivement les taux de production et de destruction du composé considéré. Ces taux de production et de destruction dépendent des concentrations des différents réactifs impliqués dans les réactions mais également des conditions ambiantes comme la

température par exemple.

Le solveur utilisé dans le modèle MOCAGE est un solveur du type semi-implicite Euler-Backward. Cela signifie qu'au temps t , pour réaliser une itération et avancer au temps $t + \Delta t$, on calcule directement :

$$c_{t+\Delta t} = c_t + \Delta t (Q_{prod,t} - Q_{loss,t+\Delta t}) \quad (2.16)$$

où les différents membres sont indicés par t si on les considère au temps t et par $t + \Delta t$ si on les considère au temps $t + \Delta t$.

Pour chaque maille du modèle, le solveur permet de déterminer la manière dont évolue le mélange de constituants présents dans cette maille. Chaque fois que la chimie est appelée dans le modèle, elle permet de faire évoluer les constituants pendant 15 minutes. Pour cela, le solveur est appelé plusieurs fois de suite, en réalisant à chaque fois une avance temporelle de dt_{chimie} et cela autant de fois que nécessaire jusqu'à atteindre 15 minutes d'avancement.

2.1.6 Dépôts

Les différents puits, autres que les transformations chimiques, marquent la fin de la résidence d'un composé dans l'atmosphère. Ces différents puits correspondent au dépôt sec d'une part, et au dépôt humide d'autre part. Dans cette partie, nous traiterons séparément les deux types de dépôts qui résultent de phénomènes différents. Nous traiterons également séparément les gaz et les aérosols.

2.1.6.1 Dépôt sec

Le dépôt sec correspond à l'absorption des constituants chimiques au niveau de la surface (sol, végétation, ...). Il se calcule à partir d'une vitesse de dépôt qui dépend de plusieurs paramètres physiques. Le dépôt sec, qui représente la quantité de matière déposée sur une surface par unité de temps et de surface, est donné par la relation suivante :

$$F = -v_d C \quad (2.17)$$

où F représente le flux vertical du dépôt sec, v_d la vitesse de dépôt et C la concentration de l'espèce déposée à une hauteur de référence au dessus de la surface. Théoriquement, la vitesse

de dépôt peut se modéliser en séparant les contributions des différents processus entrant en compte. Il existe trois contributions à la vitesse de dépôt totale (Seinfeld and Pandis, 1998). Le dépôt sec peut être représenté à l'aide d'une analogie électrique, où C la concentration représente le potentiel électrique, F le flux déposé représente l'intensité électrique et v_d correspond à la conductance, c'est à dire l'inverse de la résistance. Les différents processus entrant en compte dans le phénomène global de dépôt sec sont donc considérés comme des résistances. Il en existe trois différentes. La résistance aérodynamique est la résistance au transfert vertical dans la couche de surface atmosphérique (R_a). Elle dépend principalement de l'intensité de la turbulence. La résistance de la couche quasi-laminaire (R_b) correspond au transfert à travers la couche quasi-laminaire qui est au contact de la surface. Elle dépend à la fois de l'intensité de la turbulence et de la diffusion moléculaire de l'espèce considérée. La résistance de surface (R_c) représente la résistance globale de la surface à l'absorption ou à la destruction de l'espèce considérée. C'est la partie la plus difficile à décrire en particulier pour les surfaces végétales. La vitesse de dépôt (v_d) est alors obtenue selon :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (2.18)$$

Mise à part la résistance aérodynamique (R_a), les différentes résistances influençant la vitesse de dépôt dépendent de la nature du composé considéré. La résistance aérodynamique est estimée selon Slinn and Slinn (1980) :

$$R_a = \frac{1}{C_D U} \quad (2.19)$$

où U représente la vitesse du vent à la hauteur de référence et C_D représente le coefficient de traînée. Le coefficient C_d est estimé selon Louis (1979).

En ce qui concerne les deux autres composantes de la vitesse de dépôt, nous allons les étudier selon le cas, gaz ou aérosol.

2.1.6.1.a Le cas des gaz

Dans le cas des gaz, la résistance quasi-laminaire, R_b , est estimée suivant la formule :

$$R_b = \frac{2}{k u_*} \left(\frac{S_c}{P_r} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.20)$$

où S_c est le nombre de Schmidt, P_r est le nombre de Prandtl qui vaut 0.72, u_* est la vitesse de friction et k est la constante de Von Karman qui vaut 0.4 (Delmas et al., 2005). Le nombre de Schmidt est défini par :

$$S_c = \frac{\nu}{D_x} \quad (2.21)$$

avec ν la viscosité cinématique de l'air et D_x la diffusivité du gaz considéré.

La dernière partie de la vitesse de dépôt pour les gaz est la résistance de surface, R_c . Dans MOCAGE, R_c est calculée à partir de la paramétrisation de Wesely (1989). La résistance de surface est une nouvelle fois séparée en différentes contributions en utilisant une analogie avec la loi d'Ohm.

$$R_c = \left[\frac{1}{r_s + r_m} + \frac{1}{r_{lu}} + \frac{1}{r_{dc} + r_{cl}} + \frac{1}{r_{ac} + r_{gs}} \right]^{-1} \quad (2.22)$$

où r_s , r_m et r_{lu} représentent l'effet de la végétation avec plus particulièrement, r_s représente la résistance des stomates de la feuille, r_m la résistance du mésophylle de la feuille et r_{lu} la résistance associée à la surface externe de la végétation haute. r_{dc} correspond aux effets de mélange et de convection lorsque le soleil chauffe le sol ou la canopée ou lorsque le vent pénètre à l'intérieur de cette dernière. Avec r_{cl} qui correspond à la résistance associée aux surface de basse canopée, r_{dc} représente l'effet de la canopée basse sur la vitesse de dépôt. La dernière partie qui regroupe r_{ac} et r_{gs} correspond aux effets du sol. Plus précisément, r_{gs} correspond à l'effet du sol et de ce qui se trouve au niveau du sol (feuilles et aiguilles par exemple) et r_{ac} correspond aux transferts qui ne dépendent que de la hauteur de la canopée.

2.1.6.1.b Le cas des aérosols

Le calcul de la vitesse de dépôt sec des aérosols dans le modèle MOCAGE est décrit en détails dans Nho-Kim et al. (2004). Pour les aérosols, le traitement est différent car il faut ajouter un terme dû à la sédimentation des particules (v_s) sous leur propre poids. La formulation de la vitesse de dépôt pour un aérosol est alors :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} + v_s \quad (2.23)$$

Dans MOCAGE, une simplification supplémentaire est faite, on suppose que toutes les particules adhèrent à toutes les surfaces (Nho-Kim et al., 2004), la résistance de surface R_c est alors nulle et l'expression de la vitesse de dépôt devient :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b} + v_s \quad (2.24)$$

La résistance aérodynamique, R_a , a déjà été exposée dans le cas général. La résistance quasi-laminaire, R_b , est paramétrée comme suit (Nho-Kim et al., 2004) :

$$R_b = \frac{1}{u_* (E_{br} + E_{im} + E_{in})} \quad (2.25)$$

où E_{br} , E_{im} et E_{in} sont des coefficients d'efficacité de collecte respectivement par diffusion brownienne, impact inertiel et interception.

Le terme de sédimentation est calculé suivant Seinfeld and Pandis (1998). La vitesse de chute des aérosols est calculée à l'aide de la loi de Stokes qui dépend de la taille de la particule, sa densité et de la viscosité de l'air ambiant :

$$v_s = \frac{D_p^2 \rho_p g C_c}{18 \mu_a} \quad (2.26)$$

avec D_p le diamètre de la particule d'aérosol, ρ_p sa densité, g l'accélération de la pesanteur et μ_a la viscosité dynamique de l'air. C_c est un paramètre permettant de corriger les effets de non-continuité pour les petites particules. Ce paramètre est défini par :

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{D_p} \left[1.257 + 0.4 \exp \left(-\frac{1.1 D_p}{2\lambda} \right) \right] \quad (2.27)$$

où λ correspond à la valeur du libre parcours moyen de la particule dans l'atmosphère. Le calcul de la vitesse de sédimentation des aérosols est détaillée dans Sič et al. (2015).

2.1.6.2 Dépôts humides

Nous avons déjà parlé des processus physiques relatifs aux dépôts humides avec les deux composantes, le *rainout* qui se passe dans le nuage et le *washout* qui se passe sous le nuage lors de précipitations (voir partie 1.1.3).

En ce qui concerne le dépôt humide, on distingue deux cas en fonction de la nature des précipitations, stratiformes ou convectives. Les précipitations stratiformes sont issues du modèle

forceur et font partie des paramètres d'entrée du modèle alors que les précipitations convectives sont estimées via la paramétrisation de la convection. Pour les gaz, le dépôt humide par les précipitations stratiformes et sous les nuages convectifs se fait suivant Liu et al. (2001). En ce qui concerne le dépôt humide par l'intermédiaire des précipitations convectives dans le nuage, il est géré en utilisant la paramétrisation de Mari et al. (2000). D'une manière générale, l'efficacité du dépôt humide dépend de la capacité d'un gaz à se dissoudre dans les gouttes d'eau que forment les nuages ou les précipitations.

Pour les aérosols, la prise en compte du dépôt humide est détaillée dans Sič et al. (2015). Le processus de *rainout* est pris en compte par l'intermédiaire de Giorgi and Chameides (1986), alors que le processus de *washout* est pris en compte selon Slinn (1977) et Slinn (1982).

2.2 Nouveaux développements du modèle MOCAGE

La partie précédente présente le modèle MOCAGE tel qu'il était au début de cette étude. Afin de compléter la représentation des aérosols dans le modèle MOCAGE, nous avons voulu intégrer les aérosols secondaires. Comme nous l'avons déjà vu, il en existe deux types, les aérosols inorganiques secondaires (SIA) et les aérosols organiques secondaires (SOA). Les SIA sont bien connus et représentent une part importante de la masse totale d'aérosols. En Europe, ils représentent entre 30 et 50% de la masse totale de $PM_{2.5}$, soit environ autant que l'ensemble des aérosols carbonés, primaires et secondaires confondus (Querol et al., 2004). Les SOA, au contraire, sont assez mal connus. Leurs précurseurs étant les COV, il est assez difficile de réduire l'ensemble des COV à un nombre assez restreint d'espèces pour les introduire dans un modèle tridimensionnel de composition de l'atmosphère. De nombreux travaux sont en cours afin d'améliorer la compréhension et l'intégration des SOA (Couvidat and Sartelet, 2015; Woo and McNeill, 2015; Grosjean and Seinfeld, 1989). De ce fait, nous avons choisi, dans un premier temps d'implémenter les SIA dans le modèle MOCAGE, ce qui a constitué un travail important de développement.

On distingue deux parties dans ces développements, une première partie visant à préparer l'intégration des SIA. Cette première partie a consisté en la modification du cycle du soufre

et la mise en place de l'ammoniac gazeux dans le modèle. La deuxième partie correspond à l'intégration des SIA dans le modèle par l'intermédiaire d'ISORROPIA, un module d'équilibre thermodynamique. Nous allons présenter les deux étapes de ces développements en détaillant dans la deuxième partie les différents choix de modélisation qui ont été faits.

2.2.1 Modifications du schéma chimique

2.2.1.1 Prise en compte de l'ammoniac

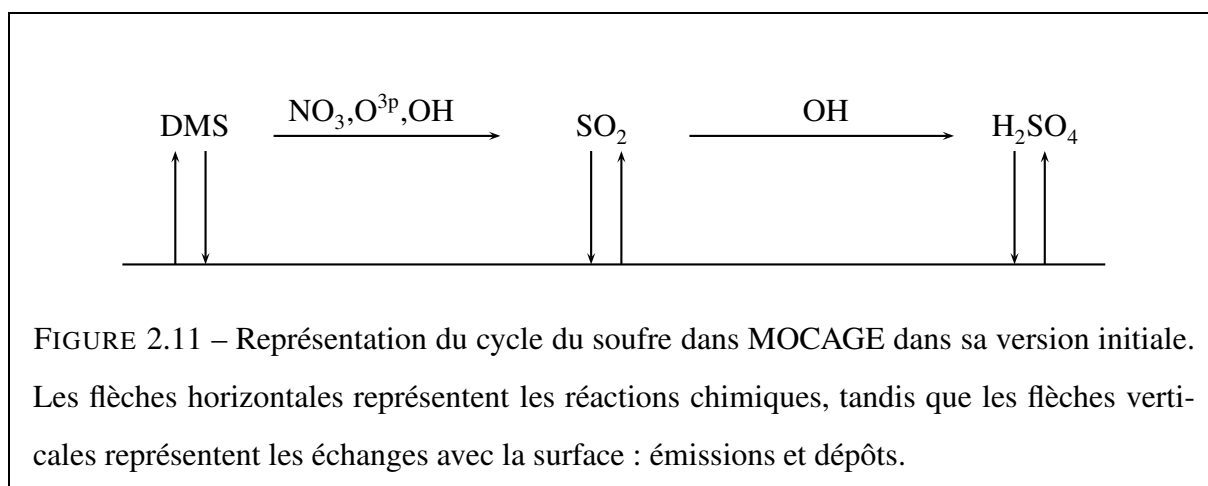
L'ammoniac est un composé qui n'était pas présent dans la version initiale du modèle MOCAGE. Le premier travail a donc été d'ajouter l'espèce dans le modèle et de prendre en compte les émissions correspondantes. L'ammoniac, de formule NH_3 , réagit en phase gazeuse avec OH selon la réaction :



Le temps de vie de l'ammoniac, ne considérant que cette équation est de 150 ans, ce qui est bien supérieur à son temps de vie en considérant la formation d'aérosols inorganiques secondaires, qui est de l'ordre de 1 jour (Adams et al., 1999). Ceci nous permet légitimement de négliger la réaction 2.28 et donc ne pas considérer de chimie gazeuse pour l'ammoniac.

2.2.1.2 Modifications apportées au cycle du soufre

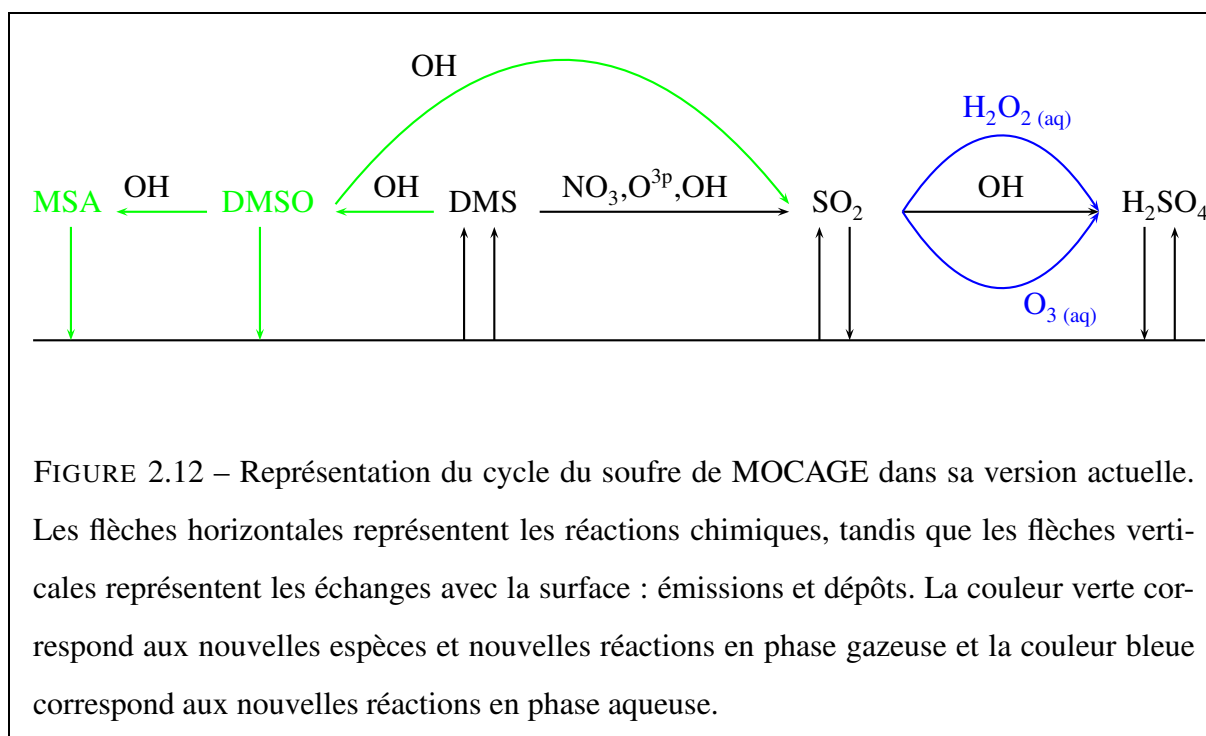
L'oxydation du dioxyde de soufre en phase aqueuse est majoritaire devant l'oxydation du dioxyde de soufre en phase gazeuse (Pham et al., 1995). Cette réaction d'oxydation du dioxyde de soufre n'était pas présente dans la version originale de MOCAGE. Or pour simuler correctement les SIA, et plus particulièrement les sulfates, c'est un développement nécessaire. La figure 2.11 représente le cycle du soufre de la version initiale du modèle MOCAGE qui correspond aux réactions présentes dans le schéma RACM. On y voit trois espèces gazeuses, le dioxyde de soufre (SO_2), le sulfure de diméthyle (DMS de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). il y a deux réactions d'oxydation : la première, par OH, O^3p et NO_3 , oxydant le DMS en SO_2 et une deuxième, par OH, oxydant SO_2 en H_2SO_4 .



Le cycle du soufre a donc été complété pour prendre en compte, entre autres l'oxydation en phase aqueuse du dioxyde de soufre. La figure 2.12 présente le cycle du soufre tel qu'il a été modifié. Il y a sur cette figure, en vert, deux nouvelles espèces : le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acide méthylsulfonique (MSA) et trois nouvelles réactions d'oxydation en phase gazeuse par OH. L'oxydation du DMS en DMSO et du DMSO en SO₂ offre une deuxième voie de formation de SO₂ par le DMS, la troisième réaction est l'oxydation du DMSO en MSA qui est une espèce située en bout de chemin réactionnel dont les seuls puits sont les dépôts sec et humide. Les modifications apportées au cycle du soufre reposent sur Pham et al. (1995) et Boucher et al. (2002).

2.2.2 Prise en compte des aérosols inorganiques secondaires

Après avoir incorporé l'ammoniac et complété le cycle du soufre, la deuxième partie a consisté à développer un module permettant de prendre en compte les aérosols inorganiques secondaires. Nous allons dans un premier temps revenir sur la notion d'équilibre thermodynamique et expliquer les choix qui ont été faits dans cette étude. La distribution en taille des aérosols sera explicitée dans un deuxième temps. La validation de l'ensemble de ces développements est faite au chapitre 3.



2.2.2.1 L'équilibre thermodynamique des SIA

Nous avons vu dans la partie 1.2.2.2 que les aérosols inorganiques secondaires se forment suivant les lois de la thermodynamique, avec une solution à l'équilibre qui n'est pas forcément atteinte, en particulier pour les particules plus grosses que quelques microns.

Capaldo et al. (2000) analysent trois types de simulations prenant en compte les SIA. Une première basée sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique, une deuxième résolvant les équations de transfert de matière à la surface des aérosols et une troisième utilisant une méthode hybride. Le test correspond à des conditions d'air marin exposé à des émissions urbaines, le mélange initial étant composé de deux modes, un mode constitué de sulfates, d'ammoniums et de carbones organiques et un autre essentiellement constitué de sels marins. En analysant la modélisation des PM_{10} et $PM_{2.5}$, ils montrent que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique donne des résultats similaires aux méthodes dynamique et hybride. Sur la base des travaux de Capaldo et al. (2000), nous avons choisi de supposer que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque pas de temps du modèle.

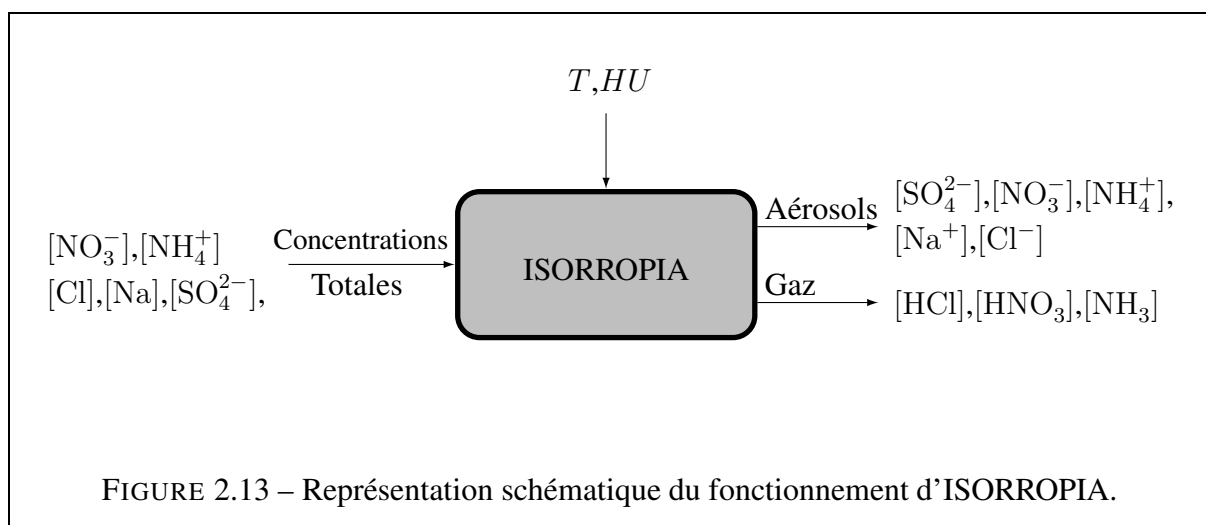
Espèces aérosol liquide	Espèces aérosol solide	Composés gazeux
H ⁺	NaNO ₃	HCl
NA ⁺	NH ₄ NO ₃	HNO ₃
NH ₄ ⁺	NaCl	NH ₃
Cl ⁻	NH ₄ Cl	
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	
HSO ₄ ⁻	(NH ₄) ₂ SO ₄	
NO ₃ ⁻	NaHSO ₄	
H ₂ O	NH ₄ HSO ₄	
NH ₃	(NH ₄) ₄ H(SO ₄) ₂	
HCl		
HNO ₃		
OH ⁻		

TABLE 2.3 – Liste des espèces aérosol sous forme liquide en sortie du module ISORROPIA.

2.2.2.2 ISORROPIA

Pour calculer l'état d'équilibre nous avons choisi d'utiliser le module ISORROPIA (Nenes et al., 1998; Fountoukis and Nenes, 2007). ISORROPIA est un module d'équilibre thermodynamique qui permet de calculer la partition entre la phase gazeuse et la phase aérosols pour les aérosols inorganiques secondaires. Nous utilisons ici ISORROPIA II, plus précisément la version 2.1, que nous appellerons par la suite ISORROPIA. La version II d'ISORROPIA est capable de prendre en compte le magnésium, le calcium et le potassium. Nous n'utilisons pas cette capacité ici, ce qui nous ramène à avoir les mêmes composés simulés que pour la version I. Nous avons cependant choisi d'utiliser la version II car cette dernière est maintenue, ce qui n'est pas le cas de la version I. ISORROPIA est un module dont les différentes versions sont utilisées dans plusieurs modèles de chimie atmosphérique de l'état de l'art comme CHIMERE (Bessagnet et al., 2004) ou COSMO-ART (Vogel et al., 2009).

ISORROPIA réalise la partition et donne en sortie les concentrations de 3 gaz, 12 composés en phase liquide et 9 solides (voir tableau 2.3). L'acide sulfurique n'apparaît pas dans les gaz, parce que la première hypothèse d'ISORROPIA est de considérer que tout l'acide sulfurique se condense instantanément dans la phase aérosol de par sa faible pression de vapeur saturante.



La figure 2.13 représente le principe de fonctionnement d'ISORROPIA. En entrée, on donne à ISORROPIA les concentrations totales, comprenant toutes les formes possibles des différents ions qui entrent en compte, c'est à dire sulfate, nitrate, ammonium, chlore et sodium. On donne également à ISORROPIA une information sur les conditions ambiantes de température et d'humidité. En sortie, ISORROPIA nous donne les concentrations à l'équilibre de l'ensemble des composés pris en compte (voir tableau 2.3). Pour obtenir la concentration en sulfate, on somme alors les contributions issues des composés comportant un ion sulfate. On fait de même pour les nitrates et les ammoniums.

2.2.2.3 La gestion de la taille des aérosols

ISORROPIA ne donne aucune information sur la distribution en taille des aérosols, il ne produit que les concentrations totales, quelle que soit la taille des particules. Pour l'introduction dans MOCAGE, il faut gérer la distribution en taille des aérosols à partir des résultats d'ISORROPIA. Selon Zhuang et al. (1999), les SIA se trouvent dans différents modes de tailles différentes. Les sulfates se trouvent dans les 3 modes, le mode de condensation qui correspond à la taille des particules fraîchement formées, le mode d'accumulation qui correspond à une taille critique de croissance des aérosols par coagulation et condensation, et le mode grossier. Il y a une distinction qui est faite entre les modes de condensation et d'accumulation d'une part et le mode grossier d'autre part. En effet, les sulfates du mode grossier sont des particules formées

	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
Mode de condensation	0.20 ± 0.15	0.21 ± 0.10	0.14 ± 0.22
Mode d'accumulation	0.58 ± 0.11	0.56 ± 0.10	0.46 ± 0.33
Mode grossier	4.2 ± 2	5.7 ± 2	3.95 ± 0.69

TABLE 2.4 – Modes des distributions d'aérosols issus de Zhuang et al. (1999).

à partir des réactions du dioxyde de soufre sur des particules de sels marins ou de poussières minérales. En ce qui concerne les nitrates, Zhuang et al. (1999) aboutit aux mêmes conclusions qui sont que les nitrates du mode grossier correspondent à de l'acide nitrique qui a réagi avec des particules de sels marins.

Ainsi on peut distinguer deux comportements différents, l'un où les particules ont interagi avec une particule de sel marin, et un deuxième où ce n'est pas le cas. Les composés qui, selon le résultat du calcul d'ISORROPIA, avaient interagi avec un sel marin vont recevoir un traitement différent des autres.

On considère dans un premier temps l'ensemble des aérosols ayant un lien avec les sels marins, c'est à dire contenant du sodium ou du chlore. Ces aérosols vont être redistribués sur les bins en utilisant la même distribution en taille que les sels marins. Cette distribution résulte des différents processus affectant les sels marins (émissions, dépôt sec, dépôt humide, sédimentation) et traduit donc l'évolution des ces aérosols.

Le reste des aérosols pronostiqués par ISORROPIA est ensuite distribué dans les bins en utilisant les modes de distributions mesurés de Zhuang et al. (1999). Ces modes sont données dans le tableau 2.4. On réalise cependant cette opération d'une manière particulière. En effet, on n'affecte pas de matière dans le mode grossier car, selon Zhuang et al. (1999), les SIA présents dans le mode grossier correspondent à une réaction avec des sels marins et ont donc déjà été pris en compte. On utilise alors seulement les modes de condensation et d'accumulation mesurés de Zhuang et al. (1999) qui prennent déjà implicitement en compte la nucléation, la coagulation et la condensation.

Chapitre 3

Validation des aérosols inorganiques secondaires dans MOCAGE

Le chapitre 2 présente MOCAGE, l'outil de modélisation utilisé dans cette étude, ainsi que les différents développements effectués au cours de ce travail. Ces développements avaient pour but d'inclure la modélisation des aérosols inorganiques secondaires dans MOCAGE. La validation de ces développements s'est voulue la plus complète possible et a donné lieu à un article scientifique publié dans *Geoscientific Model Development* : (Guth et al., 2016) reproduit dans ce chapitre et précédé d'un résumé en français.

3.1 Résumé en français de l'article

Le modèle MOCAGE, comme nous l'avons vu, permet de considérer des domaines imbriqués. De ce fait, nous avons voulu valider les différents développements à différentes échelles spatiales. Une première validation, sur le domaine global (domaine à $2^\circ \times 2^\circ$) a été faite sur l'année 2005. Dans un deuxième temps, la validation a été réalisée sur l'année 2010 et l'Europe (domaine à $0.5^\circ \times 0.5^\circ$). Afin d'estimer l'écart entre la modélisation et l'observation, on utilise trois indicateurs statistiques. Le MNMB (Modified Normalised Mean Bias) est une mesure normalisée du biais pouvant varier entre -2 et 2 . Pour caractériser l'erreur, on utilise le FGE (Fractional Gross Error) qui est également un indicateur normalisé. Le FGE varie entre

0 et 2. On utilise aussi le coefficient de corrélation. Les formules mathématiques des différents indicateurs utilisés sont explicitées dans l'article.

Pour mesurer l'apport de la modélisation des aérosols inorganiques secondaires dans le modèle MOCAGE, on utilise deux simulations. La première, que l'on appelle "RACM", correspond au modèle MOCAGE sans les SIA, la deuxième simulation, appelée "RACMSIA", contient les SIA. La première étape de validation a été réalisée en deux parties. La première partie consiste en la comparaison des données d'épaisseurs optiques d'aérosols (AOD) issues de MODIS avec le diagnostic d'AOD du modèle MOCAGE. La figure 6 présente les cartes annuelles de MNMB des deux simulations par rapport aux données MODIS. Cette figure montre un biais négatif dans la simulation RACM qui est en grande partie corrigé dans la simulation RACMSIA. On observe des valeurs de MNMB autour de 0 au niveau des zones maritimes et des valeurs encore légèrement négatives sur les continents, en particulier au niveau du Golfe de Guinée et de l'Himalaya liées à des incertitudes sur les émissions de poussières désertiques et des feux de biomasse. Le MNMB annuel de la simulation RACM par rapport à MODIS est de -0.41 alors qu'il n'est plus que de -0.21 dans la simulation RACMSIA, montrant ainsi l'apport de la modélisation des SIA au niveau global. Le biais est toujours négatif, même dans la simulation RACMSIA, en particulier, de part le manque d'aérosols organiques secondaires. La deuxième étape de la validation sur le globe correspond à l'utilisation de données d'observations de composition d'aérosol et de précurseurs gazeux issues de stations *in situ* de surface. Pour cela, on utilise les données du programme HTAP (Hemispheric Transport of Air Pollution). Les comparaisons entre le modèle et les observations journalières montrent un bon accord. Les valeurs de biais (MNMB) sont de -0.12, -0.13 et 0.19 respectivement pour les sulfates, les nitrates et les ammoniums. Les valeurs de FGE sont de 0.73, 0.94 et 0.74 et les corrélations 0.70, 0.53 et 0.69. Les résultats complets pour les observations journalières sont donnés dans le tableau 6 et dans le tableau 10 pour les données hebdomadaires. Les données du tableau 9 présentent les comparaisons entre les données du modèle et les observations de précurseurs gazeux. Ces comparaisons montrent une amélioration générale des scores dans la simulation RACMSIA par rapport à la simulation RACM, excepté pour l'erreur et la corrélation de l'acide nitrique. Ceci s'explique par le fait que l'acide nitrique est un composé difficile à modéliser de part son implication dans un

grand nombre de réactions, en particulier liées aux NO_x . De manière générale, en comparant les résultats obtenus avec la simulation RACMSIA et la littérature, on trouve que les champs de concentrations moyens des différents composants de SIA, mais également d'ammoniac et d'acide nitrique sont cohérents avec les résultats récents de Hauglustaine et al. (2014) et Xu and Penner (2012).

La deuxième phase de validation, sur l'année 2010, a été faite à partir de simulations avec deux domaines imbriqués, un domaine global et un domaine sur l'Europe. En comparant les résultats de la simulation RACMSIA avec Schaap et al. (2004), qui a réalisé une simulation pour l'année 1995 sur l'Europe, on trouve un bon accord sur les concentrations de SIA, sauf pour les sulfates. Cette différence s'explique par la baisse des émissions de dioxyde soufre dans les années 2000. Une comparaison avec les données d'observations de concentrations massiques *in situ* au sol du programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) montre un bon accord sur la modélisation des différents composants des SIA. Les comparaisons avec les données de précurseurs gazeux montrent des résultats qualitativement et quantitativement similaires à ceux de la validation sur le globe sur l'année 2005. Afin de voir l'impact de la modélisation des SIA sur la concentration massique en aérosols près de la surface, les deux simulations ont été comparées aux observations *in situ* de PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ de la base de données validée AIRBASE. On observe une amélioration significative des scores grâce à l'apport de la modélisation des SIA (voir tableau 14). Par exemple, en prenant en compte les observations de 610 stations sur l'année 2010, on observe une diminution du biais de PM_{10} dans la simulation RACMSIA par rapport à la simulation RACM, passant ainsi de -0.89 à -0.45 . En ce qui concerne les $\text{PM}_{2,5}$ le MNMB passe de -0.58 à -0.14 .

Le travail présenté dans l'article valide donc les développements liés à l'incorporation des aérosols inorganiques secondaires à l'échelle globale et aussi à l'échelle régionale. Il montre un bon accord entre la modélisation et les observations tant sur une mesure intégrée comme l'AOD que sur des mesures de composition de l'aérosol.

Geosci. Model Dev., 9, 137–160, 2016
www.geosci-model-dev.net/9/137/2016/
doi:10.5194/gmd-9-137-2016
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.



First implementation of secondary inorganic aerosols in the MOCAGE version R2.15.0 chemistry transport model

J. Guth¹, B. Josse¹, V. Marécal¹, M. Joly¹, and P. Hamer^{2,1}

¹Centre National de Recherches Météorologiques/Groupe d'étude de l'Atmosphère Météorologique, CNRS-Météo-France, UMR3589, Toulouse, France

²NILU – Norwegian Institute for Air Research, P.O. Box 100 2027, Kjeller, Norway

Correspondence to: J. Guth (jonathan.guth@meteo.fr)

Received: 30 March 2015 – Published in Geosci. Model Dev. Discuss.: 29 April 2015

Revised: 2 December 2015 – Accepted: 8 December 2015 – Published: 19 January 2016

Abstract. In this study we develop a secondary inorganic aerosol (SIA) module for the MOCAGE chemistry transport model developed at CNRM. The aim is to have a module suitable for running at different model resolutions and for operational applications with reasonable computing times. Based on the ISORROPIA II thermodynamic equilibrium module, the new version of the model is presented and evaluated at both the global and regional scales.

The results show high concentrations of secondary inorganic aerosols in the most polluted regions: Europe, Asia and the eastern part of North America. Asia shows higher sulfate concentrations than other regions thanks to emission reductions in Europe and North America.

Using two simulations, one with and the other without secondary inorganic aerosol formation, the global model outputs are compared to previous studies, to MODIS AOD retrievals, and also to in situ measurements from the HTAP database. The model shows a better agreement with MODIS AOD retrievals in all geographical regions after introducing the new SIA scheme. It also provides a good statistical agreement with in situ measurements of secondary inorganic aerosol composition: sulfate, nitrate and ammonium. In addition, the simulation with SIA generally gives a better agreement with observations for secondary inorganic aerosol precursors (nitric acid, sulfur dioxide, ammonia), in particular with a reduction of the modified normalized mean bias (MNMB).

At the regional scale, over Europe, the model simulation with SIA is compared to the in situ measurements from the EMEP database and shows a good agreement with secondary inorganic aerosol composition. The results at the regional scale are consistent with those obtained from the global sim-

ulations. The AIRBASE database was used to compare the model to regulated air quality pollutants: particulate matter, ozone and nitrogen dioxide concentrations. Introduction of the SIA in MOCAGE provides a reduction in the PM_{2.5} MNMB of 0.44 on a yearly basis and up to 0.52 for the 3 spring months (March, April, May) when SIAs are at their maximum.

1 Introduction

Aerosols are a suspension of airborne solid or liquid particles, with a typical size between a few nanometres and 10 µm, that reside in the atmosphere for at least several hours (Stocker et al., 2013) and up to several days. Atmospheric aerosols play a key role in various fields. Their radiative properties allow them to absorb and scatter radiation and play a significant role in the global climate system, especially in a climate change context. The estimation of radiative forcing due to aerosols is negative but with a strong uncertainty. Most aerosols seem to have a cooling effect, except for black carbon (Stocker et al., 2013). This radiative aspect also affects the horizontal dimension while being a possible source of visibility reduction (Bäumer et al., 2008).

Aerosols are also important pollutants affecting air quality. Aerosols in air quality applications are characterized in terms of particulate matter (PM). PM_x is the amount of particulate matter with diameters less than *x* microns. PM₁₀ and PM_{2.5} are measured quantities and are used for the legal concentrations in air quality regulations. The World Health Organization's guidelines for particulate matter are a 20 µg m⁻³ an-

nual mean for PM_{10} and a $10 \mu\text{g m}^{-3}$ annual mean for $PM_{2.5}$ (WHO, 2006).

One can distinguish between primary aerosols, which are directly emitted from sources, desert dust for example, and secondary aerosols, which are formed in the atmosphere from chemical and physical processes involving gaseous precursors. Secondary aerosols can be split into two types: secondary organic aerosols (SOAs) and secondary inorganic aerosols (SIAs). Gaseous precursors for SOA are volatile organic compounds (VOCs), like isoprene for example, and correspond to a mixture of many different organic gases mainly composed of carbon, hydrogen and oxygen. Secondary inorganic aerosols' main precursors are the gaseous species: ammonia, nitric acid and sulfuric acid. The proportion of SIA in the particulate matter is generally significant. For example, in Europe, SIA represents between 30 and 50 % by mass of the $PM_{2.5}$ (Querol et al., 2004). Ammonia comes from emissions, while nitric acid and sulfuric acid mostly result from the oxidation of nitrogen oxides and sulfur dioxide, respectively. SIAs are therefore controlled by the emissions of ammonia, nitrogen oxides and sulfur dioxide, and also by the ambient conditions, temperature and humidity. While typical sources of nitrogen oxides are more varied (fossil fuel combustion, soils, biomass burning and lightning), sulfur compounds are mostly from anthropogenic sources and volcanoes (Seinfeld and Pandis, 1998). Ammonia emissions mostly come from domestic animals' excreta, synthetic fertilizers, biomass burning and crops (Olivier et al., 1998).

Gas-phase aerosol interactions result in modifications of the gas-phase equilibrium. Hydrolysis of N_2O_5 into HNO_3 on aerosol particles is an example. The nitric acid produced is more soluble and can then be deposited through wet deposition processes more easily than N_2O_5 . Nitric acid can also condense in nitrate aerosols. This can potentially result in a decrease in NO_x , which can cause a decrease in O_3 concentrations of up to 25 % during spring (Dentener and Crutzen, 1993).

Modelling the aerosols is important at the local scale but also at the regional and global scales. At the local or regional scales, modelling the aerosols is a way to provide air quality forecasts for PM_{10} and $PM_{2.5}$. At the global scale, aerosol modelling is important for properly taking into account the long-range transport of pollutants. It can also be used to study the evolution of the large-scale background concentrations in current evolving climate conditions.

The representation of SIA in models simulating the composition of the atmosphere is, to our knowledge, always based on the assumption of an equilibrium between the gas and aerosol phases both in global (Hauglustaine et al., 2014; Paulot et al., 2015) or regional models (Bessagnet et al., 2004; Vogel et al., 2009).

MOCAGE is the chemical transport model (CTM) developed and used at CNRM/Météo-France. It is a global model that includes the capability for simulating smaller domains with finer resolutions. MOCAGE is used for simulat-

ing stratospheric and tropospheric chemical concentrations (ozone for example) and also for air quality forecasts including ozone, nitrogen oxides and aerosols. Recently, new developments have been made to account for the formation of secondary inorganic aerosols in MOCAGE. This SIA module is based on the gas-aerosol equilibrium assumption like in other models. It aims to be valid at different scales and resolutions since MOCAGE can simulate simultaneously the global and regional scales thanks to grid nesting. These new developments are aimed at being used for research purposes, but also for eventually being incorporated into operational systems. Therefore, choices were made to have, at first, a simple and computationally efficient module. The aim of this paper is to present and evaluate the MOCAGE SIA module both at the global and regional (European) scales.

Section 2 presents the MOCAGE model including the newly developed secondary inorganic aerosol module. Then in Sect. 3 we define the experimental set-up of the simulations and the observations used for the model evaluation. Results are discussed in Sect. 4 for global simulations and Sect. 5 for regional simulations. Finally, Sect. 6 concludes this study.

2 Model description

MOCAGE (Modele de Chimie Atmospherique à Grande Echelle) is an off-line global chemistry transport model (CTM) used for research at Météo-France and serving in a wide range of scientific studies on tropospheric and stratospheric chemistry at various spatial and temporal scales. It was used for example for studying the impact of climate on chemistry (Teyssède et al., 2007; Lacressonnière et al., 2012; Lamarque et al., 2013) or tropospheric-stratospheric exchanges using data assimilation (El Amraoui et al., 2010; Barré et al., 2013). MOCAGE is also used for daily operational air quality forecasts in the framework of French platform Prev'Air (Rouil et al., 2009, <http://www2.prevair.org/>) and in the European MACC-III (Monitoring Atmospheric Composition and Climate) project by being one of the seven models contributing to the regional ensemble forecasting system over Europe (Marécal et al., 2015, <http://macc-raq-op.meteo.fr/index.php>).

2.1 Model geometry and inputs

MOCAGE can be used both as a global model and as a regional model. Thanks to its two-way grid-nesting capacity, it can use several overlapping grids. The typical resolution at the global scale is 2° longitude \times 2° latitude (approximately $220 \text{ km} \times 220 \text{ km}$ at the Equator and $220 \text{ km} \times 160 \text{ km}$ at mid-latitudes), 0.5° longitude \times 0.5° latitude at a regional scale (approximately $55 \text{ km} \times 40 \text{ km}$ at mid-latitudes), and 0.1° longitude \times 0.1° latitude at the local scale (approximately $11 \text{ km} \times 8 \text{ km}$ at mid-latitudes).

MOCAGE has 47 levels from the surface up to 5 hPa. It uses σ -pressure vertical coordinates giving a non-uniform resolution of about 40 m in the lower troposphere, increasing to 800 m in the upper troposphere. There are 7 levels in the planetary boundary layer, 20 in the free troposphere and 20 in the stratosphere.

MOCAGE, being an off-line CTM, gets its meteorological fields from two possible independent meteorological models. Wind, temperature, humidity and pressure come from the IFS model (Integrated Forecast System) operated at the ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, <http://www.ecmwf.int/>) or from the ARPEGE model (Action de Recherche Petite Echelle Grande Echelle) operated at Météo-France (Courtier et al., 1991). The meteorological fields driving MOCAGE are available every 3 or 6 h, and are linearly interpolated on 1 h intervals, 1 h being the dynamical time step of the model.

The chemical time step used in the solver varies with altitude from 15 min in the stratosphere to a few seconds in the planetary boundary layer. Emissions are injected every 15 min into the five lowest levels using a hyperbolic decay. Chemical fields are then updated every 15 min.

2.2 Gaseous species

2.2.1 Current chemistry scheme

MOCAGE uses two chemical schemes in order to represent both the tropospheric and stratospheric air composition. The Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM) (Stockwell et al., 1997) is used in the troposphere, while the REPROBUS scheme is used for the stratosphere (REactive Processes Ruling the Ozone BUDget in the Stratosphere) (Lefèvre et al., 1994).

Compared with the initial RACM scheme, the sulfur cycle has been completed. Following Boucher et al. (2002) and Pham et al. (1995), MOCAGE takes into account the aqueous oxidation reaction of sulfur dioxide into sulfuric acid (Ménégoz et al., 2009; Lacressonnière, 2012). The fraction of gas dissolved in the liquid water content, the latter being a variable extracted from the input forcing fields, is calculated with Henry's law. The Henry's law constants for H_2O_2 , O_3 and SO_2 are, respectively, $7.45 \times 10^4 \exp(7400(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}))$, $1.13 \times 10^{-2} \exp(2300(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}))$ and $1.23 \times \exp(2900(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}))$. SO_2 can then be oxidized by H_2O_2 and O_3 . For H_2O_2 , the reaction rate is given by

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_1 [\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-]}{1 + P [\text{H}^+]}, \quad (1)$$

where $k_1 = 7.5 \times 10^7 e^{-4430(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$, T is the ambient temperature and P the pressure. For O_3 , the reaction rate is given by

$$\frac{dS}{dt} = (k_2 [\text{SO}_{2\text{aq}}] + k_3 [\text{HSO}_3^-] + k_4 [\text{SO}_3^{2-}]) [\text{O}_3], \quad (2)$$

where $k_2 = 2.4 \times 10^4$, $k_3 = 3.7 \times 10^5 \cdot e^{-5530(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$ and $k_4 = 1.5 \times 10^9 \cdot e^{-5280(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$. The pH of the droplets, used to calculate the concentration of H^+ , is supposed to always be equal to 5. This value is consistent with pH measurements from Charlson et al. (1982). This information is summarized in the Table 1, which gives the heterogeneous formation processes of the secondary inorganic aerosol precursors.

MOCAGE represents 111 gaseous compounds, 377 thermal gas reactions and 55 photolysis rates. Reaction rates are calculated during the simulation, every 15 min. The photolysis reactions rates are interpolated every 15 min from a lookup table and modulated by accounting at each given point and time for the ozone column, solar zenith angle, cloud cover and surface albedo.

2.2.2 New developments for gaseous species

Ammonia (NH_3) has been added to the model species in order to account for the formation of the ammonium aerosols. No extra gaseous reactions involving ammonia have been added since they are slow enough to be neglected (Adams et al., 1999).

Dentener and Crutzen (1993) showed that the hydrolysis reaction of N_2O_5 on aerosol surfaces plays an important role in the atmosphere by lowering NO_x and O_3 concentrations. It has been added following Dentener and Crutzen (1993). The reaction rate is based on the available aerosol surface area, A , needed for the reaction to take place. The reaction rate is given by

$$k_{\text{N}_2\text{O}_5} = \left(\frac{r}{G_g} + \frac{4}{v\gamma} \right)^{-1} A, \quad (3)$$

where D_g ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is the gas-phase diffusion coefficient, r the aerosol radius, v the mean molecular speed (cm s^{-1}), and γ the reaction probability of 0.1. Table 1 also includes this reaction.

2.3 Aerosols

2.3.1 Current aerosol module

The model in its current state is able to represent primary aerosols (Martet et al., 2009; Sič et al., 2015). The latest version of the primary aerosol scheme in MOCAGE has been evaluated by Sič et al. (2015). Sič et al. (2015) checked the aerosol physical parameterizations and proposed improvements. Based on simulations including only primary aerosols, they checked the consistency and validated the dry and wet deposition, the sedimentation and the emission processes. Concerning emissions, emission changes produced a strong impact by lowering known biases of sea salt and African dust. The wet deposition scheme changes also have a strong impact, but they are more complex to analyse. Regarding sedimentation, changes produced a less important effect.

Table 1. Summary of the heterogeneous formation processes of secondary inorganic aerosol precursors that have been in the model. $k_1 = 7.5 \times 10^7 e^{-4430\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)}$, T is the ambient temperature, P the pressure, $k_2 = 2.4 \times 10^4$, $k_3 = 3.7 \times 10^5 \cdot e^{-5530\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)}$ and $k_4 = 1.5 \times 10^9 \cdot e^{-5280\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)}$. D_g ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is the gas-phase diffusion coefficient, r the aerosol radius, v the mean molecular speed (cm s^{-1}), and γ the reaction probability of 0.1.

Compound	Formation reaction	Reaction rate
H ₂ SO ₄	Aqueous-phase oxidation	$\text{H}_2\text{O}_2 : \frac{dS}{dr} = \frac{k_1[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-]}{1 + P[\text{H}^+]}$ $\text{O}_3 : \frac{dS}{dr} = \left(k_2 [\text{SO}_{2\text{aq}}] + k_3 [\text{HSO}^-] + k_4 [\text{SO}_3^{2-}] \right) [\text{O}_3]$
HNO ₃	N ₂ O ₅ hydrolysis	$\left(\frac{r}{G_g} + \frac{4}{v\gamma} \right)^{-1} A$
NH ₃	Only emitted	–

Results obtained from Sič et al. (2015) confirm that the use of parameterizations can induce large uncertainties.

MOCAGE uses the sectional approach with six size bins per type of aerosol, especially chosen to fit the different characteristics of each aerosol. Primary aerosols in MOCAGE are composed of four species: desert dust, sea salt, primary organic carbon and black carbon. Black carbon and organic carbon emissions rely on emission inventories, while sea salt and desert dust are dynamically emitted.

2.3.2 Emission parameterizations for aerosols

Desert dust and sea salt emissions are managed dynamically through parameterizations. Sea salt emissions are computed using Gong (2003) with a rate ($\text{particles m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) given by

$$\frac{dF}{dr} = 1.373 u_{10}^{3.41} r^{-A} \left(1 + 0.057 r^{3.45} \right) \times 10^{1.607 e^{-b^2}}, \quad (4)$$

where r is the particle radius at 80 % relative humidity, u_{10} is the wind speed at 10 m above the surface (ms^{-1}) and the parameters are $A = 4.7(1 + 30r)^{-0.017r^{-1.44}}$ and $B = (0.433 - \log(r)) / 0.433$. This expression is modulated by the sea surface temperature in order to correct the Gong (2003) formulation which overestimates sea salt emissions over cold water and underestimates them over warm water. The modified sea salt source function includes a sea surface temperature dependence (Jaeglé et al., 2011):

$$\frac{dF}{dr} = \left(0.3 + 0.1T_s - 0.0076T_s^2 + 0.00021T_s^3 \right) 1.373 u_{10}^{3.41} r^{-A} \left(1 + 0.057 r^{3.45} \right) \times 10^{1.607 e^{-b^2}}, \quad (5)$$

where T_s is the sea surface temperature. The emission spectrum is integrated over each bin range.

Desert dust emissions are dynamically managed using Marticorena and Bergametti (1995):

$$F = \alpha G, \quad (6)$$

where F is the vertical flux of desert dust aerosols, G is the horizontal flux of desert dust aerosols and α is a parameter depending on the soil specificity. The horizontal flux, G , is defined by

$$G = EC \frac{\rho_a}{g} u^* \int_{D_p} (1 + R) (1 - R^2) dS_{\text{rel}}(D_p) dD_p, \quad (7)$$

where E is the erodible fraction of the soil, C is a constant ($C = 2.61$), ρ_a is the density of the air, g the gravitational constant, D_p the particle size and u^* the friction velocity. R is defined by

$$R = \frac{u_t^*}{u^*}, \quad (8)$$

where u_t^* is the threshold friction velocity allowing particle emissions. The total emission is divided into the bins using three modes of mean number diameters $r_1 = 0.64 \mu\text{m}$, $r_2 = 3.45 \mu\text{m}$ and $r_3 = 8.67 \mu\text{m}$ of standard deviation $\sigma_1 = 1.7$, $\sigma_2 = 1.6$ and $\sigma_3 = 1.5$. Desert dust emission is available over the Sahara and the eastern Asian desert.

Emissions of desert dusts and sea salts are calculated using the meteorological forcing at the resolution of each domain. Primary organic carbon and black carbon emissions are managed through emission inventories.

2.3.3 New developments of the aerosol module

In Sič et al. (2015), they only take into account primary aerosols that do not interact with each other. Therefore external mixing was assumed and each type of aerosol used specific size bins. To introduce SIA into MOCAGE, we assume aerosol internal mixing in order to represent interactions between aerosols. To implement internal mixing, we use a new set of bin sizes that are the same for all types of aerosols, ranging from 2 nm to 50 μm with size bin limits of 2, 10, and 100 nm, and 1, 2.5, 10 and 50 μm . These new bin limits have been tested on a 1-year global simulation only with primary aerosols and compared to a similar simulation that used

Table 2. List of the liquid aerosol species given by the ISORROPIA model.

Liquid aerosol species
H ⁺
NA ⁺
NH ₄ ⁺
Cl ⁻
SO ₄ ²⁻
HSO ₄ ⁻
NO ₃ ⁻
H ₂ O
NH ₃
HCl
HNO ₃
OH ⁻

the aerosol-specific size bins following Sič et al. (2015). The use of these new size bins gives similar results to when using the aerosol-dependent ones, with a resulting difference of less than 5% in the estimation of the PM₁₀ and PM_{2.5} burden on the annual mean at the global scale. This new set of bins will become relevant when microphysical processes such as nucleation are implemented in a future version of the model.

On this basis, it was possible to introduce secondary inorganic aerosols in MOCAGE. SIA results from a partition between the gaseous phase and the aerosol phase. This partition depends on compound concentrations both in the gaseous and aerosol phases and the ambient conditions: temperature and humidity. This partition can be solved using a thermodynamic equilibrium model. We choose for this purpose to use the latest version of the thermodynamic equilibrium model called ISORROPIA II (Nenes et al., 1998; Fountoukis and Nenes, 2007), which is used here in the deliquescent configuration. ISORROPIA is commonly used in state-of-the-art CTMs, for instance, in CHIMERE (Bessagnet et al., 2004) and LOTOS-EUROS (Schaap et al., 2008). Sulfate, nitrate and ammonium aerosol concentrations are simulated by ISORROPIA, each of these species being represented in MOCAGE with six concentrations for each of the six size bins. ISORROPIA gives the thermodynamic equilibrium between 12 liquid aerosol species (see Table 2), 9 solid aerosol species (see Table 3) and 3 gaseous compounds (see Table 4). Wexler and Seinfeld (1990) showed that the time constant to achieve the equilibrium ranges from a few seconds for high aerosol mass concentrations and small aerosol sizes to more than a day for low mass concentrations and large particle radii. Nevertheless, we assume in MOCAGE that the equilibrium is reached in the 15 min chemical update frequency for the following reasons. The aim of the model is to be used mainly for air quality, especially the forecast of PM₁₀ and PM_{2.5}. According to Capaldo et al. (2000), the forecast of total PM₁₀ and PM_{2.5} using an equilibrium method is in good

Table 3. List of the solid aerosol species given by the ISORROPIA model.

Solid aerosol species
NaNO ₃
NH ₄ NO ₃
NaCl
Na ₂ SO ₄
NaHSO ₄
(NH ₄) ₂ SO ₄
NAHSO ₄
NH ₄ HSO ₄
(NH ₄) ₄ H(SO ₄) ₂

Table 4. List of the gaseous compounds given by the ISORROPIA model.

Gaseous compounds
HCl
HNO ₃
NH ₃

agreement with more complex methods, including a dynamic method. According to the authors, nitrate aerosols, especially in the coarse mode, are poorly represented in their simulations. They claim the nitrate underestimation is due, at least partially, to the lack of reaction with sodium chloride, which is taken into account here. Moreover, for the operational use of MOCAGE, it is important to have the lowest computational cost possible. The equilibrium approach is about 400 times faster than a dynamic method and about 12 times faster than a hybrid approach (Capaldo et al., 2000).

ISORROPIA outputs include the total concentrations of different solid, liquid or gaseous compounds (see Tables 2–4). The aerosol outputs from ISORROPIA then have to be distributed over the MOCAGE model size bins. The secondary inorganic aerosols are distributed in the bins as follows. We assume that the compounds related to sea salts, i.e. sodium and chlorine, are distributed with the same size distribution as the sea salt aerosol variables in the model. Sea salts are emitted with a specific size distribution. Their time evolution in the model modifies this distribution because of the different physical phenomena affecting sea salts such as sedimentation (incorporating hygroscopicity) or wet and dry deposition. Thus, at a given point and at a given time, sea salts have a specific size distribution taking into account their evolution since the emission. ISORROPIA outputs including sodium or chlorine are distributed proportionally according to this specific distribution.

The other compounds are distributed following the measured accumulation mode for SIA from Zhuang et al. (1999) (see Table 5). The nuclei mode is not used because of the

Table 5. Mass mean aerodynamic diameter of the distribution modes from Zhuang et al. (1999).

Mode in μm	Sulfates	Ammoniums	Nitrates
Condensation mode	0.2 ± 0.15	0.21 ± 0.10	0.14 ± 0.22
Droplet mode	0.58 ± 0.11	0.56 ± 0.10	0.46 ± 0.33
Coarse mode	4.2 ± 2	5.7 ± 2	3.95 ± 0.69

lack of the coagulation processes in the model allowing mass transfer from the condensation mode to the accumulation mode. Thus, by distributing only into the accumulation mode, we implicitly assume that the coagulation has already been acting to transform fine-mode aerosols into accumulation-mode aerosols. The coarse mode is also not used because the formation of coarse particles through reaction with sea salts is treated separately (cf. explanations in the previous paragraph). The remaining coarse particles are assumed negligible. Indeed, Zhuang et al. (1999) found that sulfate coarse mode is mainly due to reaction of sulfur dioxide on sea salts or soil particles and nitrate coarse mode is mainly due to the reaction of gas-phase HNO_3 with sea salt particles. The nitrate and sulfate fraction that reacts with sea salts is treated separately using the sea salt size distribution. Zhuang et al. (1999) also found that ammonia gas prefers to react in the fine mode. It forms coarse-mode ammonium only if ammonia gas is present in excess to form ammonium chloride in sea salt.

For example, we can consider two forms of nitrate NaNO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. NaNO_3 results from an interaction between nitric acid (HNO_3) and sea salts (NaCl); this is why some nitrate is split into size bins with the same proportions as the sea salts. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ results from ammonia (NH_3) and sulfuric acid (H_2SO_4); then we will use measured modes from Zhuang et al. (1999) to distribute nitrate into the corresponding size bins.

In summary, the choice made here was to assume that each type of aerosol is distributed into its bins all along its lifetime following the defined modes (and associated parameters) based on observations published in the literature. By doing this, we assume that the defined modes already include all the aerosol microphysical processes implicitly. This is why nucleation and coagulation are not explicitly in the model. This simple approach, which has the advantage of requiring low computation time, can be regarded as the first stage in the development of SIA in MOCAGE.

2.4 Transport and physical parameterizations

2.4.1 Transport

MOCAGE uses a semi-Lagrangian advection scheme (Williamson and Rasch, 1989) to transport chemical species at the resolved scale. For the convective transport, the numerical model uses the parameterization of Bechtold et al. (2001). The species are diffused by the turbulent mixing in the planetary boundary layer as described by the scheme of Louis (1979).

2.4.2 Physical parameterizations for gaseous compounds

Dry deposition of gaseous compounds is taken into account following Wesely (1989). Dry deposition is calculated as follows:

$$F_{\text{dg}} = -v_{\text{d}}C, \quad (9)$$

where F_{dg} represents the vertical dry deposition flux, v_{d} the deposition velocity of the considered compound and C its concentration. v_{d} is calculated using the concept of surface resistances in series as follows:

$$v_{\text{d}} = \frac{1}{R_{\text{a}} + R_{\text{b}} + R_{\text{c}}}, \quad (10)$$

where R_{a} represents the aerodynamic resistance, R_{b} the quasi-laminar layer resistance and R_{c} the canopy resistance (Wesely, 1989). Wet deposition of gaseous species for the convective part is based on Mari et al. (2000), while the stratiform part from Liu et al. (2001) is based on Giorgi and Chameides (1986). Wet deposition is divided into two parts. The rainout is the process occurring when gases are dissolved into the droplets during their formation. It is also called in-cloud scavenging. When the droplets fall, they can collect some material. This process is called washout or below-cloud scavenging.

2.4.3 Physical parameterizations for aerosols

Dry deposition of aerosols and gravitational settling are implemented as described in Seinfeld and Pandis (1998). The dry deposition velocity is defined as

$$V_{\text{dd}} = \frac{1}{R_{\text{a}} + R_{\text{b}}} + V_{\text{p}}, \quad (11)$$

where R_{a} is the aerodynamical resistance (sm^{-1}), R_{b} is the quasi-laminar layer resistance (sm^{-1}) and V_{p} is the settling velocity (ms^{-1}).

The settling velocity is based on Stokes' law and is a function of the particle diameter, particle density and air viscosity:

$$V_{\text{p}} = \frac{D_{\text{p}}^2 \rho_{\text{p}} g C_{\text{c}}}{18 \mu_{\text{a}}}, \quad (12)$$

where D_p is the ambient aerosol diameter (m), taking into account hygroscopicity by computing a humid diameter. ρ_p is the aerosol particle density (kg m^{-3}), g is the gravitational constant (ms^{-2}), μ_a is the dynamical viscosity of air (Pas) and C_c is the slip correction factor which accounts for non-continuum effects when the particle diameter and the air mean free path are of the same order of magnitude (Seinfeld and Pandis, 1998).

Aerosol wet deposition takes into account in-cloud scavenging (Giorgi and Chameides, 1986), below-cloud scavenging (Slinn, 1977) and below-cloud scavenging due to snow-fall (Slinn, 1982). The fraction of aerosols removed at each time step by precipitation is calculated as

$$F = f_{\text{prec}}(1 - e^{-\Lambda \Delta t}), \quad (13)$$

where F is the fraction of removed aerosols, f_{prec} is the fraction of precipitating cloud cover, Λ is the scavenging coefficient (s^{-1}) which describes a rate of loss of particles due to scavenging and Δt is the model time step for scavenging (s). The scavenging coefficient, Λ , consists of the in-cloud scavenging coefficient, Λ_{ro} , and the below-cloud scavenging coefficient due to rainfall, Λ_{wo} . To represent the precipitating cloud properly, an estimation of the fraction of precipitation forming clouds is made for stratiform and convective clouds. For stratiform clouds, the fraction of precipitating clouds is given by

$$f_{\text{strat}} = \frac{Q}{L_{\text{st}} \cdot R_{\text{st}} + Q}, \quad (14)$$

where Q is the grid-box mean rate of precipitation formation including both liquid and solid precipitation ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$). L_{st} is the typical in-cloud liquid water content in precipitation forming stratiform clouds (Brost et al., 1991). R_{st} is the in-cloud rate constant for conversion of cloud water to precipitation for stratiform clouds. For convective clouds, the fraction of precipitating cloud cover within a grid box for any given time step of the model (Δt) is

$$f_{\text{conv}} = \frac{F_0 Q \frac{\Delta t}{t_c}}{Q \frac{\Delta t}{t_c} + F_0 R_{\text{cv}} L_{\text{cv}}}, \quad (15)$$

where F_0 is the maximum cumulus cloud cover assumed in the radiation calculations backed by observations, and t_c is the typical duration of precipitation from a cumulonimbus cloud ($t_c = 30$ min, Liu et al., 2001). The in-cloud scavenging coefficient is different for stratiform and convective precipitation (Giorgi and Chameides, 1986). For stratiform precipitation, it is defined by

$$\Lambda_{\text{rost}} = R_{\text{st}} + \frac{Q}{L_{\text{st}}}. \quad (16)$$

For convective precipitation, it is

$$\Lambda_{\text{rocv}} = R_{\text{cv}}. \quad (17)$$

Regarding below-cloud scavenging, the scavenging coefficient is defined as shown in Seinfeld and Pandis (1998):

$$\Lambda_{\text{wo}} = \frac{3 E_r P}{2 D_d}, \quad (18)$$

where E_r is the collection efficiency of a raindrop in collecting a particle during its fall. It is calculated following Slinn (1977). P is the precipitation rate ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) and D_d is the raindrop diameter (m). For more details on sedimentation and wet deposition of aerosols, see Sič et al. (2015).

3 Experimental set-up and observations

3.1 Simulations

Two series of simulations are conducted in order to evaluate the developments to the model secondary inorganic aerosol scheme on the global and regional scales. Two simulations were run at the global scale, at a resolution of $2^\circ \text{lon} \times 2^\circ \text{lat}$, for the year 2005. We chose the year 2005 because a large set of observations is available all over the world for this year. One of the simulations takes into account the newly integrated secondary inorganic aerosols (hereafter referred to as RACMSIAs). The other one corresponds to the original version of MOCAGE without SIA (hereafter referred to as RACM). Simulations are run with a spin-up of 3 months and are driven by the meteorological fields from ARPEGE analyses.

The second series of simulations corresponds to a more recent period and focuses on the European domain to do an evaluation at the regional scale. Two simulations, with and without secondary inorganic aerosols, are conducted for the year 2010 and are compared to the EMEP measurement data set. Both simulations have the global domain at $2^\circ \text{lon} \times 2^\circ \text{lat}$ and a nested European domain at $0.5^\circ \text{lon} \times 0.5^\circ \text{lat}$ resolution. The latter domain covers the western part of the European continent between 16°W to 36°E and 32 to 72°N . The two domains communicate with each other by a two-way grid nesting scheme.

3.1.1 Gaseous and aerosol emissions

At the global scale, the IPCC/AR5 emissions are used, representative of the year 2000, for the anthropogenic species and biomass burning emissions (Lamarque et al., 2010). Biogenic emissions for gaseous species are based on GEIA. We used the inventory representative for 1990, but we checked a posteriori on a 2-month period that the model performances are not significantly changed when using the recent MEGAN-MACC inventory (Sindelarova et al., 2013). Nitrous oxides from lightning are taken into account following Price et al. (1997). The IPCC/AR5 emissions for organic carbon and black carbon aerosols are used (Lamarque et al., 2010). This first set of emissions is used to simulate the year 2005 using a global domain.

At the regional scale, over the European continent, the MACC project emissions, representative of the year 2009, are used for anthropogenic gaseous compounds (Kuenen et al., 2014) and completed by GEIA emissions for biogenic sources. The MACC project emissions are also used for the aerosols (Kuenen et al., 2014). This second set of emissions is used for simulating the year 2010 over Europe. At the global scale we use the same emissions as for the global simulation.

3.2 Observations for global simulation evaluation

MODIS daily mean AODs were used to evaluate the model simulations. For this purpose, we use the daily MODIS data level 3 (L3, collection 5.1) for the year 2005 and perform an additional quality control and screening as presented in Sič et al. (2015). This processing is done to minimize the number of observations that are cloud contaminated and those with statistically low confidence which often artificially increase AOD (Zhang et al., 2005; Koren et al., 2007; Remer et al., 2008). Moreover, Ruiz-Arias et al. (2013) showed there is a rapid increase of the relative underestimation of AODs when the MODIS' L3 AODs are below 0.1. We then perform an additional screening by rejecting all AOD values below 0.05. Below this value, the underestimation of AOD leads to a mean relative error higher than 50 % (Ruiz-Arias et al., 2013).

AODs in MOCAGE are calculated at 550 nm using Mie theory with refractive indices taken from the Global Aerosol Data Set (Köpké et al., 1997) and extinction efficiencies derived with Wiscombe's Mie scattering code for homogeneous spherical particles (Wiscombe, 1980).

For the model evaluation, we also use the database made available by HTAP. It includes data from several measurement networks: EMEP, IMPROVE, NAtChem, EANET, CREATE, EUSAAR, NILU and the WMO-PCSAG global assessment precipitation data set (<http://www.htap.org/>, <http://ebas.nilu.no>). We use observations of gaseous concentrations (nitric acid, nitric oxides, sulfur dioxide, ammonia), and the particulate matter composition (sulfate, nitrate, ammonium). The release used here is dated from 1 April 2014. Daily observations and weekly observations are used separately in order to consider comparisons at the same temporal scale. Daily observations cover both European countries and Canada. Weekly observations cover essentially the North America and the eastern part of Asia. This is illustrated by Fig. 1, which represents the location of the stations measuring SIA composition. It shows a good coverage of sulfate and nitrate measurements in the Northern Hemisphere. There are fewer ammonium aerosol measuring stations, with some zones that are not covered, like the western part of the United States or some parts of Europe. Note also that the lack of ground observations in the Southern Hemisphere does not allow us to make the model evaluation in this part of the world, except for the comparison against MODIS AOD retrievals.

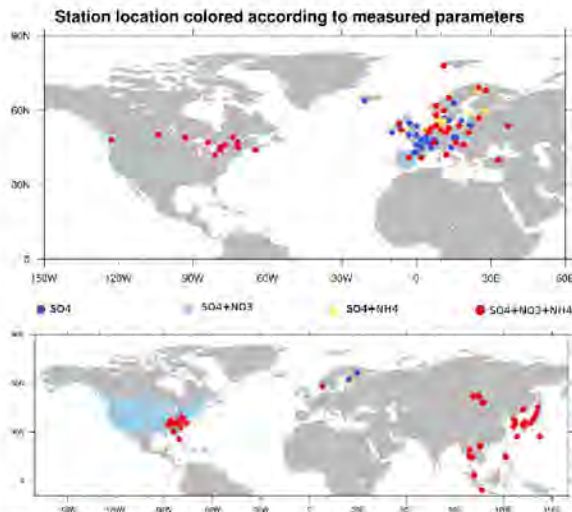


Figure 1. Maps with the location of the stations measuring in 2005 used to evaluate the model. Colours represent the measured parameters at the station. The upper panel represents daily observation stations, while the bottom panel represents weekly observation stations.

3.3 Observations for the model evaluation over Europe

The evaluation at the regional scale is split into two parts. The first part is based on the EMEP observation database and is aimed at checking the good simulation of secondary inorganic aerosols. We use daily observations of concentrations. The second part is based on the AIRBASE observation database. It is aimed at checking the performance of the model against air quality monitoring station observations on an hourly basis.

3.3.1 EMEP database

The European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) is a scientifically based and policy-driven programme under the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLRTAP) for international co-operation to solve transboundary air pollution problems (<http://www.emep.int>). Observations were downloaded through the EBAS repository (<http://ebas.nilu.no>). Daily observations are used to evaluate secondary inorganic aerosol composition (sulfate, nitrate, ammonium) over Europe. Figure 2 represents the location of the stations measuring SIA composition on a daily basis. One can note similar remarks as for the measurements shown in Fig. 1 with a good coverage of sulfate and nitrate measurements and to a lesser extent for ammonium measurements. Nevertheless, some areas, in France for example, are not very well covered. The EMEP monitoring sites are located such that significant local influences are minimized (Tørseth et al., 2012). Therefore measurements are assumed

Station location colored according to measured parameters

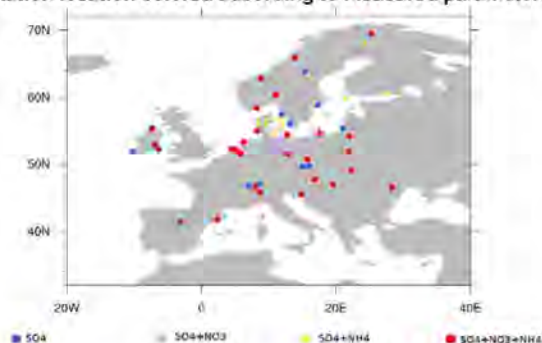


Figure 2. Map with the locations of the stations measuring SIA composition on a daily basis, from the EMEP database used to evaluate the regional model results. Colours represent the measured parameters at the station. The domain plotted corresponds to the limit of the regional domain of the simulation. Colours represent the altitude of the stations.

to be directly comparable to model outputs which here are at $0.5^\circ \times 0.5^\circ$.

3.3.2 AIRBASE database

To make a complementary evaluation, and because SIA directly affects major regulated air pollutants, we also make comparisons with air quality indicators monitored over Europe. For this we use AIRBASE, which is a dense measurement network used for air quality issues. It is managed by the European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation on behalf of the European Environment Agency. For this study, we use the latest version (version 8) of the AIRBASE database (<http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase>). AIRBASE data are used in this study to evaluate the performance of the model for PM_{10} , $PM_{2.5}$, ozone and nitrogen dioxide. For 2010, a total of 38 countries, including the 27 European Union countries, have provided air quality data.

AIRBASE measuring stations are located on various sites: urban, periurban, rural, etc. In order to be able to compare the model simulations at the 0.5° longitude \times 0.5° latitude resolution, we select the stations which are representative of the model resolution. Following Joly and Peuch (2012), each station is characterized by a class between 1 and 10 according to its statistical characteristics, 1 corresponding to a fully rural behaviour and 10 to a highly polluted station. The selection of stations is done following Lacressonnière et al. (2012), who conducted an evaluation of MOCAGE at the regional scale over several years. Only the stations corresponding to classes 1 to 5 are kept for ozone. For nitrogen dioxide, only the stations corresponding to classes 1 and 2 are kept since nitrogen dioxide is a short-lived species. For PM_{10} we select the stations with classes ranging from 1 to 5. Joly and Peuch

(2012) do not provide a classification for $PM_{2.5}$. We choose to use the same stations for $PM_{2.5}$ as for PM_{10} .

3.4 Metrics used for evaluation

Several statistical indicators can be used for model evaluation against in situ data. Seigneur et al. (2000) state that past model performance evaluations have generally used observations to normalize the error and the bias. This approach can be misleading when the denominator is small compared to the numerator. Following Seigneur et al. (2000), we chose to use the fractional bias and the fractional gross error instead of the bias and the root-mean-square error (RMSE).

The fractional bias, also called the modified normalized mean bias (MNMB) or mean fractional bias (MFB), used to quantify, for N observations, the mean between modelled (f) and observed (o) quantities, is defined as follows:

$$MNMB = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f_i - o_i}{f_i + o_i}. \quad (19)$$

The fractional bias ranges between -2 and 2 , varying symmetrically with respect to underestimation and overestimation.

The fractional gross error (FGE), also called the mean fractional error (MFE), aims at quantifying the model error. It varies between 0 and 2 and is defined by

$$FGE = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{f_i - o_i}{f_i + o_i} \right|. \quad (20)$$

The correlation coefficient r indicates the extent to which patterns in the model match those in the observations, and is defined by

$$r = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f_i - \bar{f})(o_i - \bar{o})}{\sigma_f \sigma_o}, \quad (21)$$

where σ_f and σ_o are standard deviations, respectively, from the modelled and observed time series and \bar{f} and \bar{o} their mean values.

Boylan and Russell (2006) give criteria to characterize a model performance against observations based on MNMB and FGE. It gives two types of performance. The “performance goal” is the level of accuracy that is considered to be close to the best a model can be expected to achieve. The “performance criteria” is the level of accuracy that is considered to be acceptable for modelling applications. For example, for particulate matter, for stations having a mean concentration superior to $2.25 \mu\text{g m}^{-3}$, the “performance goal” is reached when the MNMB and the FGE are equal to or less than ± 0.3 and 0.5 , respectively. These recommendations depend on the mean concentration of an observation point (see Table 1 in Boylan and Russell, 2006). In particular, less polluted stations might have large errors for MNMB and FGE but still be satisfactory.

4 Results and evaluation of the global simulations

This section presents results at the global scale. Firstly, we show and discuss the global concentrations before comparing results with measurements.

4.1 Global concentrations

Figure 3 represents the annual emission of the SIA precursors: sulfur dioxide, nitrous oxides and ammonia. The zones with the highest emissions are mostly in the Northern Hemisphere located in the eastern part of Asia, North America and Europe. Ammonia emissions are larger in Europe and eastern Asia than in North America. Ammonia and nitrous oxides also have high emissions in South America and Africa, albeit to a lesser extent.

Figure 4 shows annual mean surface concentrations of the secondary inorganic compounds: sulfate, nitrate, ammonium and the sum of all these components. These fields are consistent with the emissions. High concentration zones correspond to zones of high emissions of precursors, that is, Europe, eastern Asia and North America. However, North American concentrations are slightly lower than the other areas of high concentrations. This might be due to the emissions of ammonia which are lower, being then less able to form aerosol with sulfate and nitrate. These mean annual secondary inorganic aerosol concentrations from MOCAGE are globally consistent in terms of geographical distribution and concentration values with Hauglustaine et al. (2014) model fields representative for 2000.

Figure 5 represents the comparison of HNO_3 and NH_3 annual mean concentrations between the RACM and RACM-SIA experiments. In the RACM experiment, ammonia does not chemically react. Dry and wet deposition are the only removal processes in this configuration. Ammonia thus accumulates over time in the model's atmosphere. This is why there are very large differences between RACM and RACM-SIA for NH_3 , leading to important changes also for HNO_3 . In the RACMSIA experiment, ammonia can take part in aerosol production under favourable conditions (thermodynamic and availability of other inorganic compounds). The ammonia field in RACMSIA is more consistent than RACM with the modelling results from Xu and Penner (2012).

For HNO_3 , there is 200 pptv less HNO_3 in the RACMSIA experiment than in the RACM experiment. In the RACM experiment, geographic patterns agree with Xu and Penner (2012), but concentrations are overestimated. In the RACMSIA experiment, part of the nitric acid is transformed into aerosol, and nitric acid concentrations are therefore lower and more consistent with Xu and Penner (2012).

4.2 Comparison to MODIS AOD

Figure 6 presents the 2005 annual modified normalized mean bias against MODIS AOD observations. In Fig. 6, one can

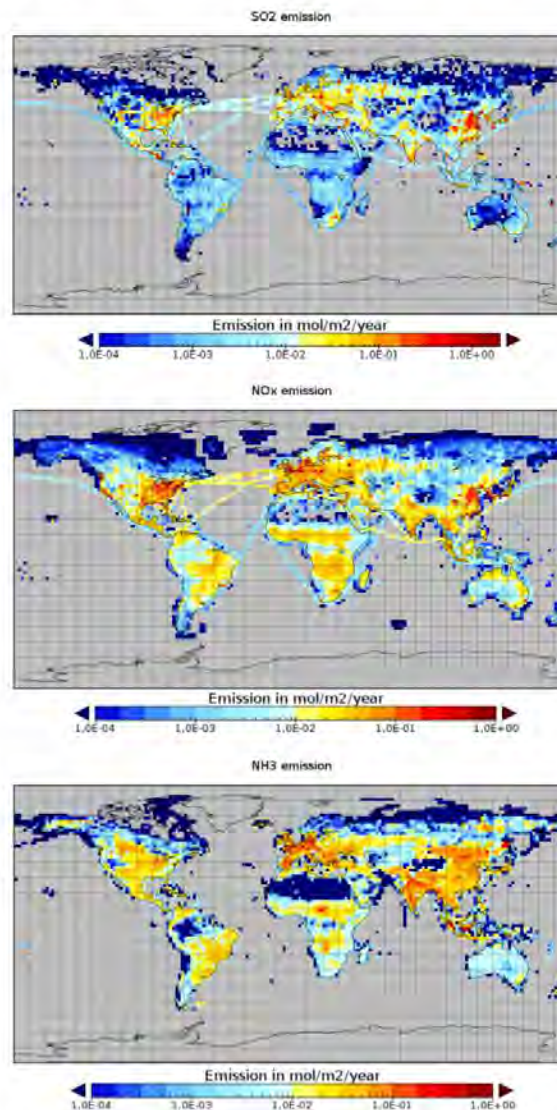


Figure 3. Maps of 2005 annual emissions of sulfur dioxide (SO_2) (top panel), nitrous oxides (NO_x) (middle panel) and ammonia (NH_3) (bottom panel), in $\text{mol m}^{-2} \text{year}^{-1}$ for the MOCAGE simulations (RACM and RACMSIA).

see that the Northern Hemisphere has a negative MNMB globally between -1 and -0.5 in the RACM experiment. In the RACMSIA experiment it is closer to 0 (between -0.5 and 0.5). This shows an improvement of the model AOD at the global scale when including SIA. This is confirmed by the global mean MNMB, which is -0.41 for the RACM experiment and -0.21 for the RACMSIA experiment. Sič et al. (2015) made a similar comparison for primary aerosols only: AOD against MOCAGE simulations. They conclude

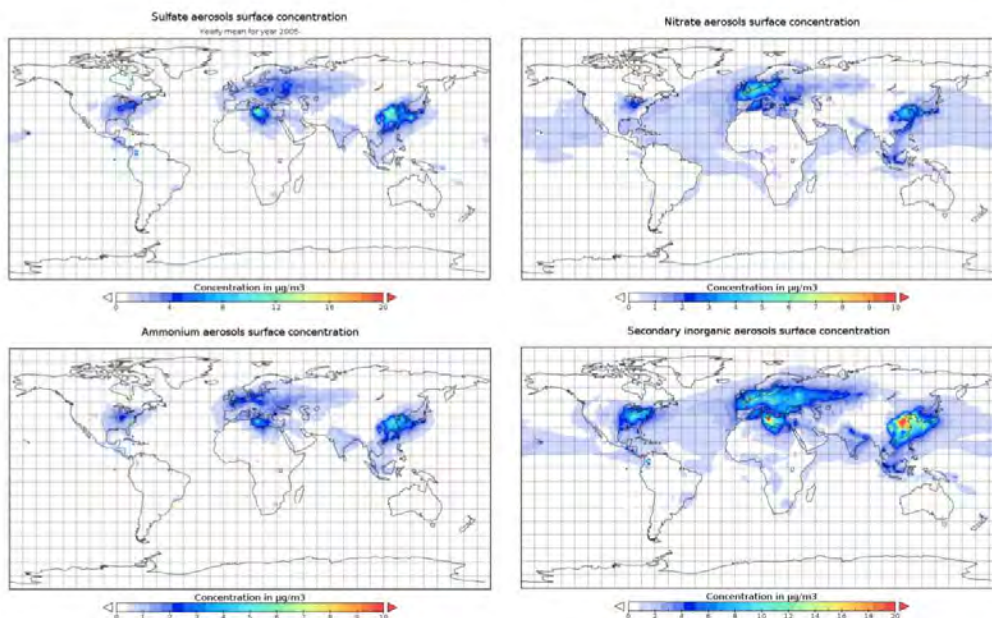


Figure 4. Maps of global annual mean concentrations at the surface, in $\mu\text{g m}^{-3}$, of secondary inorganic aerosol components from the RACMSIA simulation. The top left panel is sulfate, the top right panel nitrate, the bottom left panel ammonium, and the bottom right panel is the sum of the three components.

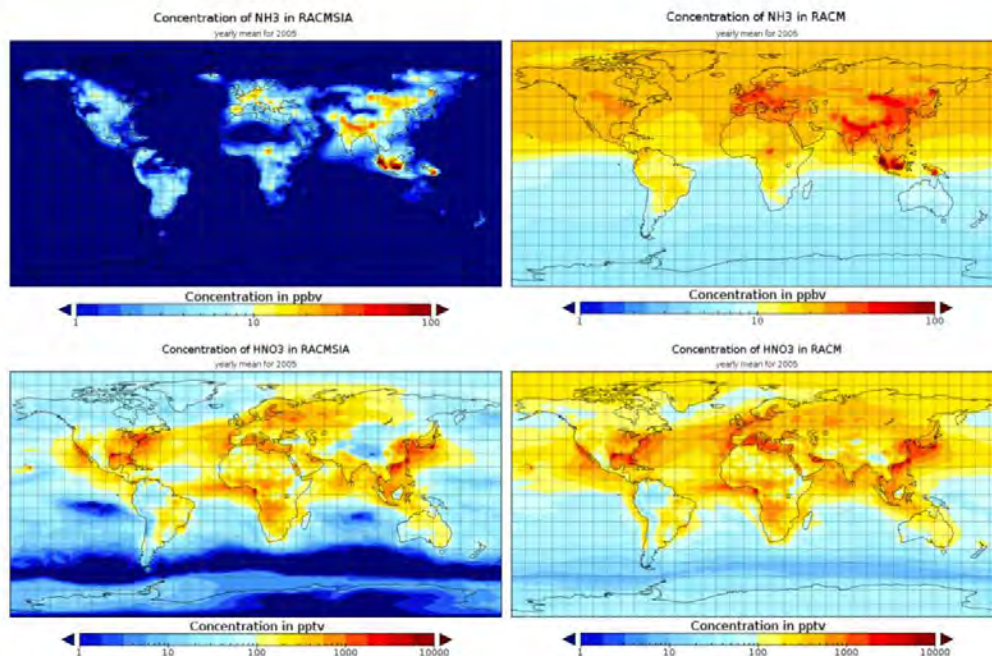


Figure 5. Maps of global annual mean concentrations of NH_3 in ppbv (top panels) and HNO_3 in pptv (bottom panels) for both simulations: RACMSIA (left side) and RACM (right side).

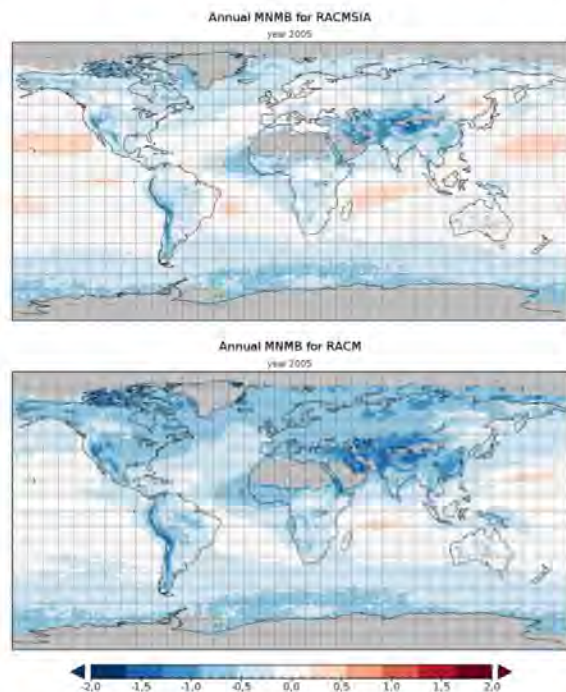


Figure 6. Maps of the annual modified normalized mean bias (MNMB) of aerosol optical depth against MODIS observations. The upper panel shows the RACM experiment, while the lower panel shows the RACMSIA experiment with secondary inorganic aerosols.

their study by stating that one reason for MOCAGE negative bias in AOD might be due to the lack of secondary aerosols in their model version. Here we show that adding secondary inorganic aerosols improves MOCAGE results. The global modified normalized mean bias generally remains negative. A negative bias is expected over Asia, western Europe, the eastern US and central Africa since the secondary organic aerosols are still missing in the model and are expected to be important in these areas (Tsigaridis and Kanakidou, 2003; Heald et al., 2008). The AOD bias over central Asia is likely not only due to the lack of SOA, but also to an underestimation of the dust emissions in this region. MOCAGE includes desert dust emissions over eastern Asia, but the large uncertainties of the wind fields over this region due to complex orography produce large uncertainties in desert dust emissions. Over the ocean, there are no DMS emissions in the model, and thus we expect AOD underestimation instead of overestimation. The positive bias over the ocean is likely due to the sea salt aerosols. The function used to calculate the sea salt emissions follows an exponential curve for big particles. These big particles remain in the atmosphere for a very short time and very close to the surface, but are often emitted in the model. The model AOD overestimation can be linked to

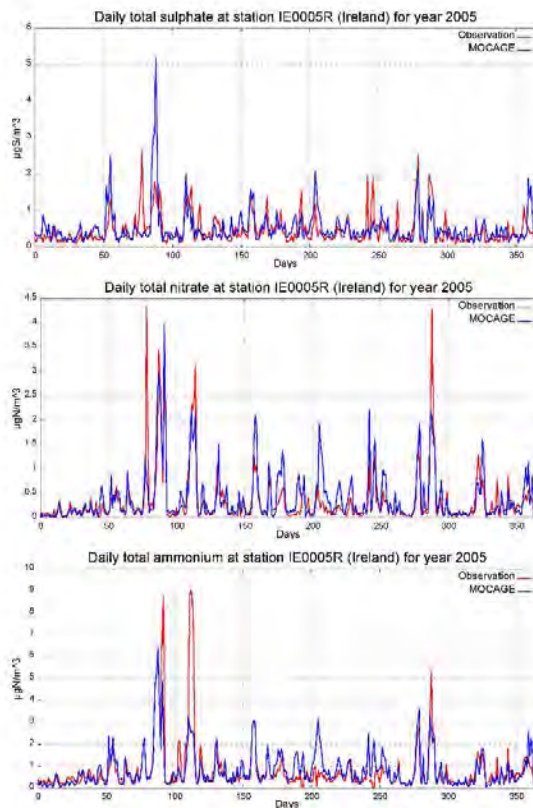


Figure 7. Time series of daily values (in $\mu\text{g m}^{-3}$) of sulfate (top panel), nitrate (middle panel) and ammonium (bottom panel) at an Irish station (52.87° N , 6.92° W) against the RACMSIA simulation for the year 2005.

an uncertainty in the exponential emission function that possibly gives too many big particles. Also, the AOD measurements may not capture the transient presence of big particles in the very low levels.

When comparing Fig. 6 with Fig. 4, one can notice that areas where AODs are increased correspond to areas where secondary inorganic aerosol concentrations are the most important, i.e. in Europe, Asia and the eastern part of North America. Near the coasts, where the influence from land is stronger, the bias is negative in the RACM experiment and is closer to zero by taking into account secondary inorganic aerosols (RACMSIAs). In the Guinea Gulf, the improvement is noteworthy but the MNMB is still negative. This could be due to insufficient biomass-burning aerosol emissions, especially through secondary organic aerosol formation, or due to too low desert dust aerosol emissions. The large negative biases in both simulations on the western coasts of South and North America can be linked to dust emissions missing over these regions in MOCAGE, when comparing them to the AEROCOM intercomparison project results (<http://aerocom.met.no/>).

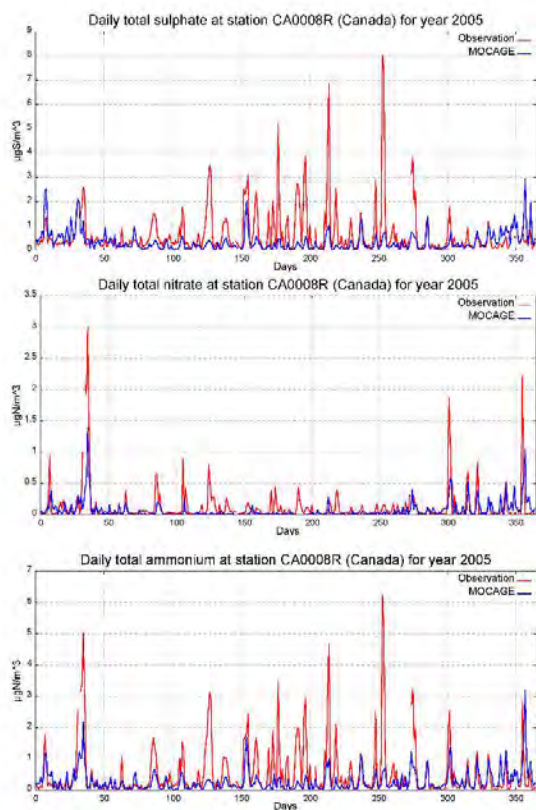


Figure 8. Time series of daily values (in $\mu\text{g m}^{-3}$) of sulfate (top panel), nitrate (middle panel) and ammonium (bottom panel) at a Canadian station (47.03° N , -84.38° W) against the RACMSIA simulation for the year 2005.

4.3 Atmospheric chemical composition against observations from the HTAP database

In this section, we use the daily observations as one time series to calculate the statistics. This allows us to give the same weight to every observation instead of every measuring station because measuring stations do not always provide the full set of observations for the whole year.

Modelled fields are interpolated to the observation location. We take the concentration at the surface, knowing that the altitude difference between the model and the actual station altitude can lead to significant differences. This is why stations with an altitude difference higher than 1000 m with the model orography have been suppressed for the statistics. After this screening, there are 98 stations left on daily observations (104 before screening). For weekly observations, there are 214 stations left (225 before screening).

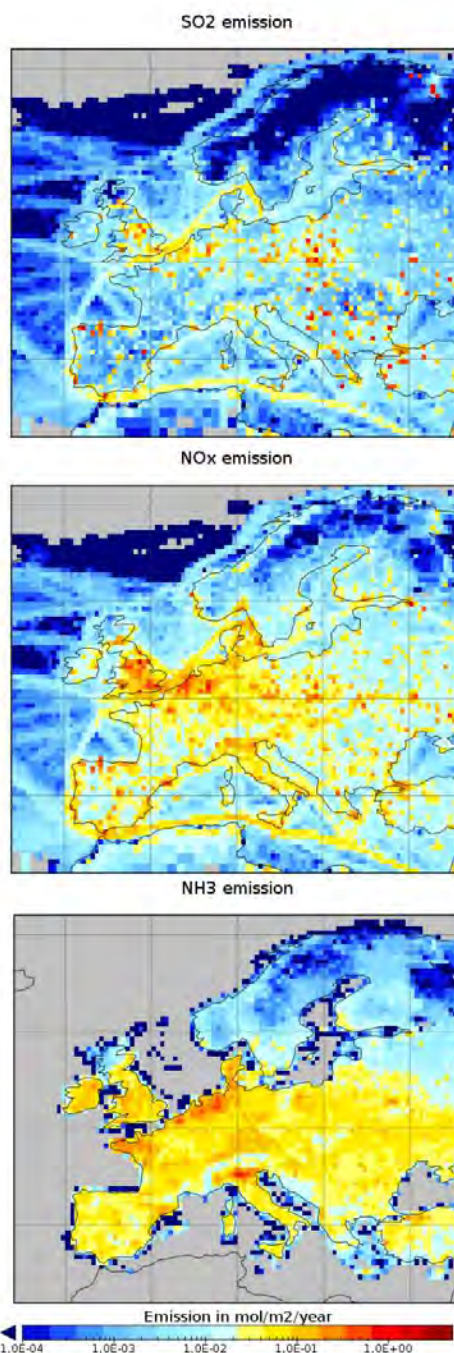


Figure 9. Maps of annual emissions for sulfur dioxide (top panel), nitrous oxides (middle panel) and ammonia (bottom panel) in $\text{mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ for the MOCAGE simulations (RACM and RACMSIA).

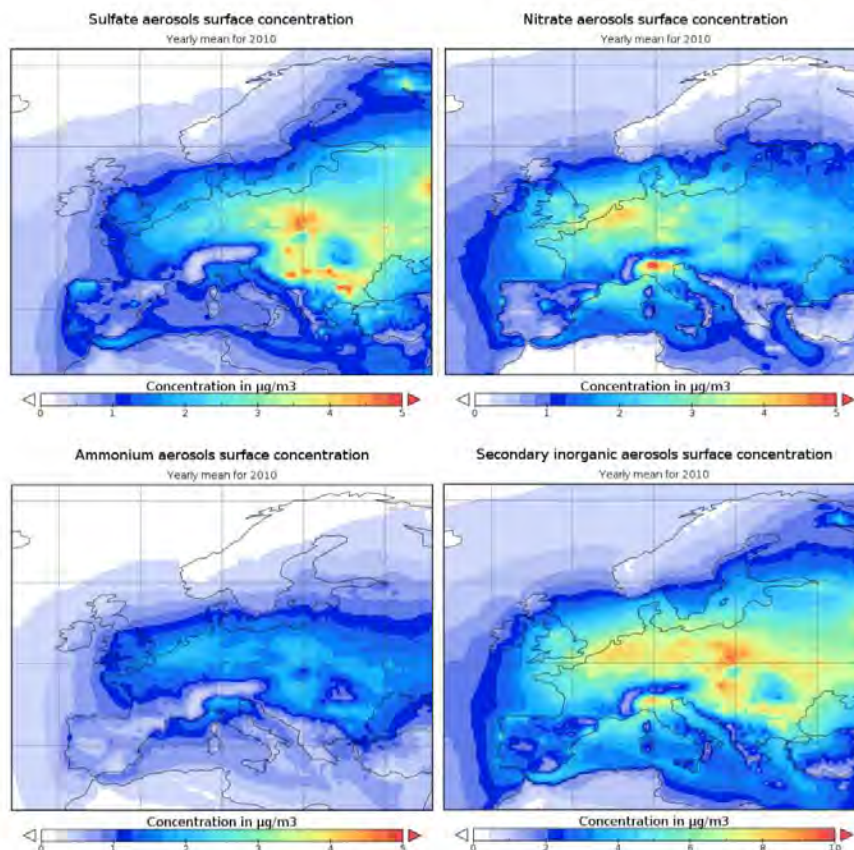


Figure 10. Maps of regional annual mean concentrations, in $\mu\text{g m}^{-3}$, of secondary inorganic aerosol components over a regional domain for the year 2010 for the RACMSIA simulation. The top left panel represents sulfate concentration, the top right nitrate, the bottom left ammonium, and the bottom right represents the sum of these three SIA components.

Table 6. Secondary inorganic aerosol compound statistics of RACMSIA simulation daily HTAP observations.

Compound	Number of stations	Number of observations	MNMB	FGE	Correlation
Sulfate total	94	30 754	0.05	0.94	0.33
Sulfate corrected	21	7098	-0.12	0.73	0.70
Nitrate	61	19 410	-0.13	0.94	0.53
Ammonium	51	15 765	0.19	0.74	0.69

4.3.1 Daily observations

Table 6 presents the statistical results against daily observations for the main components of the secondary inorganic aerosols: sulfate, nitrate and ammonium. As presented in Fig. 1, this type of observation is mainly located in Europe and Canada. Sulfate measurements are divided into two parts, sulfate total and sulfate corrected. The sulfate corrected corresponds to non sea salt sulfate (nss). The use of non sea

salt sulfate is better for our comparison because we do not take into account the emission of sulfates as a part of sea salt aerosols. But to have the largest number of stations, we use both measures. In order to improve the comparison, we suppose that 7.68% of the mass of sea salt aerosols is composed of sulfates. This value corresponds to the proportion of sulfate in the sea water (Seinfeld and Pandis, 1998). For all the comparisons, the sulfate total measurements are then com-

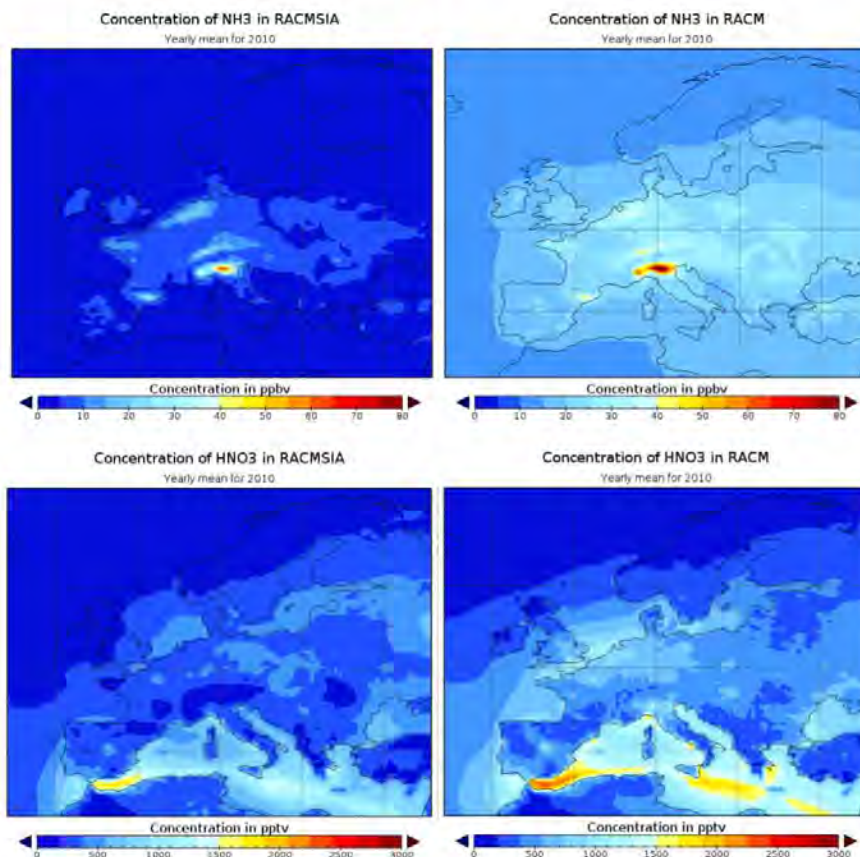


Figure 11. Maps of regional annual mean concentrations of NH₃ in ppbv (top panels) and HNO₃ in pptv (bottom panels) for both simulations: RACMSIA (left side) and RACM (right side).

pared to the sulfate field of the model to which we added a fraction of the sea salt aerosol field.

Sulfate totals are well simulated, with a MNMB of 0.05. With a correlation of 0.33, and a FGE of 0.94, the model performs fairly. Observations corrected for sea salt sulfate compare better with the model, with a correlation of 0.70. The model slightly underestimates sulfate, with a MNMB of -0.12. Ammonium is slightly overestimated, with a MNMB of 0.19, and with a good correlation of 0.69. Nitrate is also well modelled with a low MNMB of 0.13, a fairly good correlation (0.53), but with a relatively high FGE (0.94).

The model is able to simulate the time series well at a given point. As an example, Fig. 7 shows the time series of corrected sulfate, nitrate and ammonium daily observations against MOCAGE values at an Irish measuring station. We choose this rural station because it is not under direct urban activity and it samples chemical export from North America. Therefore it measures background concentrations that can be compared to the model coarse resolution, and these concentrations are not very low and have variations because

Table 7. Statistics of daily observations at the same Irish station as in Fig. 7 against RACMSIA simulation. The parameter sulfate corresponds to corrected sulfate.

Compound	MNMB	FGE	Correlation
Sulfate	-0.19	0.53	0.65
Nitrate	0.17	0.54	0.77
Ammonium	0.02	0.46	0.71

of the North American export. The model performs well on the three components by capturing the daily variations and their values. Statistics over this station are given in Table 7. MOCAGE is able to represent well the SIA components with low MNMB and FGE and good correlations. Results for another station in Canada are presented in Table 8, while the time series of sulfate, nitrate and ammonium daily observations against MOCAGE values are presented in Fig. 8. Observations of total sulfate are presented here, using the correc-

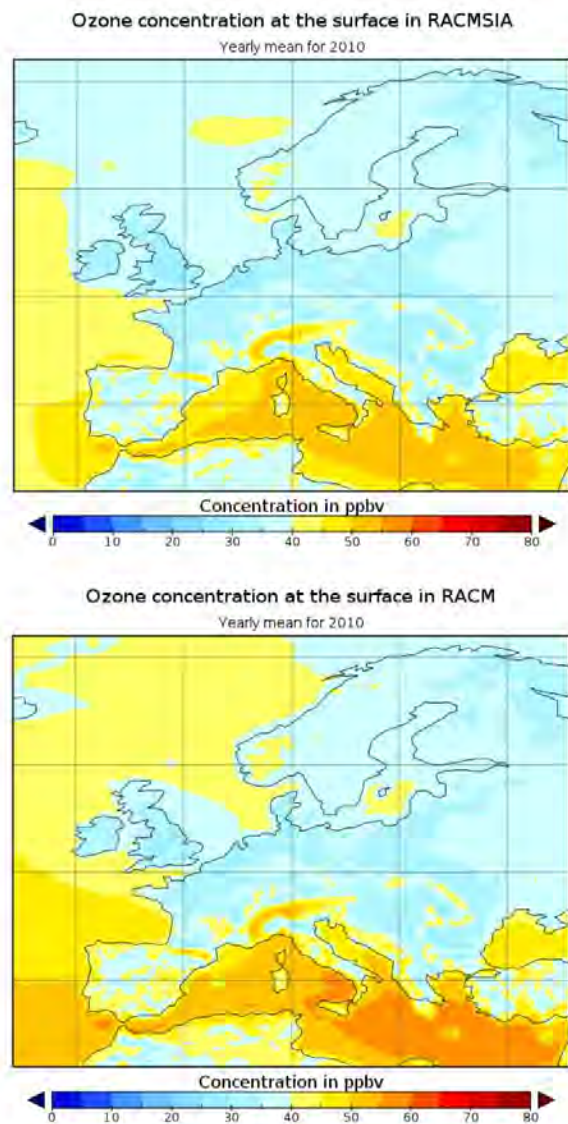


Figure 12. Maps of regional annual mean ozone concentrations for the year 2010 in ppbv. The top panel represents the RACMSIA simulation and the bottom panel the RACM simulation.

tion to account for the sea salt origin sulfate. The RACMSIA simulation for this station has lower performances than for the Irish station. This can be explained for different reasons. Firstly one can note that Fig. 8 shows the model is able to reproduce the different pollution episodes. The concentrations of secondary inorganic aerosols are nevertheless underestimated, except during wintertime. The mean flux in winter and in summer comes from the western part of Canada and from the central United States of America, respectively. As

Table 8. Statistics of daily observation at the Canadian station (CA0008R) located east of Lake Superiors against the RACMSIA simulation. The parameter sulfate corresponds to total sulfate and the modelled field takes into account a part of sulfate in sea salt.

Compound	MNMB	FGE	Correlation
Sulfate	-0.41	0.85	0.50
Nitrate	-0.60	1.24	0.16
Ammonium	-0.29	0.86	0.56

presented in Fig. 3, emissions are at a maximum in the eastern part of the United States. In summer there is more pollution importation at the measuring station considered here. This importation can be underestimated due to the resolution of the model, which is about 200 km in this region, implying a mixing of the emissions in the model grid box on one hand and a diffusion of the pollution plume on the other.

We also checked the behaviour of the model against the diagnostic proposed by Boylan and Russell (2006), i.e. “performance goal” and “performance criteria”. As expected, sulfate corrected, all of the 21 stations are well modelled according to both criteria. Sulfate totals are not as well represented by the model: out of 94 stations, 5 do not comply with the “performance criteria” and 14 do not respect the “performance goal”. For nitrate, only 2 stations do not comply with both diagnostics over a set of 61 stations. There are 51 stations measuring ammonium concentrations, and only 6 stations do not fit the “performance goal”, while all do for the “performance criteria”. The Boylan and Russell (2006) perspective confirms the good performance of the model for secondary inorganic aerosol compounds.

Table 9 presents the statistics for gaseous precursors of SIA for both the RACM and RACMSIA experiments. Sulfur dioxide is not really affected by the SIA because there are no direct reactions newly integrated into the model. Oxidation of sulfur dioxide into sulfate was already taken into account in the RACM simulation (see Sect. 2.2.1). But the scores for ammonia are significantly improved. The correlation rises from 0.18 to 0.33, the fractional gross error drops from 1.84 to 1.27, and the modified mean bias from 1.84 to 0.79. The nitrogen dioxide statistics are slightly better with the fractional gross error which decreases from 0.83 to 0.77 with SIA formation. Nitric acid seems better simulated with SIA formation looking at the MNMB, but the fractional gross error and the correlation are worse in the RACMSIA simulation including secondary inorganic aerosols. Depending on atmospheric conditions, SIA formation can be either a sink or a source of nitric acid. Also, nitric acid undergoes many other processes that drive its concentration. Therefore, simulating nitric acid variations with time and space is challenging and is not only related to the ability of the model to produce realistic SIA. This is why it is difficult to interpret nitric acid performances.

Table 11. Secondary inorganic aerosol compound statistics of the RACMSIA simulation against weekly HTAP observations; separation between North America (N. A.) and Asia.

Compound	Stations		MNMB		FGE		Correlation	
	N. A.	Asia	N. A.	Asia	N. A.	Asia	N. A.	Asia
Sulfate total	161	28	-0.03	-0.05	0.67	0.68	0.65	0.64
Nitrate	161	28	0.05	0.30	0.99	1.16	0.41	0.13
Ammonium	14	28	0.27	0.35	0.60	0.96	0.19	0.41

Table 12. Secondary inorganic aerosol statistics of RACMSIA simulation against daily EMEP observations.

Compound	Number of stations	Number of observations	MNMB	FGE	Correlation
Sulfate total	66	19 861	-0.16	0.67	0.57
Sulfate corrected	34	9705	-0.33	0.73	0.68
Nitrate	49	13 360	-0.08	0.87	0.53
Ammonium	40	10 406	0.18	0.69	0.71

5 Results and evaluation of the regional simulation

The first set of simulations showed that the model was able to simulate correctly SIA on the global scale. The next step is to check the behaviour of the model over a regional domain, Europe, with a better resolution and different emission inventories.

This section presents results on the second set of simulations over the year 2010 including two nested domains: the global one (at $2^\circ \text{lon} \times 2^\circ \text{lat}$) and a regional one (at $0.5^\circ \text{lon} \times 0.5^\circ \text{lat}$). As we have already looked at model results on a global scale (see Sect. 4), the focus in this section is put on the regional European domain. Firstly, we analyse the results before comparing them with measurements from the EMEP database for secondary inorganic aerosol components. Then we make a comparison to AIRBASE measurements from an air quality point of view.

5.1 European concentration fields

Figure 9 presents SIA precursor emissions (SO_2 , NO_x and NH_3) for the year 2010 in the regional domain. SO_2 emissions are at a maximum in an area covering the Benelux, England and central Europe. NO_x emissions are significant almost everywhere in western Europe, but with a maximum emission in Benelux and England. NH_3 is emitted everywhere except in Scandinavia, with maxima in Brittany (France), Benelux and the Po Valley (Italy).

Figure 10 presents the annual mean surface concentration for the year 2010 over the regional domain. SIAs are present almost everywhere, especially over the continent, with very high concentrations in the Po Valley, Benelux and central Europe.

Sulfate aerosols are mainly present in central Europe. This is due to the high emission zone of SO_2 in this region. These

results are consistent with Schaap et al. (2004), who simulated the year 1995. Schaap et al. (2004) also found high sulfate concentrations over Benelux and England. There are no high sulfate concentrations over these locations in our simulation. These differences are due to the emission reduction programme. Indeed, western Europe has strongly decreased its SO_2 emissions since 1995.

Nitrate aerosols are mainly present in Benelux and the Po Valley. Benelux has high nitrate concentrations due to high NO_x emissions in this area, while the Po Valley does not have such high NO_x emissions, but a climate and a topography which favour pollution events.

Ammonium aerosols are less important in terms of mass concentration and are more smoothly distributed over the domain. Ammonium is present where either sulfate or nitrate is present, because the main SIA components are ammonium sulfates and ammonium nitrates.

Figure 11 presents the comparison of HNO_3 and NH_3 annual mean concentrations between the RACM and RACMSIA experiments. Similarly to the global simulation, HNO_3 and NH_3 concentrations are lowered in the RACMSIA experiment compared to the RACM experiment. Compared to Schaap et al. (2004), NH_3 concentrations are too high in the RACM experiment, while having closer values in the RACMSIA experiment. Patterns are also similar except for the Po Valley where both MOCAGE simulations show very high concentrations of ammonia. Regarding HNO_3 , patterns are the same for both experiments.

5.2 Atmospheric chemical composition over a regional domain against EMEP observations

For this part, the observations are used in the same way as for the global scale. However, here we only use daily observations because there are very few weekly observations

Table 11. Secondary inorganic aerosol compound statistics of the RACMSIA simulation against weekly HTAP observations; separation between North America (N. A.) and Asia.

Compound	Stations		MNMB		FGE		Correlation	
	N. A.	Asia	N. A.	Asia	N. A.	Asia	N. A.	Asia
Sulfate total	161	28	-0.03	-0.05	0.67	0.68	0.65	0.64
Nitrate	161	28	0.05	0.30	0.99	1.16	0.41	0.13
Ammonium	14	28	0.27	0.35	0.60	0.96	0.19	0.41

Table 12. Secondary inorganic aerosol statistics of RACMSIA simulation against daily EMEP observations.

Compound	Number of stations	Number of observations	MNMB	FGE	Correlation
Sulfate total	66	19 861	-0.16	0.67	0.57
Sulfate corrected	34	9705	-0.33	0.73	0.68
Nitrate	49	13 360	-0.08	0.87	0.53
Ammonium	40	10 406	0.18	0.69	0.71

5 Results and evaluation of the regional simulation

The first set of simulations showed that the model was able to simulate correctly SIA on the global scale. The next step is to check the behaviour of the model over a regional domain, Europe, with a better resolution and different emission inventories.

This section presents results on the second set of simulations over the year 2010 including two nested domains: the global one (at $2^\circ \text{lon} \times 2^\circ \text{lat}$) and a regional one (at $0.5^\circ \text{lon} \times 0.5^\circ \text{lat}$). As we have already looked at model results on a global scale (see Sect. 4), the focus in this section is put on the regional European domain. Firstly, we analyse the results before comparing them with measurements from the EMEP database for secondary inorganic aerosol components. Then we make a comparison to AIRBASE measurements from an air quality point of view.

5.1 European concentration fields

Figure 9 presents SIA precursor emissions (SO_2 , NO_x and NH_3) for the year 2010 in the regional domain. SO_2 emissions are at a maximum in an area covering the Benelux, England and central Europe. NO_x emissions are significant almost everywhere in western Europe, but with a maximum emission in Benelux and England. NH_3 is emitted everywhere except in Scandinavia, with maxima in Brittany (France), Benelux and the Po Valley (Italy).

Figure 10 presents the annual mean surface concentration for the year 2010 over the regional domain. SIAs are present almost everywhere, especially over the continent, with very high concentrations in the Po Valley, Benelux and central Europe.

Sulfate aerosols are mainly present in central Europe. This is due to the high emission zone of SO_2 in this region. These

results are consistent with Schaap et al. (2004), who simulated the year 1995. Schaap et al. (2004) also found high sulfate concentrations over Benelux and England. There are no high sulfate concentrations over these locations in our simulation. These differences are due to the emission reduction programme. Indeed, western Europe has strongly decreased its SO_2 emissions since 1995.

Nitrate aerosols are mainly present in Benelux and the Po Valley. Benelux has high nitrate concentrations due to high NO_x emissions in this area, while the Po Valley does not have such high NO_x emissions, but a climate and a topography which favour pollution events.

Ammonium aerosols are less important in terms of mass concentration and are more smoothly distributed over the domain. Ammonium is present where either sulfate or nitrate is present, because the main SIA components are ammonium sulfates and ammonium nitrates.

Figure 11 presents the comparison of HNO_3 and NH_3 annual mean concentrations between the RACM and RACMSIA experiments. Similarly to the global simulation, HNO_3 and NH_3 concentrations are lowered in the RACMSIA experiment compared to the RACM experiment. Compared to Schaap et al. (2004), NH_3 concentrations are too high in the RACM experiment, while having closer values in the RACMSIA experiment. Patterns are also similar except for the Po Valley where both MOCAGE simulations show very high concentrations of ammonia. Regarding HNO_3 , patterns are the same for both experiments.

5.2 Atmospheric chemical composition over a regional domain against EMEP observations

For this part, the observations are used in the same way as for the global scale. However, here we only use daily observations because there are very few weekly observations

Table 13. Gaseous compound statistics of simulation results against daily EMEP observations. Comparison between a simulation with SIA (RACMSIA) and without SIA formation (RACM).

Compound	Number of stations	Number of observations	MNMB		FGE		Correlation	
			RACM	RACMSIA	RACM	RACMSIA	RACM	RACMSIA
Sulfur dioxide	47	14 861	0.97	0.98	1.15	1.15	0.60	0.60
Nitrogen dioxide	44	14 809	0.18	0.10	0.74	0.69	0.57	0.59
Nitric acid	12	3290	0.55	-0.15	0.99	1.08	0.36	0.26
Ammonia	40	5324	1.61	0.46	1.62	1.18	-0.01	0.24

Table 14. Air quality regulated pollutant statistics of simulations against hourly AIRBASE observations. Comparison between a simulation with SIA (RACMSIA) and without SIA formation (RACM).

Compound	Number of stations	MNMB		FGE		Correlation	
		RACM	RACMSIA	RACM	RACMSIA	RACM	RACMSIA
PM _{2.5}	1082	-0.58	-0.14	0.77	0.56	0.47	0.58
PM ₁₀	1082	-0.89	-0.45	0.97	0.66	0.39	0.50
O ₃	1168	0.31	0.27	0.42	0.41	0.63	0.60
NO ₂	610	-0.10	-0.13	0.66	0.65	0.54	0.53

Table 15. Comparison of MNMB statistics between MOCAGE simulations (RACM and RACMSIA) and AIRBASE data over Europe for PM_{2.5} according to different seasons.

PM _{2.5} MNMB	RACM	RACMSIA	Δ
Year	-0.58	-0.14	+0.44
MAM	-0.55	-0.03	+0.52
JJA	-0.62	-0.27	+0.35
SON	-0.44	-0.07	+0.37

(between three and five stations, depending on the parameter observed).

Table 12 presents the statistical results for the main components of the secondary inorganic aerosols: sulfate, nitrate and ammonium. Sulfates, both total and corrected, are underestimated with an MNMB of -0.16 and -0.35, respectively, and a FGE of 0.67 and 0.73. Correlation is slightly better (0.68) for corrected sulfate than for total sulfate (0.57). Ammonium is only slightly overestimated, with an MNMB of 0.18, and is well modelled with a correlation of 0.71.

Table 13 presents the statistics for the gaseous precursors of SIA. The model has a similar behaviour as on the global scale against the daily observations from the HTAP database. In both simulations, the species with the best performances is NO₂, while the one with the worse scores is NH₃. The use of SIA mainly affects NH₃ with a very significant improvement of all statistical indicators. The differences between the model results and the observations can partly be explained by uncertainties in the emission inventories used. In Kue- nen et al. (2014), they report uncertainties in ammonia emis-

sion of about 50 %. For NO_x, uncertainties are lower but still about 30 %. SO₂ only has about 10 % uncertainty. These uncertainties in emission might explain differences for species ammonia, ammonium and for nitrogen dioxide. For sulfur compounds, there is an underestimation of sulfate aerosols and a strong overestimation of SO₂, which can not be explained only by the emission uncertainties. The oxidation process transforming SO₂ into sulfuric acid depends on several variables (gaseous concentrations, liquid water content, temperature, etc). It is therefore more difficult to represent it correctly, since all these variables also have some associated uncertainties.

5.3 Air quality indicators

In order to complete the validation, we check the change in air quality pollutants due to the introduction of secondary inorganic aerosols. These indicators are surface concentrations of O₃ and NO_x (NO and NO₂) for gaseous species and PM₁₀ and PM_{2.5} for aerosols.

We also examine the impact of the seasonal basis, which is based on the statistics from three seasons: spring (March, April and May), summer (June, July and August) and autumn (September, October and November). Winter is not analysed here because winter months (December, January and February) are not simulated as a continuous series.

5.3.1 Particulate matter simulation: PM_{2.5} and PM₁₀

Table 14 presents statistics for PM_{2.5} over Europe for the year 2010 based on AIRBASE hourly observations. One can see that PM_{2.5} is better represented in the RACMSIA ver-

sion. Indeed, MNMB increases from -0.58 in RACM to -0.14 in RACMSIA and the FGE decreases from 0.77 in RACM to 0.56 in RACMSIA. MOCAGE still underestimates $PM_{2.5}$, but the error is smaller with the new version of the model with SIA. The correlation also rises from 0.47 to 0.58 . Secondary organic aerosols are still missing in the model and likely explain the $PM_{2.5}$ negative bias. Table 14 also presents the statistics for PM_{10} over Europe for the year 2010 based on AIRBASE hourly observations. The conclusions for PM_{10} are similar to those of $PM_{2.5}$ but with slightly poorer statistics.

Table 15 presents the variation of $PM_{2.5}$ MNMB according to the season. The Δ represents the improvement of the RACMSIA experiment compared to the RACM experiment. Since the MNMBs are all negative, a positive value of Δ means that adding secondary inorganic aerosols has a positive effect on the simulation.

Over the whole year, the MNMB is improved by 0.44 . By looking at the behaviour in the different seasons, one can see that in spring (MAM) the improvement of $PM_{2.5}$ forecasts is larger than for the other seasons (0.52). When taking a look at the PM_{10} seasonal variability, the conclusion is the same. This behaviour is due to the fact that spring, especially March and April, is the most favourable period for secondary inorganic aerosol formation in Europe. In summer, the MNMB is improved by 0.35 in the RACMSIA simulation, which is very significant. But the normalized bias in the RACMSIA experiment is higher than for the other seasons. This is due to the fact that summer is a season favourable to secondary organic aerosol, still lacking in our model, especially with a biogenic origin. Indeed, biogenic volatile organic compounds such as isoprene, for example, have higher emissions in summer, which leads to higher biogenic secondary organic aerosols in summer.

5.3.2 Feedback on the gaseous chemistry

Figure 12 represents the annual mean concentrations of surface ozone for the RACM and the RACMSIA experiments. One can see a significant decrease in surface ozone, especially over oceans, between 5 and 10 ppbv. On land, concentrations are nearly the same. By being absorbed into the aerosol phase, nitric acid is not available for forming NO_x again, and then the ozone equilibrium is displaced. The effect is less important over the land because of the proximity of NO_x sources which drive its concentrations.

Table 14 presents the statistics for ozone against hourly observations from the AIRBASE database. The statistics are very similar between the two experiments; only the MNMB is slightly better for the RACMSIA experiment. It is linked to the ozone maps showing a decrease over the ocean, while the field is similar over land. Although the ozone maps show a decrease over the ocean, the field is similar over land where the AIRBASE stations are located.

Table 14 presents the statistics for nitrogen dioxide against hourly observations from the AIRBASE database. All statistical indicators are close in both experiments (RACM and RACMSIA), indicating that the NO_2 equilibrium in MOCAGE is not affected by the introduction of SIA in the model. The comparison between Tables 13 and 14 shows that the MOCAGE simulations have similar performances against EMEP and AIRBASE. For these statistics we use 44 EMEP stations and 610 AIRBASE stations. This shows that the MOCAGE model with or without SIA provides robust NO_2 fields at the surface even when compared to a large number of data.

6 Conclusions

In this study we developed a secondary inorganic aerosol module in the MOCAGE CTM. These developments were made with the objectives of having a simple and computationally efficient module able to give good results while being able to be used in an operational framework and of being valid at different scales. We showed that the model is able to represent secondary inorganic aerosols on both the global scale and the European regional scale. The different constituents of the secondary inorganic aerosols sulfate, nitrate and ammonium simulated by the model fit well against the different observational data sets used. These databases and the AIRBASE database were also used to assess gaseous species concentrations. Comparisons show a neutral impact of SIA on SO_2 and NO_2 , a mixed impact on HNO_3 (with a much better MNMB but slightly worse FGE and correlation) and a large improvement of NH_3 . Simulations with SIA do not show a significant improvement in statistical scores for ozone. Nevertheless, there is an impact on ozone fields at the surface over the sea that is significant but very little change over land as reflected by the scores. The comparison with satellite AODs shows that the global aerosol budget is significantly better when SIA are used in the model. Finally, the model is able to perform generally very well at reproducing daily variations of SIA, as illustrated by the comparison between MOCAGE and observations at a station in Ireland.

By comparing the MOCAGE model results to the AIRBASE data set over Europe in terms of particulate matter concentration, we also showed that the model performs better with the introduction of secondary inorganic aerosols. Especially in spring (March, April, May), the MNMB of the $PM_{2.5}$ is improved by 0.52 , rising from -0.55 to -0.03 . Over the full year of simulation, there is still a negative bias in $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentrations, which can be due to the lack of secondary organic aerosols in the model. The implementation of secondary organic aerosols in MOCAGE is the next major development foreseen to fully complete the aerosol scheme.

Model simulations with SIA show that SO_2 is significantly overestimated and that the sulfates are underestimated. For

instance, at the regional scale, the SO₂ MNMB is 1.15 and the sulfates' MNMB is -0.36. This indicates that the model is not able to fully convert SO₂ into sulfate. This can be related to several sources of uncertainty within the conversion process such as temperature, liquid water content and its pH and gaseous concentrations of precursors that are partly linked to their emissions (Kuenen et al., 2014). Some work will be done in the future to identify the main sources of uncertainties in order to improve the representation of the SO₂ oxidation process into sulfuric acid. Concerning ammonia and ammonium, they both have a positive bias that can at least be partly explained by the large uncertainties in ammonia emissions of about 50% (Kuenen et al., 2014).

In the implementation, we made choices for representing phenomena favouring computational efficiency over a very detailed representation while keeping a good accuracy. There are weaknesses in this SIA module which could be improved. Firstly, all the microphysical processes have been treated implicitly in a very simple way. A next step would be to include them using physical parameterizations, in particular, nucleation, condensation and coagulation, which are very important for the time evolution of the aerosol sizes. Another aspect to work on is the thermodynamic equilibrium hypothesis which leads to uncertainties. To improve this, it is necessary to account for the kinetics of the transfer between the gas phase and the aerosol phase, especially for big particles (Wexler and Seinfeld, 1990; Capaldo et al., 2000). A third improvement would be to take into account the formation of secondary organic aerosols in order to have the complete range of atmospheric particles and be able to represent properly the different interactions and impact of aerosols. One of the final goals is to integrate this module for operational forecasts into the Prev'Air and COPERNICUS programs. The MOCAGE model will also be used to make research studies including long run simulations, for instance, for the CCMi programme (Chemistry–Climate Model initiative) and the analysis of the aerosol budget in the Mediterranean area.

Code availability

This paper is based on source code that is presently incorporated in the MOCAGE model. The MOCAGE source code is the property of Météo-France and CERFACS, and it is based on libraries that belong to some other holders. The MOCAGE model is not open source and routines from MOCAGE cannot be freely distributed. Therefore, we cannot provide the code openly to the GMD website.

Acknowledgements. We would like to thank Athanasios Nenes for providing us with the ISORROPIA II source code (<http://www.isorropia.eas.gatech.edu/>). This work has been possible thanks to the AIRBASE, EMEP and HTAP databases and the EBAS database infrastructure. We also acknowledge the MODIS mission team and scientists for the production of the data used in

this study.

Edited by: A. Colette

References

- Adams, P. J., Seinfeld, J. H., and Koch, D. M.: Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 13791–13823, 1999.
- Barré, J., Peuch, V.-H., Lahoz, W., Attié, J.-L., Josse, B., Piacentini, A., Eremanenko, M., Dufour, G., Nedelec, P., von Clarmann, T., and El Amraoui, L.: Combined data assimilation of ozone tropospheric columns and stratospheric profiles in a high-resolution CTM, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 140, 966–981, 2013.
- Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O., and Schnaiter, M.: Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany, *Atmos. Environ.*, 42, 989–998, 2008.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E.: A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 127, 869–886, 2001.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Lioussé, C., and Rouil, L.: Aerosol modeling with CHIMERE – preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, 38, 2803–2817, 2004.
- Boucher, O., Pham, M., and Venkataraman, C.: Simulation of the Atmospheric Sulfur Cycle in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model: Model Description, Model Evaluation, and Global and European Budgets, Scientific note from the IPSL Institut Pierre-Simon Laplace 21, 2002.
- Boylan, J. W. and Russell, A. G.: {PM} and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models, *Atmos. Environ.*, 40, 4946–4959, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.09.087, 2006.
- Brost, R. A., Feichter, J., and Heimann, M.: Three-dimensional simulation of Be in a global climate model, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 96, 22423–22445, 1991.
- Capaldo, K. P., Pilinis, C., and Pandis, S. N.: A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models, *Atmos. Environ.*, 34, 3617–3627, 2000.
- Charlson, R. J., and Rodhe, H.: Factors controlling the acidity of natural rainwater, *Nature*, 295, 683–685, 1982.
- Courtier, P., Freydier, C., Geleyn, J., Rabier, F., and Rochas, M.: The ARPEGE Project at Météo-France, ECMWF workshop, European center for Medium-Range Weather Forecast, Reading, England, 1991.
- Dentener, F. J. and Crutzen, P. J.: Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 98, 7149–7163, 1993.
- El Amraoui, L., Attié, J.-L., Semane, N., Claeys, M., Peuch, V.-H., Warner, J., Ricaud, P., Cammas, J.-P., Piacentini, A., Josse, B., Cariolle, D., Massart, S., and Bencherif, H.: Midlatitude stratosphere – troposphere exchange as diagnosed by MLS O₃ and MOPITT CO assimilated fields, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2175–2194, doi:10.5194/acp-10-2175-2010, 2010.
- Fountoukis, C. and Nenes, A.: ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺–

- Ca²⁺–Mg²⁺–NH₄⁺–Na⁺–SO₄²⁻–NO₃⁻–Cl⁻–H₂O aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4639–4659, doi:10.5194/acp-7-4639-2007, 2007.
- Giorgi, F. and Chameides, W. L.: Rainout lifetimes of highly soluble aerosols and gases as inferred from simulations with a general circulation model, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 91, 14367–14376, 1986.
- Gong, S.: A parameterization of sea-salt aerosol source function for sub-and super-micron particles, *Global Biogeochem. Cy.*, 17, 1097, doi:10.1029/2003GB002079, 2003.
- Hauglustaine, D. A., Balkanski, Y., and Schulz, M.: A global model simulation of present and future nitrate aerosols and their direct radiative forcing of climate, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 11031–11063, doi:10.5194/acp-14-11031-2014, 2014.
- Heald, C. L., Henze, D. K., Horowitz, L. W., Feddema, J., Lamarque, J.-F., Guenther, A., Hess, P. G., Vitt, F., Seinfeld, J. H., Goldstein, A. H. and Fung, I.: Predicted change in global secondary organic aerosol concentrations in response to future climate, emissions, and land use change, *J. Geophys. Res.*, 113, D05211, doi:10.1029/2007JD009092, 2008.
- Jaeglé, L., Quinn, P. K., Bates, T. S., Alexander, B., and Lin, J.-T.: Global distribution of sea salt aerosols: new constraints from in situ and remote sensing observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3137–3157, doi:10.5194/acp-11-3137-2011, 2011.
- Joly, M. and Peuch, V.-H.: Objective classification of air quality monitoring sites over Europe, *Atmos. Environ.*, 47, 111–123, 2012.
- Köpke, P., Hess, M., Schult, I., and Shettle, E.: Global Aerosol Data Set, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Germany, 1997.
- Koren, I., Remer, L. A., Kaufman, Y. J., Rudich, Y., and Martins, J. V.: On the twilight zone between clouds and aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L08805, doi:10.1029/2007GL029253, 2007.
- Kuenen, J. J. P., Visschedijk, A. J. H., Jozwicka, M., and Denier van der Gon, H. A. C.: TNO-MACC_II emission inventory; a multi-year (2003–2009) consistent high-resolution European emission inventory for air quality modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10963–10976, doi:10.5194/acp-14-10963-2014, 2014.
- Lacressonnière, G.: Etude par modélisation numérique de la qualité de l'air en Europe dans les climats actuel et futur, PhD thesis, Université Toulouse III – Paul Sabatier, Centre National de Recherches Météorologiques/Groupe d'étude de l'Atmosphère Météorologique, CNRS-Météo-France, Toulouse, France, 2012.
- 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?, *Geosci. Model Dev.*, 5, 1565–1587, doi:10.5194/gmd-5-1565-2012, 2012.
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P.: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017–7039, doi:10.5194/acp-10-7017-2010, 2010.
- Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P. J., Cionni, I., Eyring, V., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Collins, W. J., Doherty, R., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth, G., Ghan, S. J., Horowitz, L. W., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Naik, V., Plummer, D., Righi, M., Rumbold, S. T., Schulz, M., Skeie, R. B., Stevenson, D. S., Strode, S., Sudo, K., Szopa, S., Voulgarakis, A., and Zeng, G.: The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): overview and description of models, simulations and climate diagnostics, *Geosci. Model Dev.*, 6, 179–206, doi:10.5194/gmd-6-179-2013, 2013.
- Lefèvre, F., Brasseur, G., Folkens, I., Smith, A., and Simon, P.: Chemistry of the 1991–1992 stratospheric winter: three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 99, 8183–8195, 1994.
- Liu, H., Jacob, D. J., Bey, I., and Yantosca, R. M.: Constraints from 210Pb and 7Be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 106, 12109–12128, 2001.
- Louis, J.-F.: A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Bound.-Lay. Meteorol.*, 17, 187–202, 1979.
- Marécal, V., Peuch, V.-H., Andersson, C., Andersson, S., Arteta, J., Beekmann, M., Benedictow, A., Bergström, R., Bessagnet, B., Cansado, A., Chéroux, F., Colette, A., Coman, A., Curier, R. L., Denier van der Gon, H. A. C., Drouin, A., Elbern, H., Emili, E., Engelen, R. J., Eskes, H. J., Foret, G., Friese, E., Gauss, M., Giannaros, C., Guth, J., Joly, M., Jaumouillé, E., Josse, B., Kadyrov, N., Kaiser, J. W., Krajsek, K., Kuenen, J., Kumar, U., Liora, N., Lopez, E., Malherbe, L., Martinez, I., Melas, D., Meleux, F., Menut, L., Moinat, P., Morales, T., Parmentier, J., Piacentini, A., Plu, M., Poupkou, A., Queguiner, S., Robertson, L., Rouil, L., Schaap, M., Segers, A., Sofiev, M., Tarasson, L., Thomas, M., Timmermans, R., Valdebenito, Á., van Velthoven, P., van Versendaal, R., Vira, J., and Ung, A.: A regional air quality forecasting system over Europe: the MACC-II daily ensemble production, *Geosci. Model Dev.*, 8, 2777–2813, doi:10.5194/gmd-8-2777-2015, 2015.
- Mari, C., Jacob, D. J., and Bechtold, P.: Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 22255–22267, 2000.
- Martet, M., Peuch, V., Laurent, B., Marticorena, B., and Bergametti, G.: Evaluation of long-range transport and deposition of desert dust with the CTM MOCAGE, *Tellus B*, 61, 449–463, 2009.
- Marticorena, B. and Bergametti, G.: Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 100, 16415–16430, 1995.
- Ménégoz, M., Salas y Melia, D., Legrand, M., Teysseire, H., Michou, M., Peuch, V.-H., Martet, M., Josse, B., and Dombrowski-Etchevers, I.: Equilibrium of sinks and sources of sulphate over Europe: comparison between a six-year simulation and EMEP observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4505–4519, doi:10.5194/acp-9-4505-2009, 2009.
- Nenes, A., Pandis, S., and Pilinis, C.: ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquat. Geochem.*, 4, 123–152, doi:10.1023/A:1009604003981, 1998.

- Olivier, J., Bouwman, A., Van der Hoek, K., and Berdowski, J.: Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x , NH_3 and N_2O in 1990, *Environ. Pollut.*, 102, 135–148, 1998.
- Paulot, F., Jacob, D. J., Johnson, M. T., Bell, T. G., Baker, A. R., Keene, W. C., Lima, I. D., Doney, S. C., and Stock, C. A.: Global oceanic emission of ammonia: Constraints from seawater and atmospheric observations, *Global Biogeochem. Cy.*, 29, 1165–1178, doi:10.1002/2015GB005106, 2015.
- Pham, M., Müller, J.-F., Brasseur, G., Granier, C., and Megie, G.: A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, 26061–26092, 1995.
- Price, C., Penner, J., and Prather, M.: NO_x from lightning: 1. Global distribution based on lightning physics, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 102, 5929–5941, doi:10.1029/96JD03504, 1997.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C., Artinano, B., Hansson, H., Harrison, R., Buringh, E. T., Ten Brink, H., Lutz, M., Brüchmann, P., Straehl, P., and Schneider, J.: Speciation and origin of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in selected European cities, *Atmos. Environ.*, 38, 6547–6555, 2004.
- Remer, L. A., Kleidman, R. G., Levy, R. C., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Mattoo, S., Martins, J. V., Ichoku, C., Koren, I., Yu, H., and Holben, B. N.: Global aerosol climatology from the MODIS satellite sensors, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D14S07, doi:10.1029/2007JD009661, 2008.
- Rouil, L., Honoré, C., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Vautard, R., Beekmann, M., Flaud, J.-M., Dufour, A., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., Elichegaray, C., Poisson, N., and Menut, L.: PREV'AIR: an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 90, 73–83, 2009.
- Ruiz-Arias, J. A., Dudhia, J., Gueymard, C. A., and Pozo-Vázquez, D.: Assessment of the Level-3 MODIS daily aerosol optical depth in the context of surface solar radiation and numerical weather modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 675–692, doi:10.5194/acp-13-675-2013, 2013.
- Schaap, M., van Loon, M., ten Brink, H. M., Dentener, F. J., and Builtjes, P. J. H.: Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 857–874, doi:10.5194/acp-4-857-2004, 2004.
- Schaap, M., Timmermans, R. M., Roemer, M., Boersen, G., Builtjes, P., Sauter, F., Velders, G., and Beck, J.: The LOTOS-EUROS model: description, validation and latest developments, *Int. J. Environ. Pollut.*, 32, 270–290, 2008.
- Seigneur, C., Pun, B., Pai, P., Louis, J.-F., Solomon, P., Emery, C., Morris, R., Zahniser, M., Worsnop, D., Koutrakis, P., White, W., and Tombach, I.: Guidance for the performance evaluation of three-dimensional air quality modeling systems for particulate matter and visibility, *JAPCA J. Air Waste Manage.*, 50, 588–599, doi:10.1080/10473289.2000.10464036, 2000.
- Seinfeld, J. and Pandis, S.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley, Hoboken, NJ, 1326 pp., 1998.
- Sič, B., El Amraoui, L., Maréchal, V., Josse, B., Arteta, J., Guth, J., Joly, M., and Hamer, P. D.: Modelling of primary aerosols in the chemical transport model MOCAGE: development and evaluation of aerosol physical parameterizations, *Geosci. Model Dev.*, 8, 381–408, doi:10.5194/gmd-8-381-2015, 2015.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 9317–9341, doi:10.5194/acp-14-9317-2014, 2014.
- Slinn, W.: Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere, *Water Air Soil Poll.*, 7, 513–543, 1977.
- Slinn, W.: Estimates for the long-range transport of air pollution, in: *Long-Range Transport of Airborne Pollutants*, Springer, 45–64, 1982.
- Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M.: *Climate Change 2013: the Physical Science Basis*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5), Cambridge Univ Press, New York, 2013.
- Stockwell, W., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 25847–25879, 1997.
- Teyssède, H., Michou, M., Clark, H. L., Josse, B., Karcher, F., Olivé, D., Peuch, V.-H., Saint-Martin, D., Cariolle, D., Attié, J.-L., Nédélec, P., Ricaud, P., Thouret, V., van der A, R. J., Volz-Thomas, A., and Chéroux, F.: 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, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5815–5860, doi:10.5194/acp-7-5815-2007, 2007.
- Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1849–1869, doi:10.5194/acp-3-1849-2003, 2003.
- Tørseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjæraa, A. M., Fiebig, M., Hjelbrekke, A. G., Lund Myhre, C., Solberg, S., and Yttri, K. E.: Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972–2009, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 5447–5481, doi:10.5194/acp-12-5447-2012, 2012.
- Vogel, B., Vogel, H., Bäumer, D., Bangert, M., Lundgren, K., Rinke, R., and Stanelle, T.: The comprehensive model system COSMO-ART – Radiative impact of aerosol on the state of the atmosphere on the regional scale, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8661–8680, doi:10.5194/acp-9-8661-2009, 2009.
- Wesely, M.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23, 1293–1304, 1989.
- Wexler, A. S. and Seinfeld, J. H.: The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol, *Atmos. Environ. A-Gen.*, 24, 1231–1246, 1990.
- WHO: WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment, World Health Organization, 2006.
- Williamson, D. L. and Rasch, P. J.: Two-dimensional semi-Lagrangian transport with shape-preserving interpolation, *Mon. Weather Rev.*, 117, 102–129, 1989.
- Wiscombe, W. J.: Improved Mie scattering algorithms, *Appl. Optics*, 19, 1505–1509, 1980.
- Xu, L. and Penner, J. E.: Global simulations of nitrate and ammonium aerosols and their radiative effects, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9479–9504, doi:10.5194/acp-12-9479-2012, 2012.

160

J. Guth et al.: Simulating SIA using the MOCAGE version R2.15.0 chemistry transport model

Zhang, J., Reid, J. S., and Holben, B. N.: An analysis of potential cloud artifacts in MODIS over ocean aerosol optical thickness products, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15803, doi:10.1029/2005GL023254, 2005.

Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., and Wexler, A. S.: Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 33, 843–853, 1999.

Chapitre 4

Les aérosols sur le bassin méditerranéen

Le bassin méditerranéen représente une zone particulière d'un point de vue environnemental. C'est une région en pleine mutation avec des enjeux climatiques et sanitaires importants. Ce chapitre présente une étude réalisée sur le bassin méditerranéen dans le cadre du programme ChArMEx. Cette étude a pour but de faire une analyse et un bilan des aérosols sur le bassin méditerranéen sur l'année 2013. La qualité de l'air de la région est analysée en se focalisant, pas uniquement sur les pics de pollution, mais aussi sur les concentrations de fonds. L'importance de l'urbanisation et des activités anthropiques, en particulier sur le littoral, nous a amené à réaliser une étude de sensibilité concernant les émissions anthropiques.

La première partie de ce chapitre introduit le programme ChArMEx et le cadre d'étude. La deuxième partie présente la simulation réalisée ainsi que sa validation. La troisième partie est consacré au bilan des aérosols et l'analyse des résultats obtenus. Dans une dernière partie, nous analyserons une simulation réalisée sans prendre en compte les émissions anthropiques maritimes et côtières.

4.1 Le bassin méditerranéen et les programmes MISTRALS et ChArMEx

4.1.1 Le bassin Méditerranéen

La mer Méditerranée¹ est une mer semi-fermée qui est entourée presque totalement par des montagnes, ce qui appuie le caractère d'isolement. Le bassin méditerranéen est une zone de transition entre le climat aride nord-africain et le climat humide et tempéré de l'Europe centrale. Giorgi and Lionello (2008) montrent que le bassin méditerranéen est une zone particulièrement sensible au changement climatique. En effet, les simulations de climat futur tendent à indiquer un réchauffement important, surtout en été. En ce qui concerne les précipitations, les modèles prévoient leur baisse importante.

C'est également une zone de transition économique entre les pays développés au nord et les pays en voie de développement au sud. Sa géographie en fait un carrefour commercial idéal favorisant les échanges maritimes, notamment depuis l'ouverture du canal de Suez et la possibilité de se rendre dans l'Océan Indien sans faire le tour de l'Afrique. La population autour du bassin méditerranéen, attirée par l'activité économique, dont le tourisme, a tendance à se regrouper près du littoral. La figure 4.1 présente l'évolution de la population du bassin méditerranéen entre 1990 et 1995. On y voit globalement une augmentation de la population sur le littoral et une diminution dans l'intérieur des terres, notamment dans le nord du bassin. En France, une étude de l'Institut National de la Statistique et des Études Économiques (INSEE, Béoutis et al. (2008)) indique une augmentation de 4.7% de la population de la côte méditerranéenne en France. Ces différents indicateurs illustrent la pression démographique grandissante sur le littoral méditerranéen et l'urbanisation associée.

1. http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/mer_Méditerranée/132567

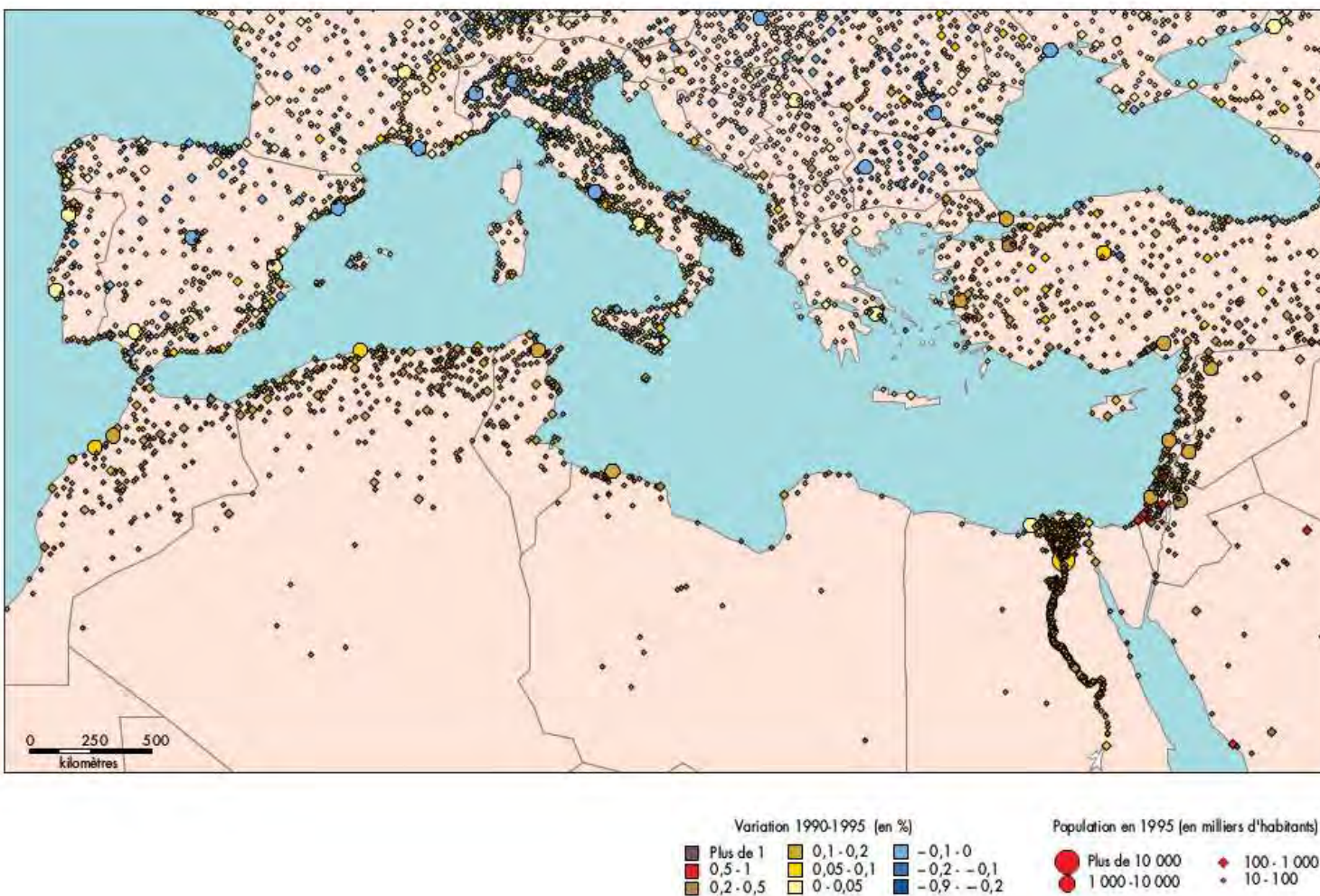


FIGURE 4.1 – Carte de la population du bassin méditerranéen, nombre et variation entre 1990 et 1995 (Moriconi-Ebrard and Dinard, 2000).

La sensibilité importante du bassin méditerranéen au changement climatique associée à la mutation économique et démographique du littoral a motivé le lancement d'actions de recherche afin de mieux connaître les différents processus impliqués dans son fonctionnement.

4.1.2 Les programmes de recherches du chantier MISTRALS

Le chantier MISTRALS² (Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales) est une action internationale de recherches interdisciplinaires dédiée à la compréhension du fonctionnement environnemental du bassin méditerranéen, soutenu par l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) et l'Alliance nationale de recherche pour l'Environnement (AIEEnvi). Cet effort se place dans le cadre du changement climatique global afin d'en prévoir l'évolution future. MISTRALS se base sur sept programmes thématiques pour une vision complète du système méditerranéen. Les différents programmes de MISTRALS sont les suivants :

- HyMeX³ (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.
- MERMeX⁴ (Marine Mediterranean eXperiment) est centré sur les évolutions biogéochimiques qui vont s'opérer au sein de la mer Méditerranée, du fait des changements naturels et des impacts socio-économiques et sur la manière dont ils vont influencer sur les écosystèmes marins et la biodiversité.
- SocMed (Sociétés en Méditerranée) se donne pour but de soutenir l'effort de compréhension du fonctionnement des sociétés méditerranéennes en convoquant toutes les thématiques qui intéressent le monde méditerranéen dans ses évolutions contemporaines sociales, politiques, et économiques et toutes les disciplines dans le champ des sciences humaines et sociales.

2. <http://www.mistrals-home.org>

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

4. <http://mermex.pytheas.univ-amu.fr/>

- ChArMEX⁵ (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 biogéochimie marine et continentale.
- TERMeX (Terra Mediterranean eXperiment) vise à mieux comprendre, dans le contexte méditerranéen, les interactions entre les processus dynamiques de la lithosphère, agissant sur les temps courts (10-1000 ans, pour les séismes ou les éruptions volcaniques) et longs ($10^6 - 10^7$ ans, pour l'accumulation des contraintes et la concentration des ressources).
- SICMED⁶ (Surfaces et Interfaces Continentales Méditerranéennes) vise l'étude des éco-anthropo-systèmes ruraux et périurbains 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.
- PaleoMeX⁷ (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.
- BioDivMex⁸ (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.

Le programme dans lequel se place ce travail de thèse est le programme ChArMEX que nous allons aborder plus en détails.

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

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

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

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

4.1.3 Le programme ChArMEx

Le projet ChArMEx vise à comprendre l'état présent et futur de la composition de l'atmosphère et les impacts associés dans le bassin méditerranéen. Les cibles de ce projet sont les espèces gazeuses et particulaires de faible durée de vie (inférieure ou égale au mois) qui sont la cause de la pollution atmosphérique et qui interagissent avec le climat. Les questions scientifiques auxquelles le programme ChArMEx tente de répondre peuvent se classer en trois catégories. La première catégorie vise à caractériser l'état présent de la composition de l'atmosphère dans le bassin méditerranéen et regroupe :

1. la connaissance du bilan régional de l'ozone qui implique de connaître la dynamique, les processus chimiques et d'import/export au niveau régional,
2. la connaissance du bilan régional des aérosols secondaires,
3. l'acquisition de connaissances concernant la part soluble des polluants, de métaux en particulier, et la contamination de la chaîne trophique maritime,
4. la détermination des proportions des contributions naturelles et anthropiques des différents points évoqués précédemment.

Deux autres objectifs concernent les tendances passées et présentes et les projections pour le futur :

5. l'analyse des tendances des composés chimiques à moyen et long terme à partir de longues séries de données,
6. la simulation de l'évolution future de la chimie troposphérique sur le bassin méditerranéen.

La dernière catégorie correspond aux impacts présents et futurs et sont :

7. l'impact du forçage radiatif des aérosols et des composés gazeux,
8. l'impact du transport à longue distance et des échanges verticaux sur les concentrations en aérosols et en gaz, et plus particulièrement sur la qualité de l'air,
9. l'impact des dépôts et des perturbations des flux radiatifs sur la biogéochimie marine.

Pour ce faire, trois catégories de mesures ont été mises en place afin d'avoir les bases nécessaires pour répondre à ces différentes questions. Les LOP (Long Observation Period) correspondent à de longues séries (10 ans) de mesures satellites et de mesures *in situ* à partir de stations au sol. Les EOP (Enhanced Observation Period) correspondent à un renforcement temporaire (2-3 ans) des mesures afin de pouvoir documenter les phénomènes journaliers à saisonniers. Enfin, les SOP (Short Observation Period) correspondent à des périodes d'observations intenses impliquant des mesures par avions et par ballons ciblant la période estivale. Les SOP sont au nombre de quatre, TRAQA (Transport and Air Quality above the Mediterranean Sea, juin/juillet 2012), ADRIMED (Aerosol Direct Radiative Impact on the regional climate in the MEDiterranean region, juin/juillet 2013, Mallet et al. (2015)), SAFMED (Secondary Aerosol Formation in the MEDiterranean, juillet/août 2013, Di Biagio et al. (2015)) et SAFMED+ (juin/juillet 2014).

Le travail réalisé durant cette thèse s'intègre directement dans l'objectif 2 grâce à l'incorporation dans le modèle MOCAGE des aérosols inorganiques secondaires qui permet d'en réaliser un bilan à l'échelle régionale. Ce travail répond également, en partie, à l'objectif 4 en étudiant l'impact des émissions anthropiques maritimes et côtières du bassin méditerranéen sur la composition de l'atmosphère dans cette région.

Beaucoup de recherches sont actuellement réalisées dans le cadre de ChArMEx sur les aérosols et leurs différentes contributions se focalisant sur la période estivale (par exemple : Menut et al. (2015) et Rea et al. (2015)). Rea et al. (2015) réalisent une étude, sur l'été 2012, où sont étudiées les contributions des différents types de sources sur les concentrations de $PM_{2.5}$ et PM_{10} . Les sources considérées sont les émissions anthropiques, les poussières désertique, les sels marins, les aérosols d'origine biogénique et les feux de biomasse. Menut et al. (2015) décrivent la variabilité des concentrations en aérosols et en ozone durant la campagne ADRI-MED. Le travail réalisé ici est complémentaire car il porte sur une année et couvre ainsi une plus grande gamme de conditions météorologiques et d'émissions.

4.2 Simulation numérique et validation

Afin de réaliser le bilan des aérosols sur le bassin méditerranéen, nous avons effectué une simulation couvrant l'année 2013 à l'aide de la nouvelle version du modèle MOCAGE incluant la modélisation des aérosols inorganiques secondaires. La simulation s'étend sur une année afin de couvrir les différentes saisons et c'est l'année 2013 qui a été choisie afin de profiter de la disponibilité d'un maximum de données issues du programme ChArMEx. Cette simulation est validée à l'aide d'observations diverses incluant les données ChArMEx.

4.2.1 Configuration de la simulation

Pour ce faire, on a utilisé deux domaines imbriqués, un domaine global de résolution $2^\circ \times 2^\circ$ et un domaine centré sur le bassin méditerranéen de résolution $0.2^\circ \times 0.2^\circ$. La figure 4.2 présente le domaine régional avec le relief vu par le modèle en plages de couleurs.

Les forçages météorologiques utilisés sont les analyses ARPEGE issues du système opérationnel de Météo-France. Les paramètres d'ARPEGE utilisés, à une fréquence tri-horaire, sont :

- le vent horizontal et vertical,
- la température,
- la pression,
- les précipitations,
- l'humidité.

Les émissions anthropiques utilisées pour cette simulation sont les émissions de MACC-III représentatives de l'année 2011, de résolution $7km \times 7km$. Ce cadastre d'émissions est la dernière mise à jour du cadastre TNO-MACC basée sur la méthodologie mise en œuvre dans le projet MACC-II et décrite dans Kuenen et al. (2014). Ces émissions sont complétées aux bords du domaine de définition du cadastre MACC-III, au sud de la mer Méditerranée, par les émissions de MACCity représentatives de l'année 2013, de résolution $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ (van der Werf et al., 2006; Lamarque et al., 2010; Granier et al., 2011; Diehl et al., 2012). En ce qui concerne les émissions biogéniques, ce sont les émissions MEGAN-MACC, de résolution $0.5^\circ \times 0.5^\circ$

(Sindelarova et al., 2014), représentatives de l'année 2010, la dernière année disponible, qui sont utilisées pour les émissions de COV, et le cadastre GEIA pour les NO_x émis par le sol, de résolution 1° × 1° (Yienger and Levy, 1995). Les oxydes d'azote émis par les éclairs sont également pris en compte suivant la paramétrisation présentée dans la partie 2.1.3.3. Pour les aérosols, les émissions d'aérosols anthropiques sont issues des cadastres TNO-MACC-III et MACCCity tandis que les émissions de poussières désertiques et de sels marins sont gérées de manière dynamique suivant les paramétrisations présentées dans la partie 2.1.3.3. En ce qui concerne les émissions de feux de biomasse, ce sont les émissions journalières GFAS (Global Fire Assimilation System, Kaiser et al. (2012)), déduites de mesures satellites de détection de feux, qui sont utilisées pour les gaz et les aérosols.

4.2.2 Validation de la simulation

Avant d'analyser cette simulation, nous allons procéder à une validation se basant sur des comparaisons avec le maximum de données disponibles. Pour cela, on a utilisé plusieurs jeux d'observations couvrant différentes échelles spatiales, allant d'épaisseurs optiques issues de l'imageur MODIS à des mesures *in situ* réalisées à partir d'un avion de recherche durant les campagnes aéroportées ADRIMED et SAFMED.

4.2.2.1 Comparaisons avec des observations d'épaisseurs optiques

Dans un premier temps, nous allons comparer des observations d'épaisseurs optiques des aérosols avec les épaisseurs optiques diagnostiquées à partir des champs du modèle MOCAGE. Pour cela, nous utilisons les données MODIS et les données AERONET.

4.2.2.1.a Épaisseurs optiques d'aérosols MODIS

Les observations utilisées ici sont les données journalières d'épaisseur optique d'aérosols (AOD) issues des instruments MODIS (MODerate resolution Imaging Spectroradiometer) sur les satellites Aqua et Terra. Ces données ont reçu un traitement supplémentaire afin d'améliorer leur qualité. Le traitement effectué est le même que dans Guth et al. (2016).

Biais	MNMB	FGE	Corrélation
-0.04	-0.11	0.40	0.58

TABLE 4.1 – Statistiques de comparaisons entre les observations MODIS et le modèle MOCAGE.

La figure 4.3 présente la carte de MNMB (Modified Normalised Mean Bias, voir chapitre 3 pour la définition). Cette figure montre un biais globalement proche de zéro, légèrement négatif, sauf au niveau de la mer Rouge et de la côte ouest africaine où le biais est un peu plus faible (entre -0.5 et -1.0) et au niveau de la mer Noire où il est plus positif (de l'ordre de 0.5). Ceci tend à montrer que l'export de poussières désertiques du Sahara vers l'Atlantique est un peu sous-estimé.

Ces résultats sont concordants avec ceux de Guth et al. (2016) et plus particulièrement ceux de la figure 6 dans l'article. En terme de statistiques globales sur le domaine méditerranéen, le tableau 4.1 présente les résultats obtenus. On y voit une légère sous estimation de l'AOD totale avec un MNMB légèrement négatif (-0.11). De manière générale, cette comparaison montre un bon accord entre les observations MODIS et le modèle.

4.2.2.1.b Comparaisons aux données AERONET

Après la comparaison aux données d'AOD MODIS, la deuxième étape consiste en la comparaison des données d'épaisseurs optiques modélisées avec les données du programme AERONET⁹ (AERosol RObotic NETwork). AERONET est un réseau de photomètres permettant de mesurer les propriétés optiques, radiatives et microphysiques des aérosols. Les données AERONET utilisées sont des données journalières de type L2, c'est à dire que les observations sont corrigées de l'effet des nuages et leur qualité est assurée. Les observations de 40 stations AERONET sont utilisés ici.

Le tableau 4.2 présente les statistiques des comparaisons entre le modèle MOCAGE et l'ensemble des données AERONET. Ces résultats montrent un biais négatif très faible (-0.01), cor-

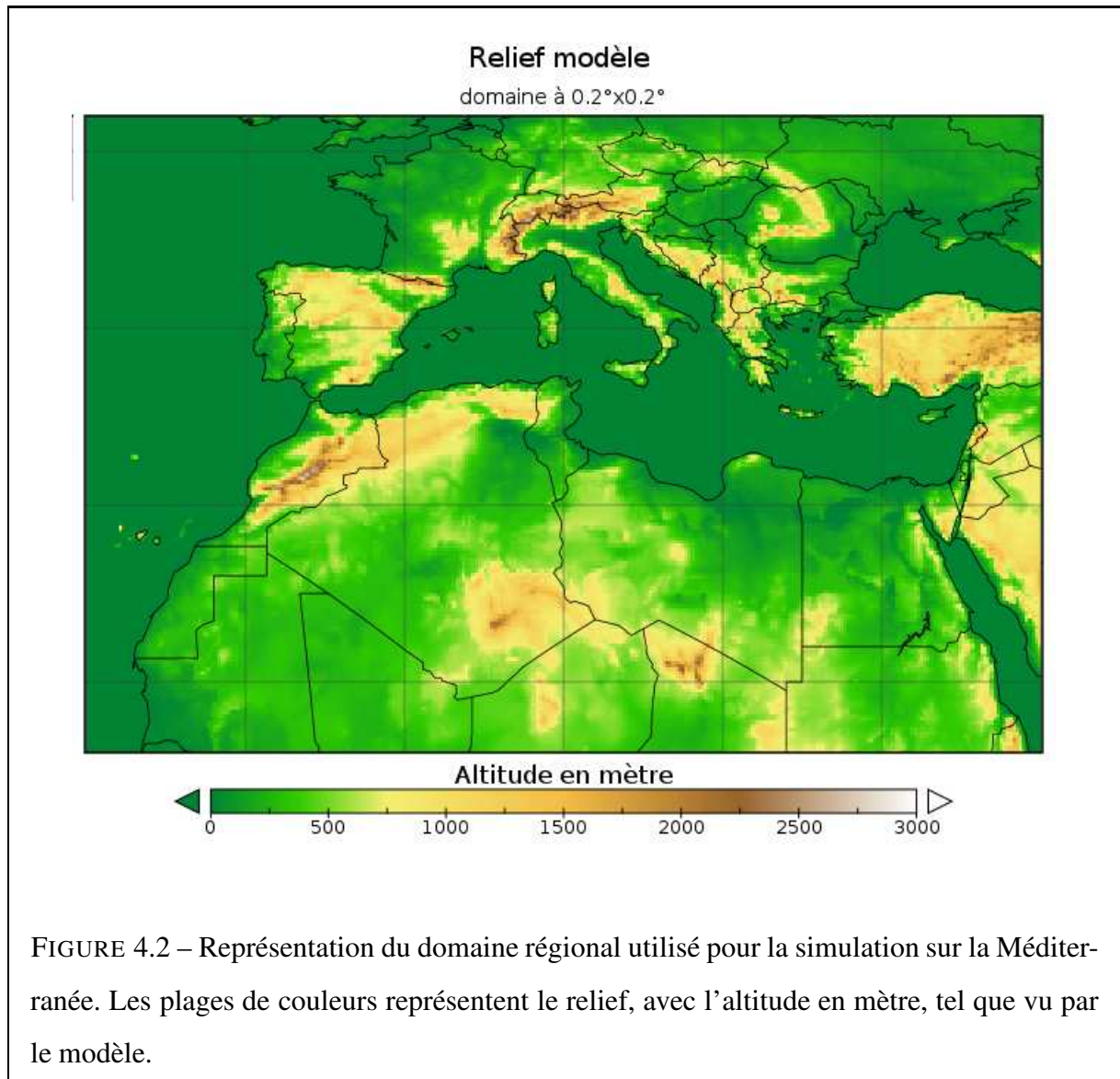
9. <http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>

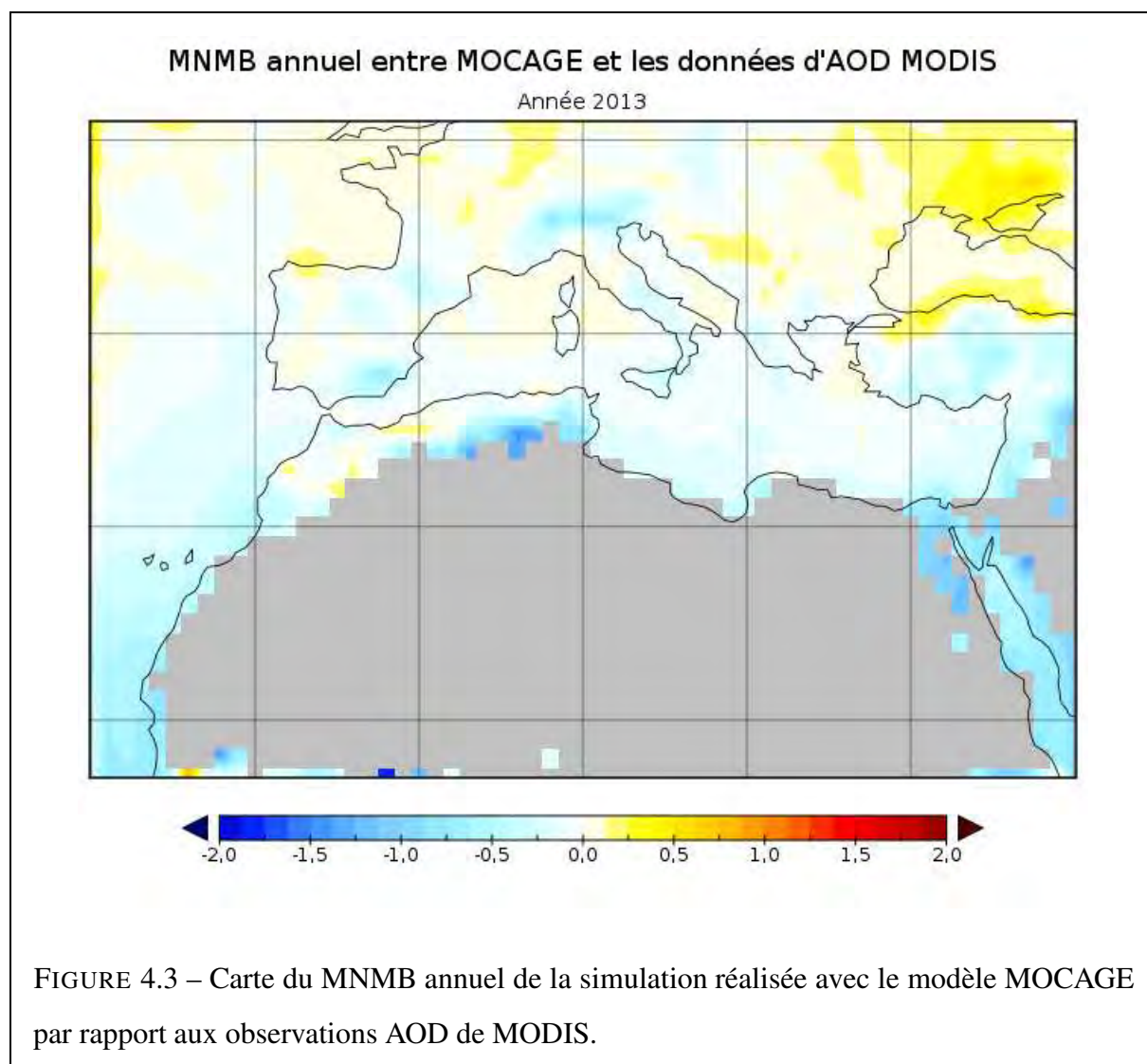
Moyenne Obs	Biais	MNMB	FGE	Corrélation
0.12	-0.01	0.06	0.39	0.70

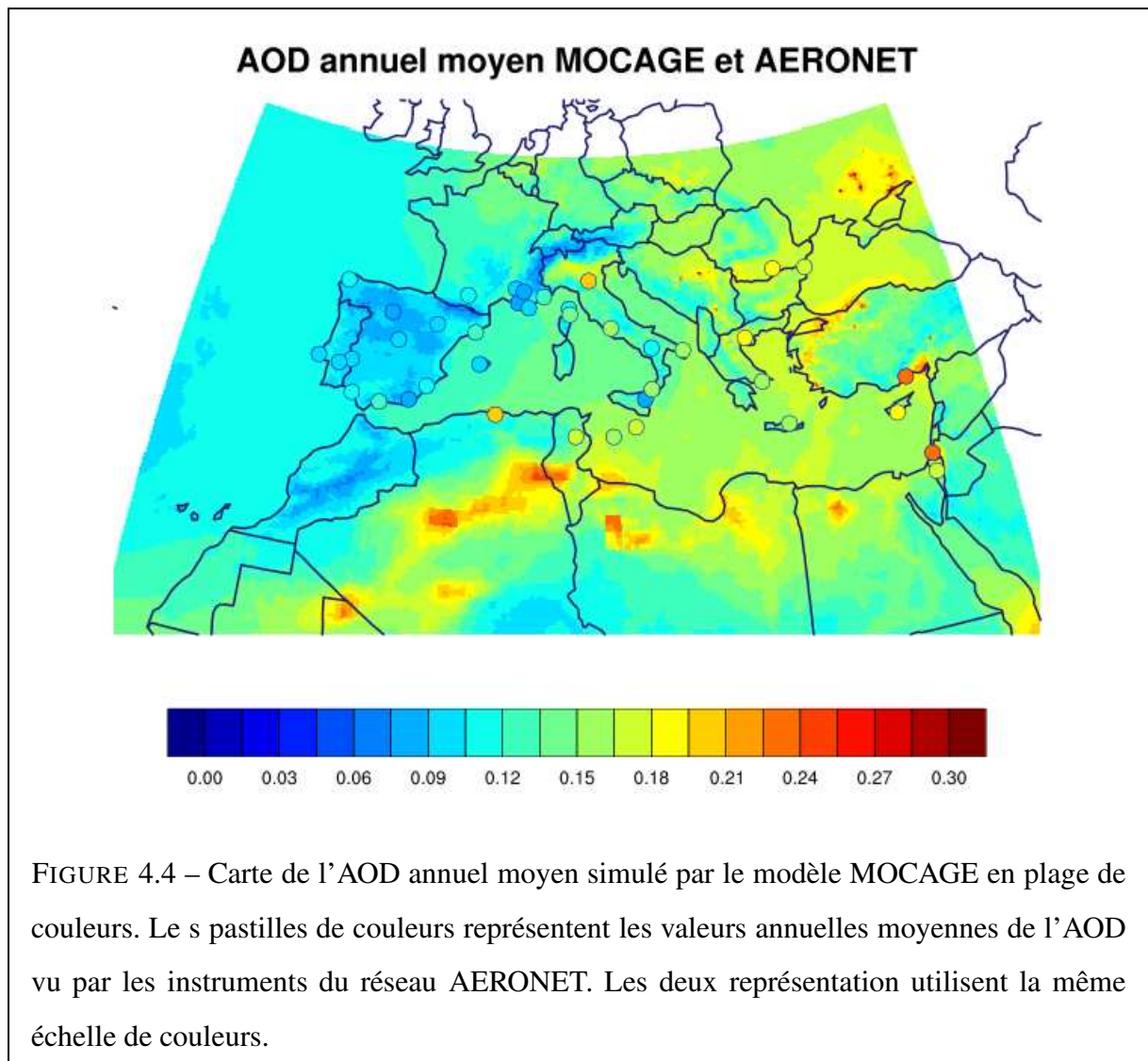
TABLE 4.2 – Statistiques des comparaisons entre l’ensemble des observations AOD du réseau AERONET et le modèle MOCAGE.

respondant aux résultats obtenus lors des comparaisons avec MODIS. Le MNMB est presque nul également (0.06). La corrélation, quant à elle, est élevée (0.70). Ces résultats montrent donc un très bon accord entre le modèle et les observations AERONET. Le tableau A.1 dans l’annexe A présente les statistiques complètes station par station. Rea et al. (2015) ont mené les mêmes comparaisons pour l’été 2012 avec une simulation réalisée à l’aide du modèle CHIMERE. Ils trouvent des résultats similaires avec des corrélations de l’ordre de 0.70 et des MNMB de l’ordre de -0.1 .

La figure 4.4 présente la moyenne annuelle de l’AOD simulée par MOCAGE ainsi que les données issues d’AERONET. On y voit une bonne correspondance, en particulier dans l’ouest du bassin. Sur la partie est du bassin, on note cependant une sous-estimation de MOCAGE par rapport aux observations AERONET. La figure 4.5 présente des cartes avec les indicateurs statistiques afin de voir leur répartition géographique. Sur la carte en haut à droite, on voit la moyenne des observations, et en particulier des AOD plus importantes aux stations situées à l’est du bassin que celles des stations à l’ouest. Les MNMB, les corrélations et les FGE, ne montrent pas de disparité est-ouest. Toutes ces cartes corroborent les bons résultats du modèle par rapport aux observations du réseau AERONET sur l’ensemble du bassin, y compris à l’est où les AOD sont plus forts.







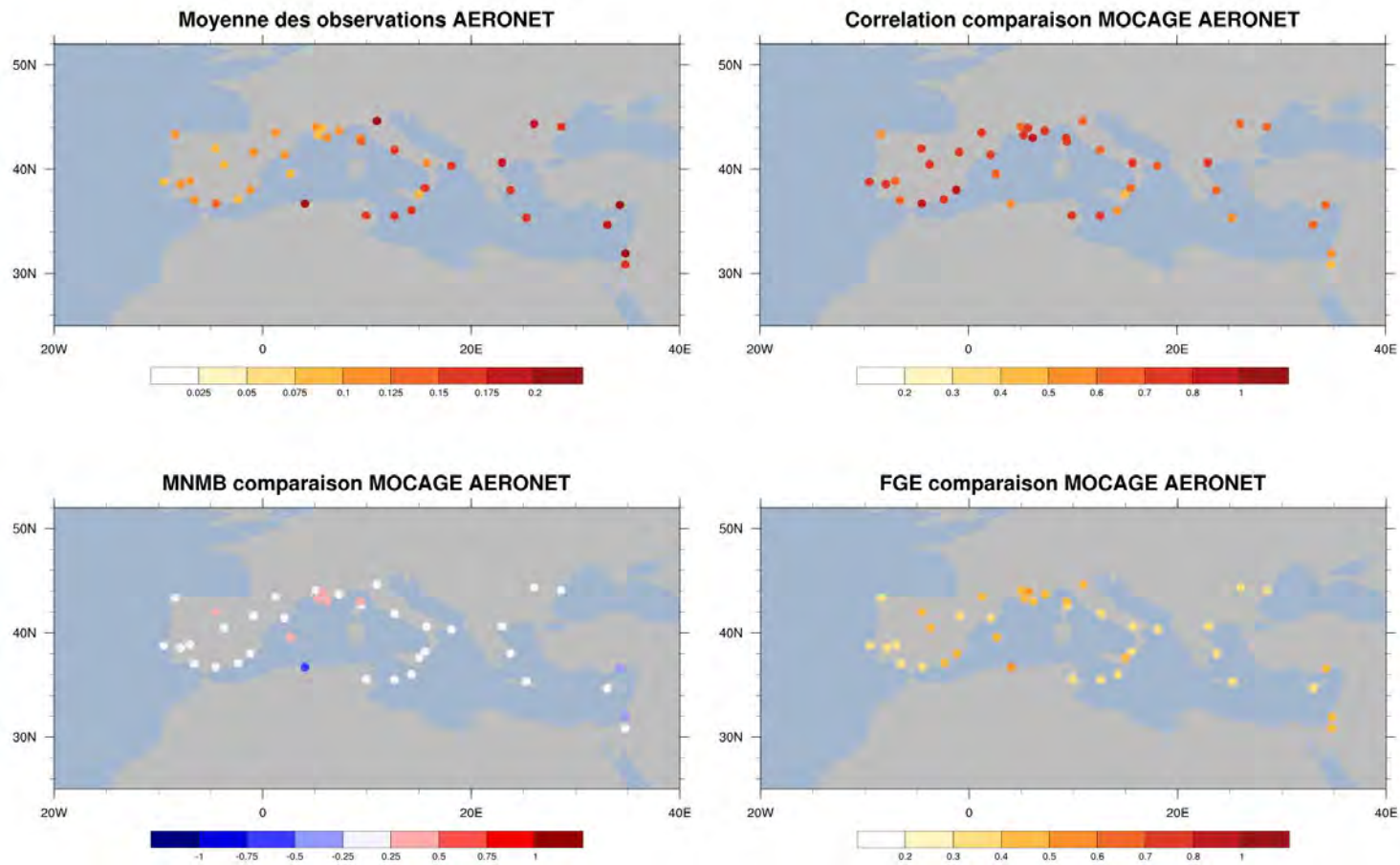


FIGURE 4.5 – Carte représentant les statistiques des comparaisons entre les épaisseurs optiques calculées à partir des résultats du modèle MOCAGE et les données d'épaisseurs optiques mesurées par les stations AERONET pour l'année 2013. En haut à gauche se trouve la moyenne des observations, en haut à droite les corrélations, en bas à gauche les MNMB et en bas à droite les FGE.

4.2.2.2 Comparaisons aux données Air Quality e-Reporting

De manière similaire à ce qui a été fait dans Guth et al. (2016), on évalue également le modèle avec les données *in situ* des mesures au sol issues de la base de données AQeR. Les données Air Quality e-Reporting (AQeR) correspondent à une base de données d'observations mise en place par l'agence environnementale européenne (EEA) et regroupant les données de qualité de l'air fournies par les États membres de l'EEA, comprenant les pays de l'Union Européenne. La base AQeR est la base de données qui remplace depuis 2015 la base de donnée AIRBASE (European AIR quality dataBASE).

Suivant son emplacement, une station de mesure peut ne pas être comparable aux résultats du modèle numérique. En effet, les mesures d'une station *in situ* sont représentatives d'une certaine zone géographique qui dépend de son emplacement et du polluant considéré. Un modèle numérique possède des mailles d'une taille donnée, et en toute rigueur, il ne faut comparer le modèle qu'à des mesures dont la représentativité est au moins équivalente à la maille du modèle. Pour faire le tri dans l'ensemble des stations disponibles de celles représentatives de la résolution du modèle, nous utilisons la classification de Joly and Peuch (2012). Cette classification permet, en étudiant les séries temporelles, de classer les stations de 1 à 10, suivant leur comportement, 1 étant réservé aux stations ayant le comportement le plus rural et 10 aux stations les plus polluées. En se basant sur Lacressonnière et al. (2012) et Guth et al. (2016), on utilise :

- Les stations de classes 1 à 5 pour l'ozone
- Les stations de classes 1 à 5 pour les PM_{10} et les $PM_{2.5}$
- Les stations de classes 1 et 2 pour le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre

Pour les $PM_{2.5}$, il n'a pas été établie de classification et on a choisi d'utiliser la même classification que pour les PM_{10} . Il en est de même pour le SO_2 pour lequel on utilise la classification du NO_2 , les deux espèces ayant une courte durée de vie.

Le tableau 4.3 présente les résultats des statistiques issues des comparaisons entre le modèle MOCAGE et les données issues de la base de données AQeR. L'ozone est bien représenté dans le modèle avec une légère surestimation, un MNMB de 0.30 et un FGE de 0.40. La corrélation est bonne avec une valeur de 0.67. Le dioxyde d'azote est quant à lui légèrement sous-estimé

Polluant	Nombre de stations	Biais	MNMB	FGE	Corrélation
O ₃	612	16.5	0.30	0.40	0.67
NO ₂	288	0.19	-0.14	0.68	0.47
SO ₂	152	0.16	0.05	0.94	0.14
PM ₁₀	512	-9.54	-0.56	0.72	0.45
PM _{2,5}	212	-5.06	-0.34	0.65	0.53

TABLE 4.3 – Statistiques globales de comparaisons entre les observations de la base de donnée AQeR et le modèle MOCAGE. Les stations de mesures ont été sélectionnées selon Joly and Peuch (2012).

avec un MNMB de -0.14 . Le FGE et la corrélation sont cependant moins bons que pour l’ozone avec respectivement 0.68 et 0.47 . En ce qui concerne le dioxyde de soufre, le biais est faible, cependant le FGE et la corrélation sont assez mauvais. Les aérosols, PM₁₀ et PM_{2,5} ont un comportement similaire. Les deux indicateurs montrent un biais négatif, un peu plus fort pour les PM₁₀ (avec des MNMB de -0.56 et -0.34 pour les PM₁₀ et les PM_{2,5} respectivement). Les erreurs sont du même ordre de grandeur que pour le dioxyde d’azote, autour de 0.7 et les corrélations autour de 0.5 avec de meilleurs scores pour les PM_{2,5}. De manière générale, ces comparaisons montrent un accord assez bon entre le modèle et les observations issues de la base données AQeR. De plus, on retrouve des résultats similaires à ceux de Guth et al. (2016) lors de la comparaison aux observations AIRBASE pour l’année 2010. On note dans le cas du NO₂ que le biais est positif alors que le MNMB est négatif. Ceci provient de quelques cas extrêmes où le modèle surestime les concentrations en NO₂ et qui sont lissés dans le calcul du MNMB.

Ces données d’observations sont précieuses, car elles nous permettent de valider le comportement du modèle. Elles ne couvrent cependant principalement que le nord de notre domaine et ne permettent pas de contrôler le comportement du domaine dans la partie sud. La figure 4.6 présente les MNMB des comparaisons entre la simulation réalisée avec le modèle MOCAGE et les données d’observations AQeR. Elle montre une disparité dans la localisation des stations, avec peu de stations proches du littoral et aucune station sur une grande partie de la région. La

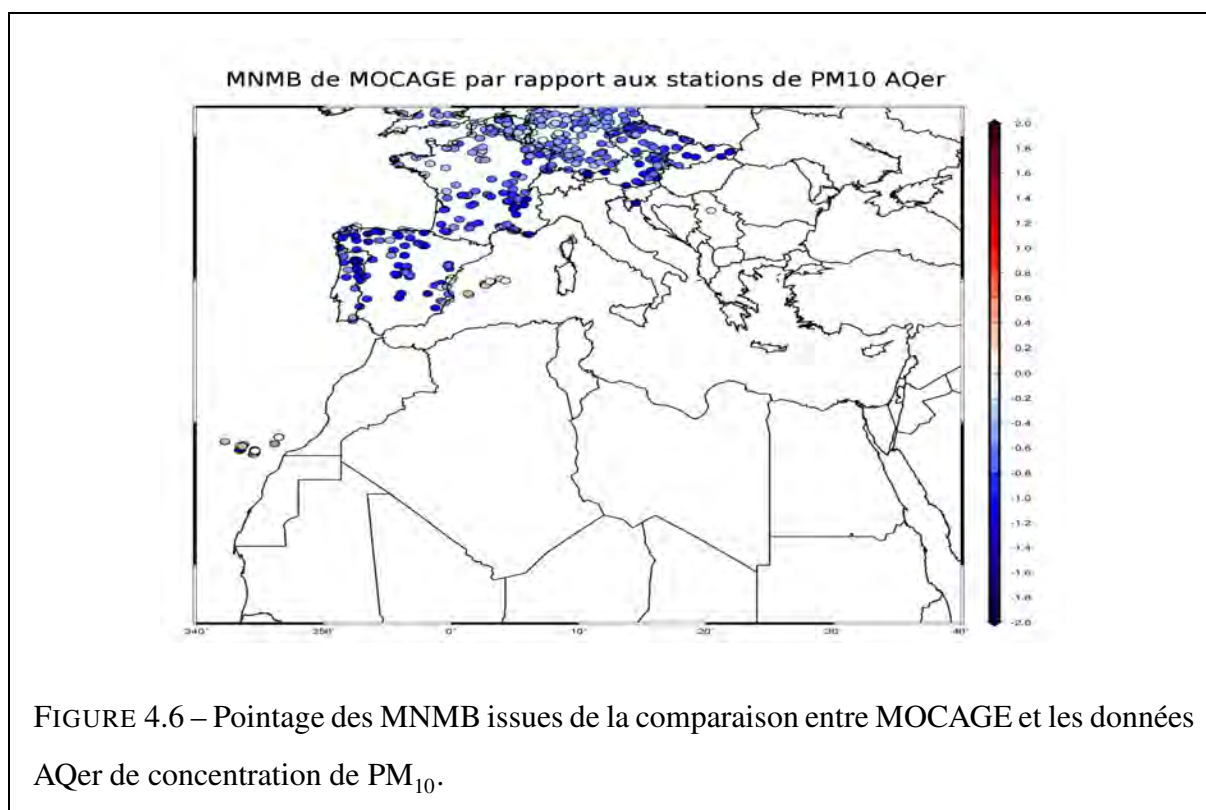


figure présente également les résultats du modèle vis-à-vis des observations de PM₁₀, avec une sous-estimation sur presque la totalité du domaine et de meilleurs résultats sur la mer Méditerranée.

4.2.2.3 Comparaisons aux données *in situ* des stations sol du programme ChArMEx

Le programme ChArMEx a mis en place plusieurs stations au sol dans le bassin méditerranéen afin de fournir les données pour les campagnes LOP et EOP. Pour l'évaluation de la simulation, nous avons utilisé les stations de mesures *in situ* de ChArMEx dont les localisations sont données sur la figure 4.7.

4.2.2.4 Station du Cap Corse

La station du Cap Corse est placée sur la pointe nord de la Corse, au niveau d'un champ d'éoliennes à 530m d'altitude. Cette station comprend un grand nombre de mesures de dif-

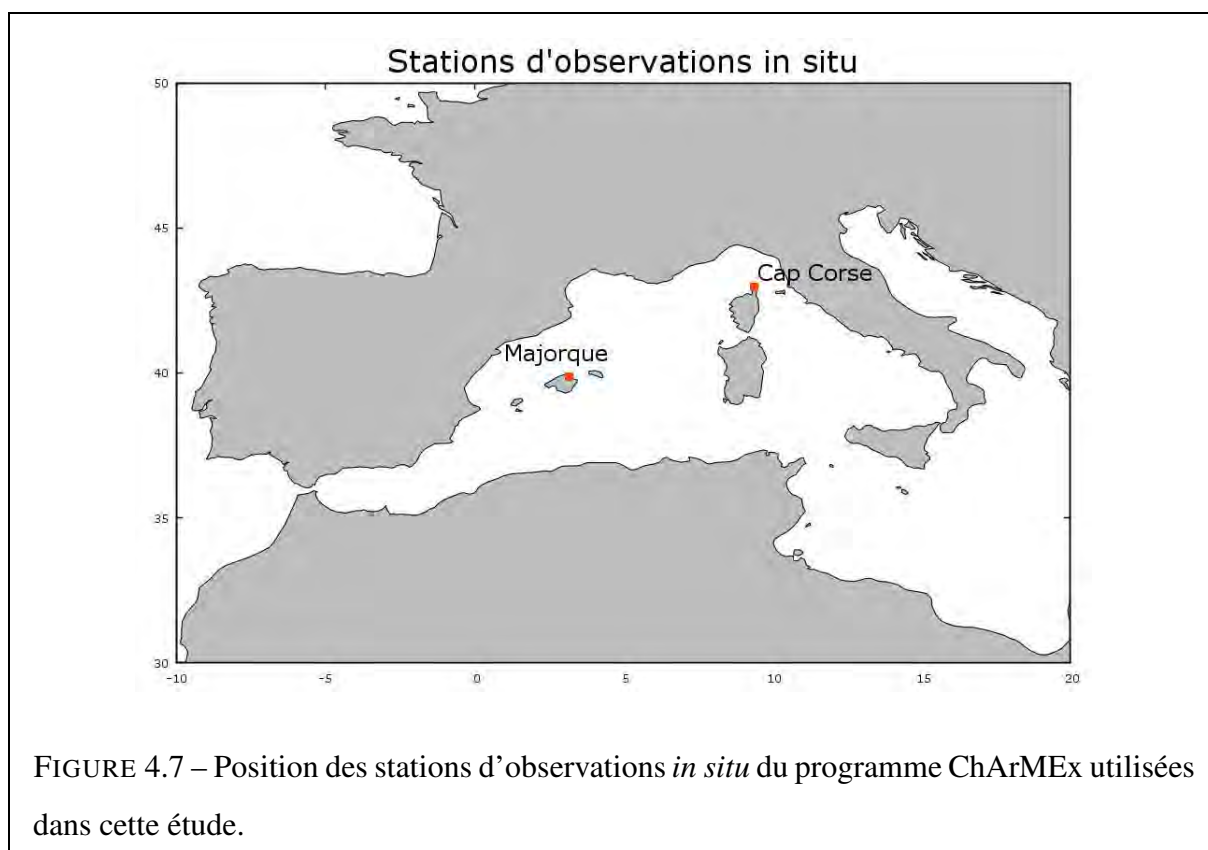


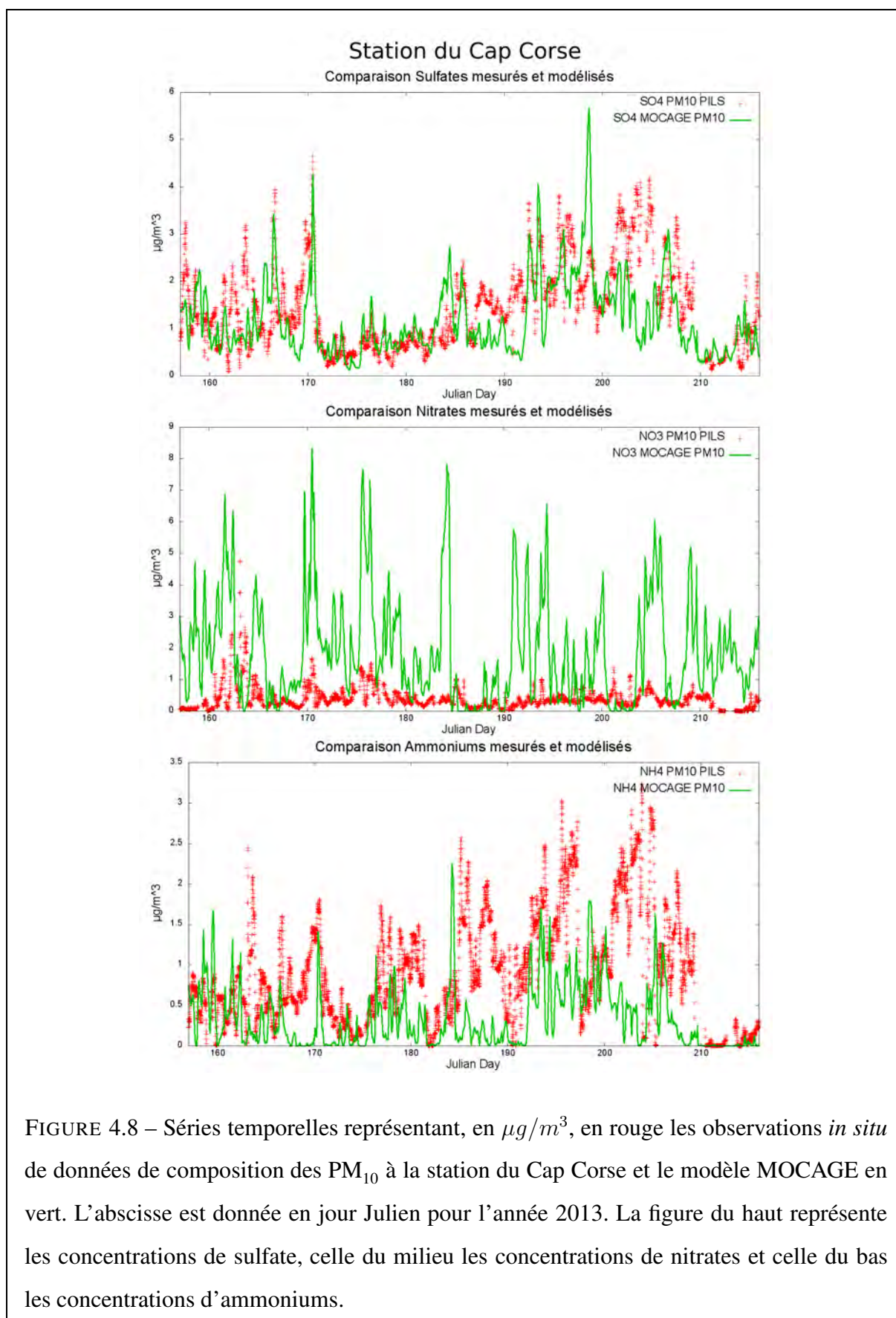
FIGURE 4.7 – Position des stations d’observations *in situ* du programme ChArMEx utilisées dans cette étude.

férents types. Dans ce travail, nous utiliserons des données de composition de l’aérosol et de concentration en ozone disponibles au cours de l’année 2013.

La topographie locale étant assez escarpée avec une fine bande de terre entourée de mer, la topographie n’est pas très bien représentée par le modèle. En effet, la maille correspondant à la localisation de la station se situe à 163m d’altitude dans le modèle. De ce fait, nous avons interpolé verticalement les sorties du modèle MOCAGE à la pression de la station pour obtenir des résultats comparables aux observations.

4.2.2.4.a Données de composition des PM_{10} durant l’été 2013

Des données de composition des PM_{10} sont disponibles sur une période allant du 6 Juin au 5 Août 2013. Ces données sont de résolution temporelle 18 minutes pour les anions et 12 minutes pour les cations. Le tableau 4.4 donne les statistiques des comparaisons entre les observations et le modèle MOCAGE, tandis que la figure 4.8 présente les séries temporelles. Concernant les



Espèce	MNMB	FGE	Corrélation
Sulfates	-0.15	0.47	0.55
Nitrates	0.88	1.30	0.29
Ammoniums	-0.96	1.14	0.42

TABLE 4.4 – Statistiques de comparaisons entre les observations *in situ* de données de composition des PM₁₀ à la station du Cap Corse et le modèle MOCAGE.

sulfates, le modèle MOCAGE permet de bien les simuler avec un MNMB légèrement négatif (-0.15) et une bonne corrélation (0.55). La figure 4.8 permet également de voir le bon comportement du modèle par rapport aux sulfates, malgré un désaccord sur deux épisodes autour des jours 190 et 205, que le modèle sous estime. Mais, de manière générale, les épisodes de fortes concentrations de sulfate sont bien modélisés. Les nitrates sont assez fortement surestimés avec un MNMB de 0.88 et une assez faible corrélation (0.29). Dans Guth et al. (2016), en comparant les résultats du modèle avec des stations essentiellement terrestres, les nitrates ne montraient pas de forte surestimation. Ici, la station se situe dans un environnement marin chargé en sels marins de taille relativement grosse. Dans ce cas, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique faite dans MOCAGE montre alors ses limites. En permettant des échanges de matière entre la phase gazeuse et la phase aérosols trop rapides, le modèle aboutit à une surestimation des nitrates. Enfin, les concentrations en ammoniums sont sous-estimés. Ceci peut être en partie dû à la mauvaise prévision des nitrates qui fausse alors le traitement des ammoniums. La corrélation est néanmoins correcte (0.42).

4.2.2.4.b Données de composition des PM₁ durant l'année 2013

Des données de concentration et de composition de PM₁ sont disponibles pour l'année 2013. La fréquence de ces mesures est de 30 minutes. Le tableau 4.5 présente les statistiques relatives aux comparaisons entre ces données de PM₁ et le modèle MOCAGE. Ce tableau montre que les PM₁ sont assez bien représentés dans le modèle en terme de quantité, avec un MNMB de 0.15, mais une corrélation de 0.31. On voit cependant sur la composition des aérosols qu'il y a une compensation entre le groupe des sulfates, ammoniums et aérosols de carbone organique qui

Espèce	Nombre Obs	MNMB	FGE	Corrélation
Sulfates	11174	-0.56	0.86	0.42
Nitrates	11107	0.96	1.25	0.17
Ammoniums	8737	-0.32	0.95	0.39
Carbone Organique	10892	-0.87	0.89	0.57
PM ₁	11218	0.15	0.62	0.31

TABLE 4.5 – Statistiques des comparaisons entre les composés des PM₁ mesurés à la station du Cap Corse et le modèle MOCAGE.

sont sous-estimés, avec respectivement des MNMB de -0.56 , -0.32 et -0.87 , et les nitrates qui sont surestimés avec un MNMB de 0.96 . En ce qui concerne les aérosols carbonés, ce biais peut s'expliquer, au moins en partie, par l'absence d'aérosols organiques secondaires dans le modèle. On note par ailleurs des erreurs (FGE) assez fortes, 0.86 , 0.98 et 0.89 pour les sulfates, les ammoniums et les aérosols carbonés et 1.25 pour les nitrates qui se compensent partiellement quand on considère les PM₁ dans leur ensemble.

La modélisation de la composition et de la concentration des PM₁ est difficile à cause du nombre réduit de bins utilisés dans MOCAGE pour les représenter. De plus, les modes utilisés pour distribuer les aérosols dans les bins du modèle peuvent influencer assez fortement la répartition des aérosols entre la partie qui est supposée être dans les PM₁ et la partie avec une taille supérieure à un micron. Il faudrait avoir des observations d'autres stations faisant les mêmes mesures pour pouvoir analyser plus en détail le comportement du modèle et éventuellement l'améliorer.

4.2.2.4.c Données d'ozone durant l'année 2013

Des données horaires de concentration en ozone sont aussi disponibles pendant l'année 2013 avec cependant une coupure dans les données entre début juillet et mi-octobre. Le tableau 4.6 présente les statistiques obtenues en comparant ces mesures aux sorties du modèle MOCAGE. On observe une bonne concordance des résultats avec une petite surestimation du modèle par rapport aux observations, avec un MNMB de 0.26 . La corrélation est bonne avec une valeur de

Nombre Obs	MNMB	FGE	Corrélation
5170	0.26	0.30	0.74

TABLE 4.6 – Statistiques des comparaisons entre l’ozone mesurée à la station du Cap Corse et le modèle MOCAGE.

0.74.

4.2.2.5 Station de Majorque

Espèce	MNMB	FGE	Corrélation
NO ₂	-0.99	1.03	0.33
NO	0.23	0.57	0.15
SO ₂	-1.62	1.62	0.26
O ₃	-0.01	0.16	0.51
PM ₁₀	-0.17	0.36	0.33

TABLE 4.7 – Statistiques de comparaisons entre les observations *in situ* de la station de Majorque et le modèle MOCAGE.

Majorque est la plus grande île des Baléares. Elle se trouve en mer Méditerranée, au large de Valence. La station a effectué des mesures du 28 juin au 7 août 2013, soit environ 40 jours de mesures. Les données disponibles sont des observations horaires de PM₁₀, O₃, NO, NO₂ et SO₂. Le tableau 4.7 présente les statistiques des comparaisons entre le modèle et les observations de la stations de Majorque.

Ce tableau montre une sous-estimation relativement forte du NO₂ et du SO₂ sur cette période de l’année (fin juin - début août) avec une corrélation de l’ordre de 0.3. Le NO est légèrement surestimé avec une corrélation de 0.15. L’ozone est une espèce qui est bien simulée avec un biais nul (-0.01), une erreur faible (0.16) et une bonne corrélation (0.51). Les aérosols, ici les PM₁₀, sont également bien simulés par le modèle, avec néanmoins une légère sous-estimation (-0.17), attendue en raison de l’absence d’aérosols organiques secondaires dans MOCAGE.

La figure 4.9 présente les cycles diurnes observés et modélisés pour les NO_x et pour le SO_2 . La figure du SO_2 permet d'illustrer la sous-estimation des émissions de dioxyde de soufre par les bateaux. Les mauvaises corrélations s'expliquent par un décalage de l'ordre de 2-3 heures des minimums et maximums entre les observations et la simulation. Pour les NO_x , on retrouve les mêmes sources d'erreurs, avec en plus des effets très locaux d'émissions de trafic qui ne peuvent pas être reproduit avec la géométrie du modèle. Ainsi, les mesures de cette station ne sont pas représentatives de la résolution du modèle et doivent donc être interprétées avec précaution. Elles permettent néanmoins de mettre évidence des forts biais dans les émissions utilisées dans la simulation sur cette région, en particulier les émissions de bateaux, et des incertitudes sur le cycle diurne dans le modèle.

4.2.2.6 Comparaisons aux données avion du programme ChArMEx

Les données avions du programme ChArMEx se découpent en plusieurs phases. La première phase, durant la campagne TRAQA, a eu lieu en 2012. La deuxième phase, ADRIMED, s'est déroulée en début d'été 2013. La troisième phase, SAFMED, a été menée pendant la deuxième moitié de l'été 2013. Enfin la dernière phase, SAFMED+, a eu lieu en 2014. Nous n'exploiterons ici que les données issues de l'été 2013, c'est à dire les données relatives à ADRIMED et SAFMED. Les dates et heures des 24 vols utilisés sont données dans le tableau 4.8. Les cartes 4.10 et 4.11 représentent les trajets des différents vols, respectivement durant la campagne ADRIMED et SAFMED. La campagne ADRIMED avait pour but d'étudier la modélisation et l'impact radiatif des aérosols. Les trajectoires des vols sont, de ce fait, assez variées et couvrent la partie ouest du bassin. La campagne SAFMED avait un objectif centré sur la formation et la vie des aérosols organiques secondaires, en lien avec la qualité de l'air. Ainsi les trajectoires de vols SAFMED sont plus recentrées sur les zones de pollution et d'export, dans le golfe de Gênes. Nous ne ferons, par la suite, plus la distinction entre les vols ADRIMED et les vols SAFMED étant donné que les paramètres que nous utiliserons sont disponibles dans les deux phases.

La simulation MOCAGE est comparée ici aux observations d'ozone et de monoxyde de carbone réalisées lors des différents vols. Afin d'éliminer une partie du bruit de mesure, les observations ont été filtrées à l'aide d'une moyenne glissante. En vol, l'ATR-42 a une vitesse,

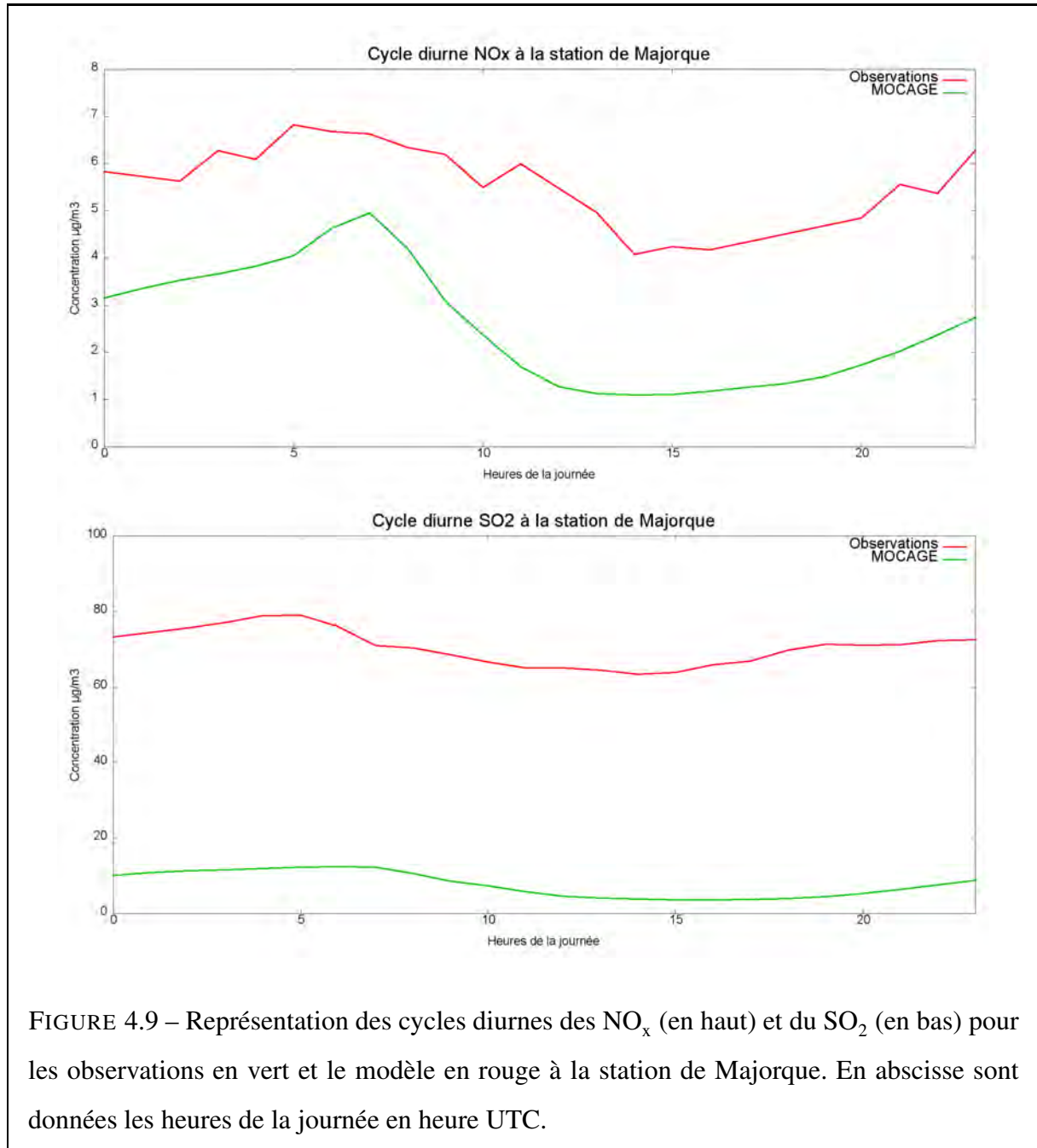


FIGURE 4.9 – Représentation des cycles diurnes des NO_x (en haut) et du SO₂ (en bas) pour les observations en vert et le modèle en rouge à la station de Majorque. En abscisse sont données les heures de la journée en heure UTC.

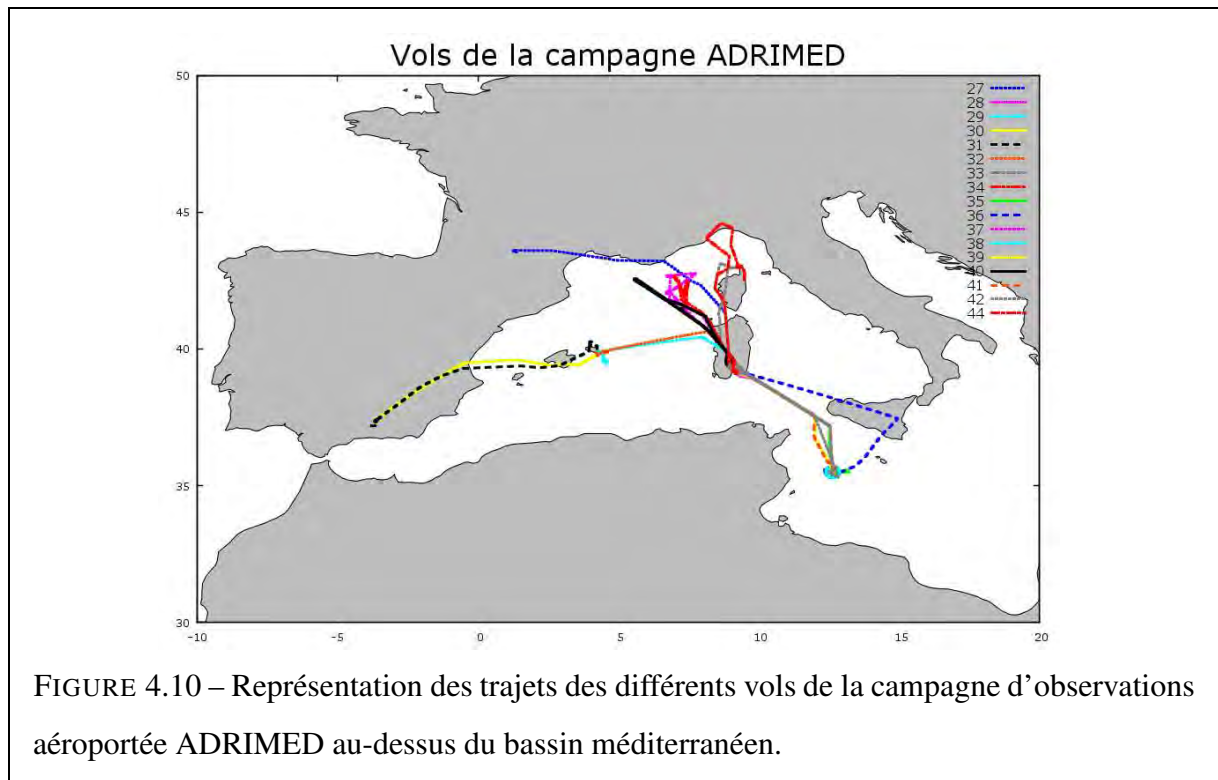
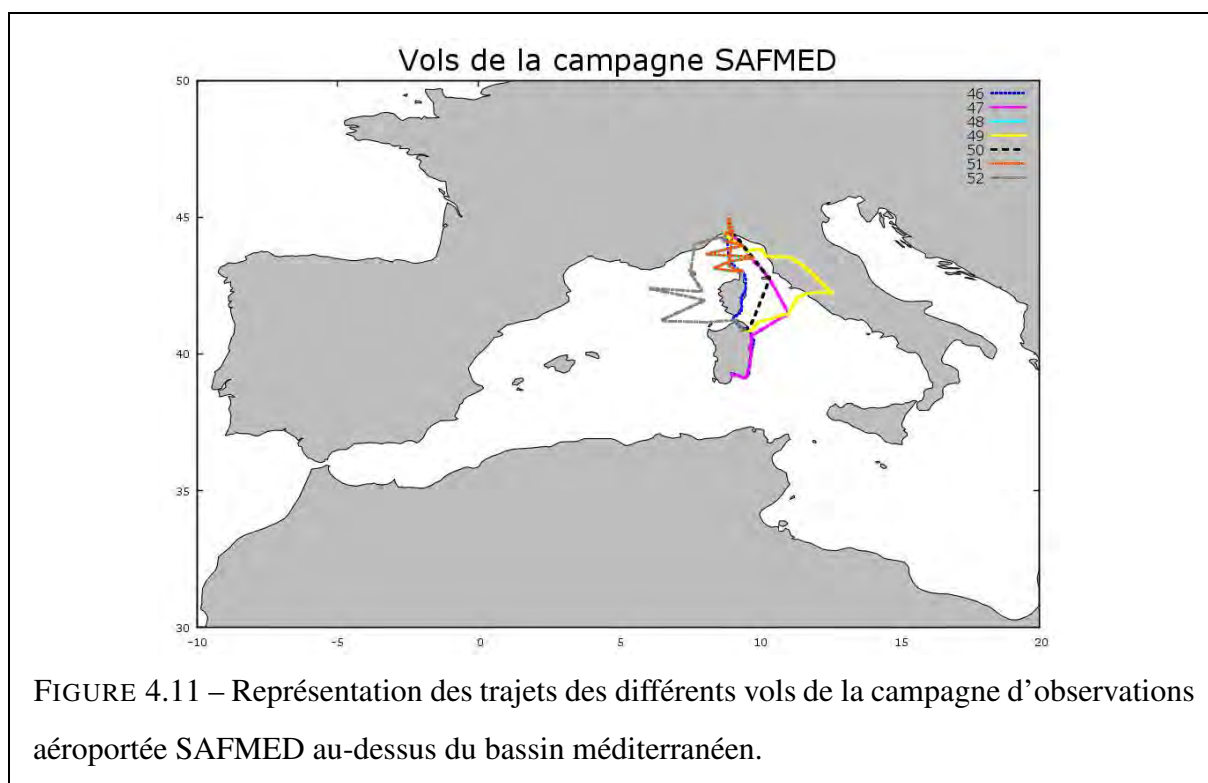


FIGURE 4.10 – Représentation des trajets des différents vols de la campagne d’observations aéroportée ADRIMED au-dessus du bassin méditerranéen.

en mesure, d’environ $100m/s$ ¹⁰, ainsi pour parcourir la longueur d’une maille (environ $20km$) il va lui falloir environ $200s$ ce qui correspond à un peu plus de $3min$. La fenêtre utilisée pour la moyenne glissante a donc été fixée à $3min$.

10. <http://www.safire.fr/>



Numéro de vol	Date	Décollage	Atterrissage
ADRMED			
27	12 Juin	8H22	10h42
28	14 Juin	9H29	12H48
29	16 Juin	8H18	10H24
30	16 Juin	11h59	14H40
31	17 Juin	7H15	9H53
32	17 Juin	11H45	13H43
33	19 Juin	11H35	14H58
34	20 Juin	11H00	14H16
35	22 Juin	8H47	11H25
36	22 Juin	12H53	15H58
37	24 Juin	10H29	12H13
38	28 Juin	10H59	13H29
39	28 Juin	15H27	17H04
40	30 Juin	12H15	15H09
41	2 Juillet	10h09	13H15
42	3 Juillet	8H28	11H54
44	4 Juillet	12H07	14H50
SAFMED			
46	24 Juillet	10H34	13H06
47	24 Juillet	14H21	16H29
48	25 Juillet	13H12	16H02
49	27 Juillet	11H08	13H07
50	27 Juillet	15H33	16H48
51	30 Juillet	13H05	15H50
52	31 Juillet	12H03	15H24

TABLE 4.8 – Tableau présentant les vols des campagnes d’observations intensives ADRI-MED et SAFMED. Les heures sont en heures UTC.

Numéro de vol	Moyenne observations	Moyenne modèle	Biais	MNMB	EQMC	FGE	Corrélation
27	42.98	65.37	25.50	0.47	7.95	0.47	0.55
28	48.87	61.00	11.71	0.23	6.41	0.23	0.70
29	49.91	62.35	11.31	0.21	5.69	0.21	0.41
30	51.89	65.15	12.95	0.23	3.94	0.23	0.52
31	53.90	65.35	10.87	0.18	6.34	0.20	0.41
32	50.79	68.02	14.68	0.25	8.30	0.25	0.42
33	50.13	64.87	14.71	0.26	4.60	0.26	-0.09
34	49.65	67.69	17.76	0.30	8.79	0.30	-0.15
35	44.82	59.83	14.88	0.29	5.07	0.29	0.45
36	43.02	60.21	16.82	0.33	8.32	0.33	0.44
37	61.84	71.01	10.17	0.17	9.26	0.17	0.87
38	57.48	74.23	17.16	0.26	7.31	0.26	0.56
39	59.61	71.06	12.57	0.20	8.85	0.22	-0.15
40	51.24	61.22	9.62	0.18	6.27	0.18	0.41
41	58.05	74.68	16.46	0.25	5.66	0.25	0.57
42	55.07	73.78	18.91	0.29	7.27	0.29	0.12
44	55.64	63.26	8.04	0.14	4.26	0.14	0.81
46	62.97	78.58	15.59	0.22	5.76	0.22	0.00
47	62.82	80.09	16.71	0.23	9.79	0.23	-0.32
48	62.51	74.70	12.19	0.18	4.75	0.18	0.68
49	56.98	73.57	15.68	0.24	5.43	0.24	0.39
50	52.51	70.81	18.25	0.30	4.30	0.30	-0.25
51	50.82	67.84	16.85	0.28	7.83	0.28	0.69
52	60.06	71.08	11.04	0.16	14.83	0.26	-0.24
Médiane	53.20	67.93	14.79	0.23	6.38	0.24	0.42

TABLE 4.9 – Statistiques de comparaisons entre les observations ATR d’ozone et le modèle MOCAGE.

En ce qui concerne l’ozone, les statistiques de tous les vols sont disponibles dans le tableau 4.9. Les résultats de ce tableau montrent un biais positif pour l’ensemble des vols, avec des MNMB variant entre 0.14 et 0.30, sauf pour le vol numéro 27 qui montre un biais plus important avec une valeur de 0.47. C’est un comportement qui correspond aux comparaisons précédentes du chapitre 4 où MOCAGE simule un biais positif par rapport aux différentes mesures d’ozone. En ce qui concerne les corrélations, le tableau 4.9 montre une forte dispersion des corrélations (entre -0.32 et 0.87) entre le modèle et les observations. On observe deux comportements distincts. Un premier ensemble peut être défini comme l’ensemble des vols ayant une corrélation négative. Sur l’ensemble des vols, 7 vols (29%) ne montrent pas de corrélation significative par rapport à la simulation du modèle MOCAGE. Une deuxième catégorie, correspondant à 16 vols (67%) montrent une corrélation supérieure à 0.60, avec 6 vols (25%) ayant une corrélation supérieure à 0.80. Cette deuxième catégorie, qui est majoritaire, montre le bon comportement du modèle vis-à-vis de ces mesures aéroportées. Pour analyser ces deux types de comportement, nous allons discuter plus en détails deux vols, les vols 44 (avec une corrélation de 0.81) et 34 (avec une corrélation de -0.15).

Concernant le monoxyde de carbone, le même travail a été réalisé et on peut trouver les résultats dans le tableau B.1 de l’annexe B. Contrairement à l’ozone, le modèle montre une légère sous-estimation systématique des concentrations en monoxyde de carbone, le MNMB médian est de -0.21 . En ce qui concerne les corrélations, elles sont très basses, ce qui est attendu au vu du bruit qui affecte les observations de CO.

4.2.2.6.a Le cas du vol numéro 44

La figure 4.12 représente la trajectoire et les mesures d’ozone effectuées au cours du vol numéro 44. Ce vol, dont le point de départ est en Corse, remonte ensuite pour survoler le golfe de Gênes et son littoral avant de se rendre au sud de la Sardaigne pour y atterrir. Le modèle MOCAGE montre un biais positif comme dans tous les vols, mais il arrive à bien reproduire l’évolution générale de la concentration en ozone au cours du vol. On notera le maximum local vers 12h dans le modèle qui correspond à la descente de l’avion à une altitude très basse. Ce maximum local est également présent dans les observations, mais plus marqué. Menut et al.

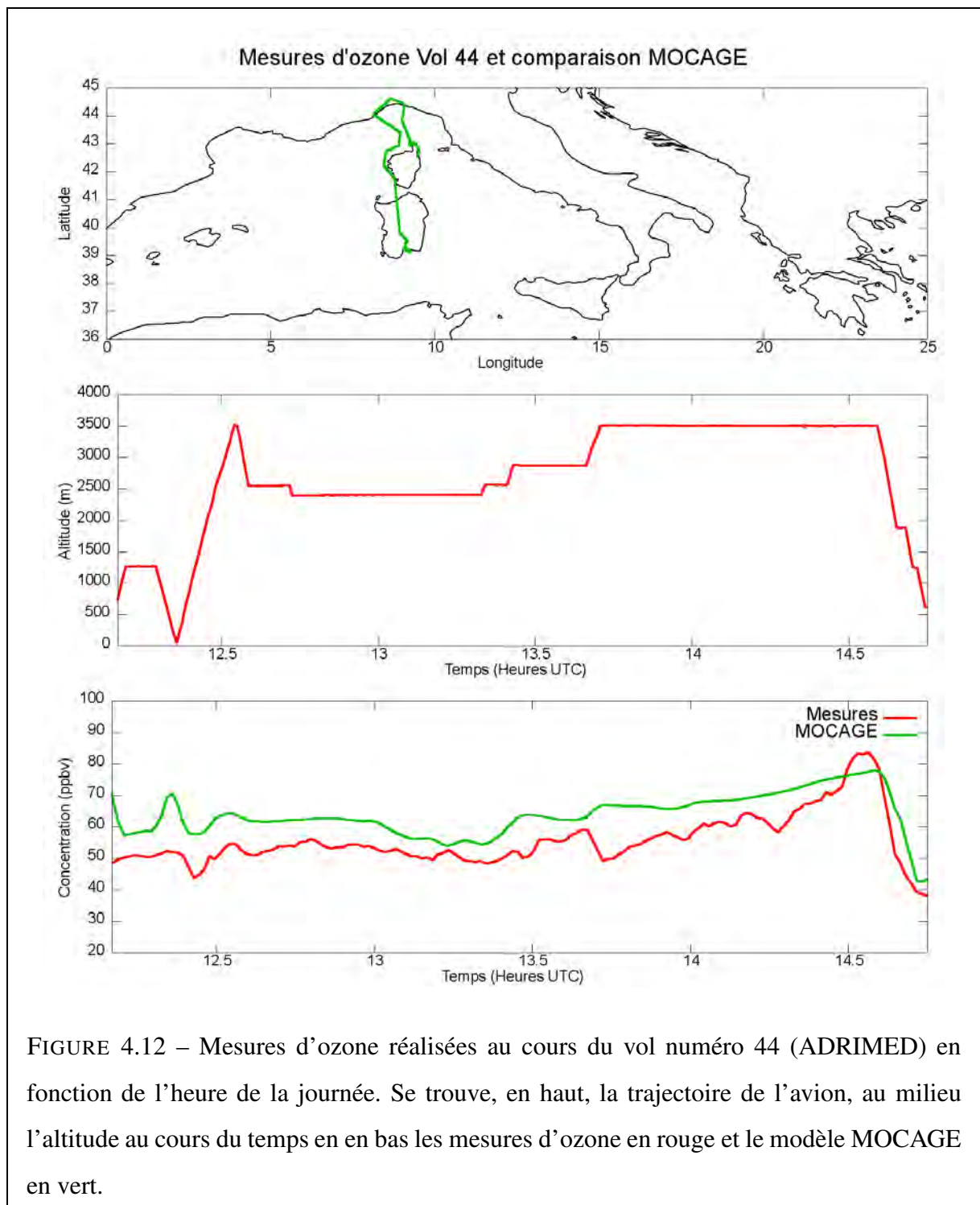
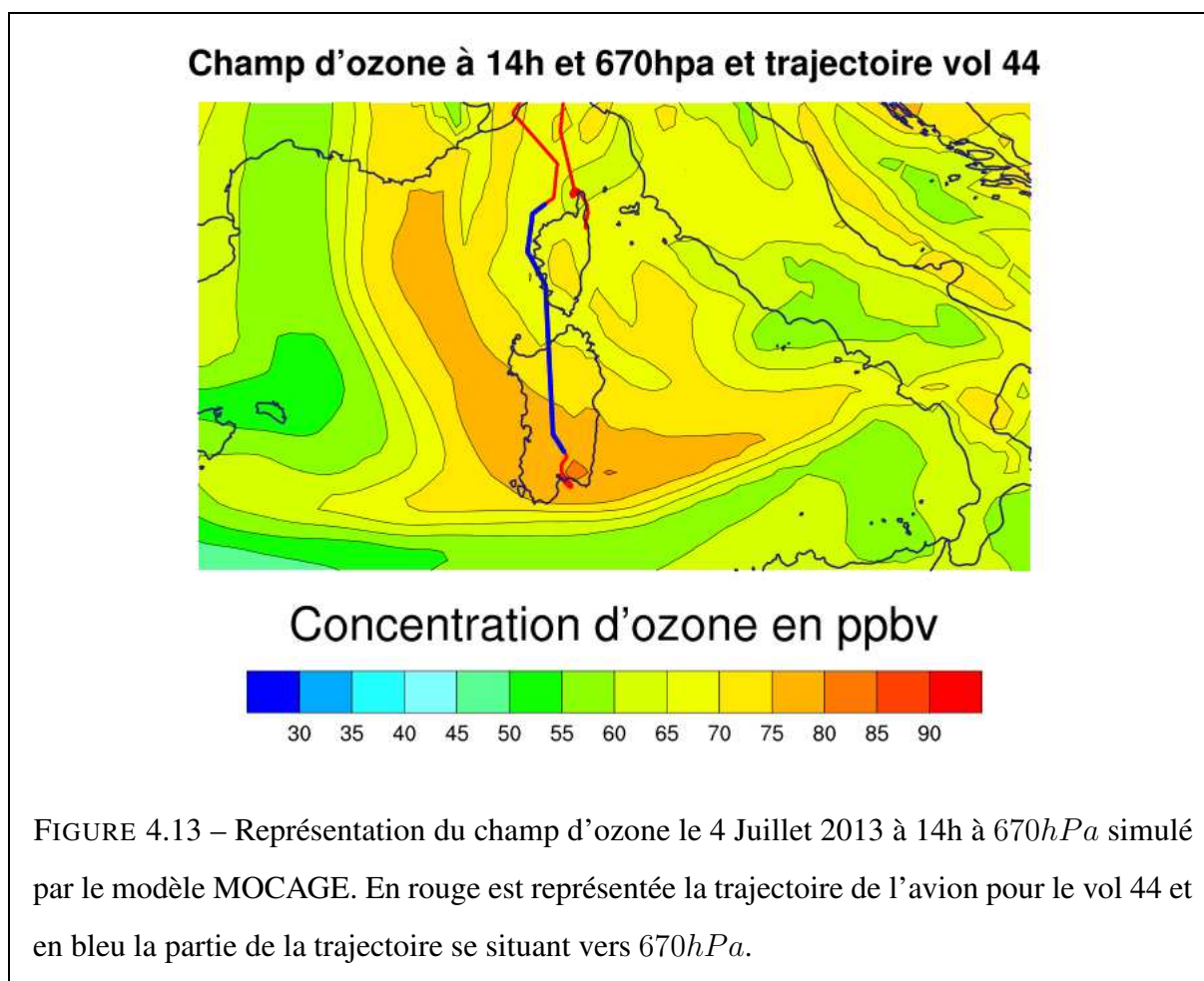


FIGURE 4.12 – Mesures d’ozone réalisées au cours du vol numéro 44 (ADRIMED) en fonction de l’heure de la journée. Se trouve, en haut, la trajectoire de l’avion, au milieu l’altitude au cours du temps en en bas les mesures d’ozone en rouge et le modèle MOCAGE en vert.



(2015) ont aussi utilisé les données avion de la campagne ADRIMED pour valider des simulations du modèle CHIMERE. CHIMERE surestime aussi l'ozone à basse altitude. Comme discuté dans Menut et al. (2015), les modèles ont tendance, de manière générale, à surestimer l'ozone de surface au dessus des surfaces marines à cause d'une mauvaise représentation du dépôt sec dans ces régions.

On note dans la deuxième moitié du vol, lors du palier vers 3500m, une augmentation de l'ozone au fil du voyage vers le sud qui est bien représentée par le modèle. Ce morceau de trajectoire s'effectue vers 670hPa. La figure 4.13 représente le champ d'ozone à 670hPa et la trajectoire de l'avion. On voit bien le gradient en ozone que traverse l'avion avant de redescendre afin de se poser. A la fin de ce palier, on note une légère sous-estimation du modèle MOCAGE. Sur la figure 4.13, on note une zone de plus forte concentration, dont le maximum est simi-

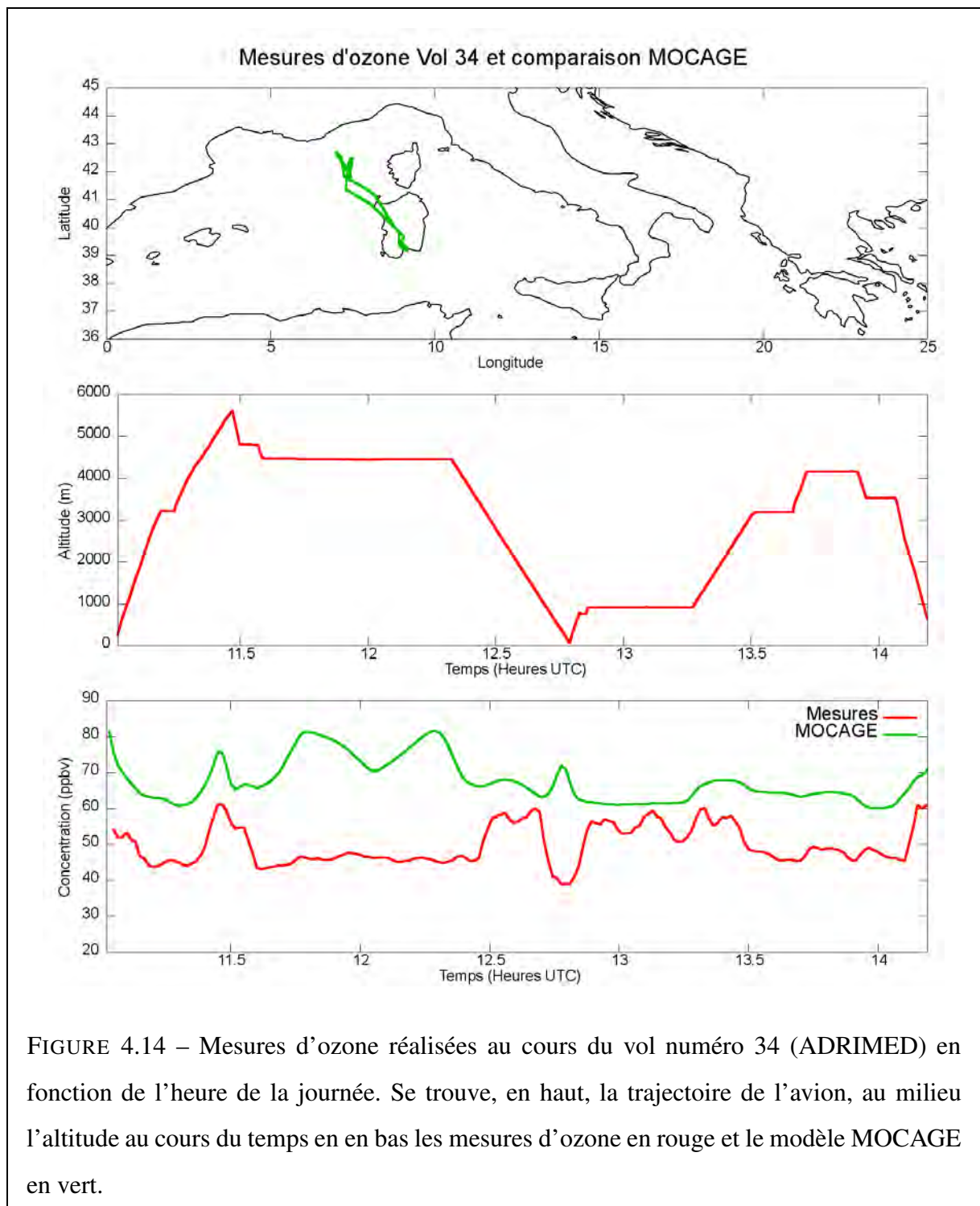
laire à celui mesuré, juste avant la phase de descente de l'avion. La différence modèle-mesure pourrait s'expliquer par un décalage en terme de positionnement géographique par rapport à une zone de fort ozone identifiée comme provenant d'une intrusion d'air stratosphérique dans la troposphère. La descente finale, correspondant à une baisse significative des niveaux d'ozone est également bien représentée. De manière générale, les observations réalisées lors de ce vol sont bien reproduites par le modèle MOCAGE en dehors du biais systématique.

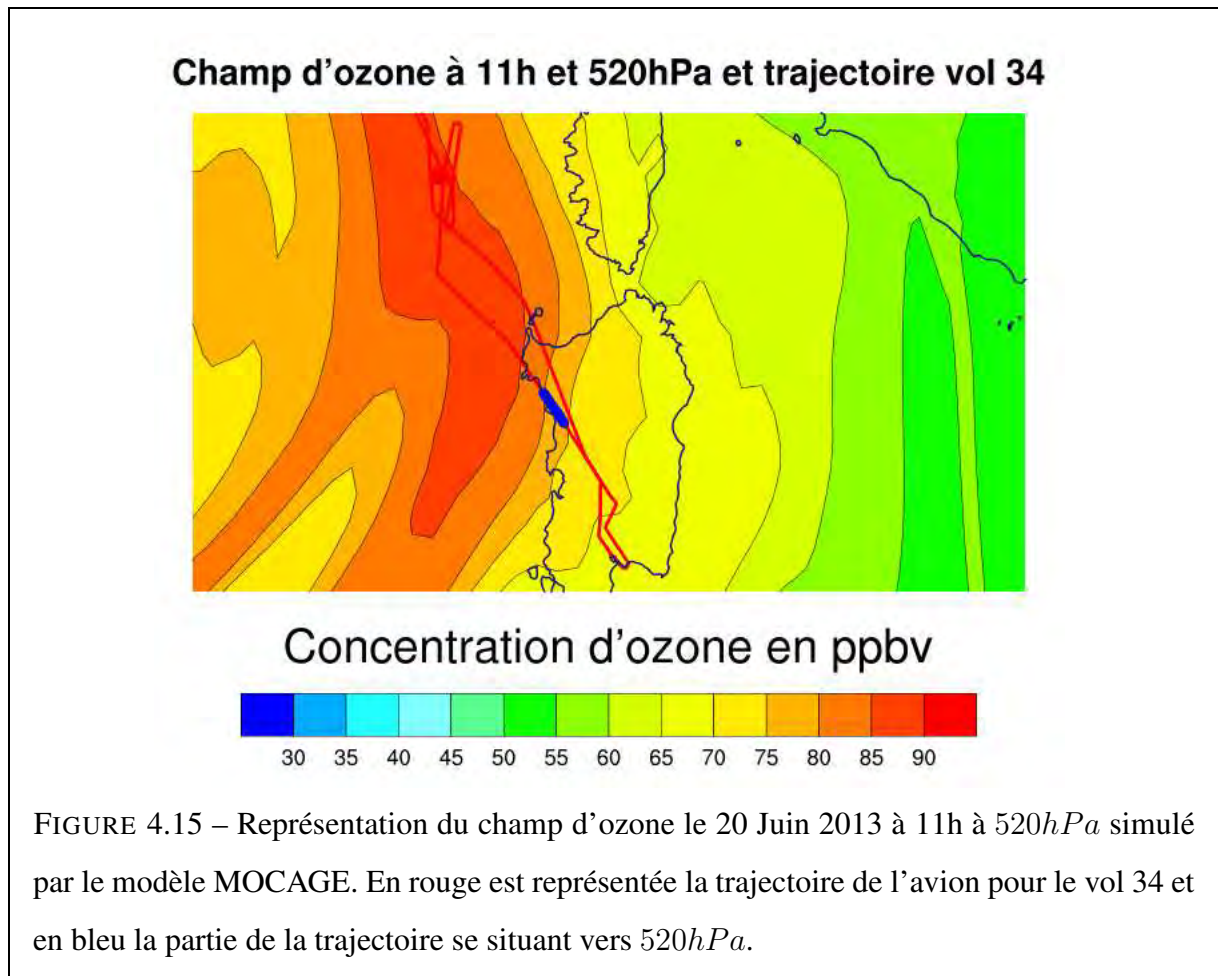
4.2.2.6.b Le cas du vol numéro 34

La figure 4.14 représente la trajectoire et les mesures d'ozone effectuées au cours du vol numéro 34. Durant ce vol, l'avion décolle du sud de la Sardaigne, monte rapidement assez haut pour aller entre la Corse et Barcelone où il fait une boucle avant de réaliser une descente, puis remonte par palier avant d'aller se poser en Sardaigne à nouveau. C'est un vol qui fait partie des vols mal représentés par le modèle.

Plusieurs éléments sont à noter sur la série temporelle d'ozone. Le premier élément est la bonne représentation du pic en ozone vers 11.5h qui correspond à la montée de l'avion au point culminant du vol vers 5500m (520hPa). La figure 4.15 représente le champ d'ozone à 520hPa et la trajectoire de l'avion. On y voit que l'avion monte dans une zone correspondant à un gradient associé à une zone de fortes concentrations en ozone avant de redescendre.

Le deuxième élément remarquable sur la série temporelle correspond au palier que fait l'avion vers 4500m (600hPa) entre 11.5h et 12.5h. Au cours de ce palier, le modèle voit deux maximums consécutifs dans les concentrations en ozone. La figure 4.16 représente le champ d'ozone à 600hPa et la trajectoire de l'avion. Lors de ce palier, l'avion vole dans un premier temps vers le nord-ouest, avant de prendre une direction plutôt nord, puis il fait demi-tour vers le sud avant de descendre en altitude. Durant la première phase de ce palier à 600hPa, l'avion rentre puis ressort, dans la simulation, d'une zone de forte concentrations en ozone (sans la traverser). Ceci explique le premier maximum dans le modèle. Au cours de la deuxième phase, après le demi-tour, l'avion croise à nouveau vers cette zone avant de descendre en altitude. Ceci explique le deuxième maximum vu par le modèle. Cette zone de maximum en ozone est liée à celle déjà rencontrée précédemment à 520hPa dans les observations. La différence entre les

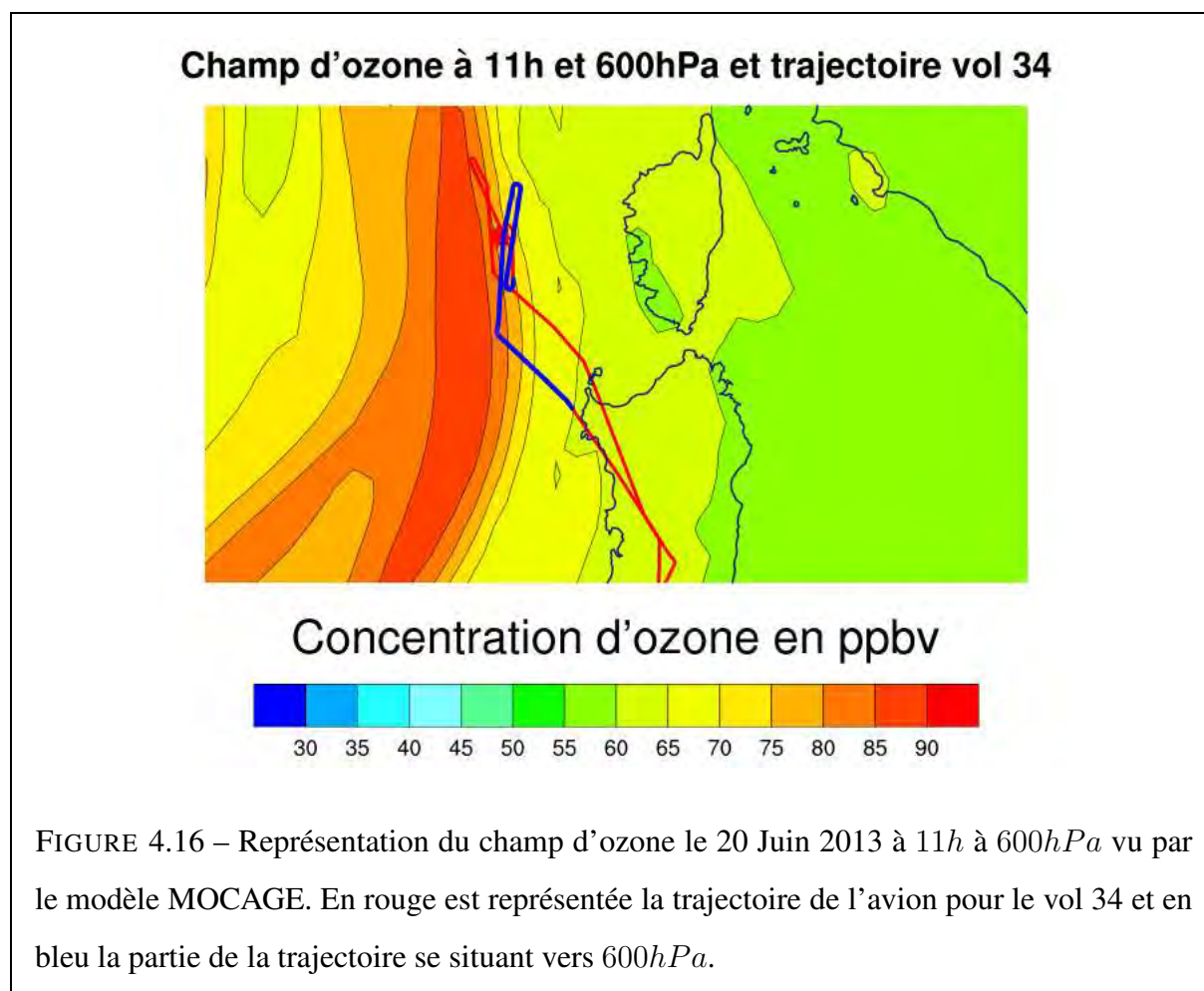




mesures et la simulation est probablement due à un mauvais positionnement de la zone de fortes concentrations en ozone dans le modèle.

Le troisième élément correspond à la descente de l'avion proche de la surface vers 12.8h. Le modèle prévoit un maximum dans la série temporelle, alors que les mesures montrent un minimum. La figure 4.17 représente le champ d'ozone à la surface et la trajectoire de l'avion. Sur cette figure on y voit un fort gradient ouest-est dans les concentrations en ozone. Encore une fois, un positionnement un peu décalé par rapport à la réalité, associé à la surestimation de l'ozone en basse couche, peut expliquer le comportement du modèle.

Menut et al. (2015) montrent les résultats du modèle CHIMERE sur ce même vol. Le modèle CHIMERE présente également un léger double maximum entre 11.5h et 12.5h et ne voit pas la baisse de concentration en ozone associée à la descente de l'avion proche de la surface, sans



pour autant présenter un maximum.

Les observations aéroportées sont représentatives d'une zone assez petite autour de l'avion. Il n'est ainsi pas surprenant de voir des différences entre les observations et la simulation du modèle. En particulier, nous avons montré qu'une erreur dans la localisation exacte des pics peut sanctionner lourdement les statistiques du modèle.

4.2.2.7 Conclusion sur la comparaison aux observations

Nous avons utilisé différentes sources d'informations pour réaliser cette validation. Les données *in situ*, à la surface ou aéroportées, se concentrent sur continent au nord du domaine pour les données AQeR et la partie ouest du bassin méditerranéen pour les données ChArMEx. Les

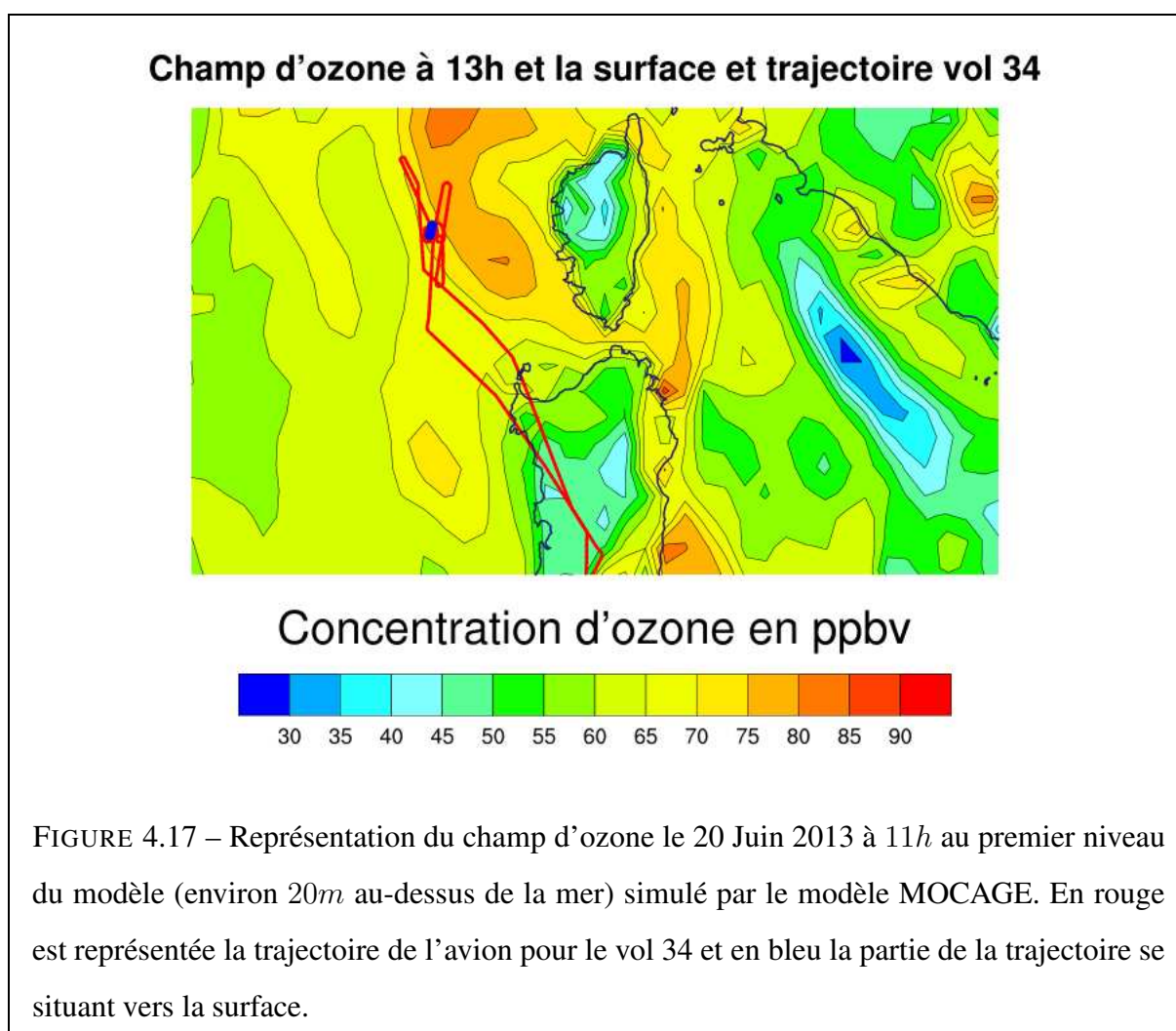


FIGURE 4.17 – Représentation du champ d'ozone le 20 Juin 2013 à 11h au premier niveau du modèle (environ 20m au-dessus de la mer) simulé par le modèle MOCAGE. En rouge est représentée la trajectoire de l'avion pour le vol 34 et en bleu la partie de la trajectoire se situant vers la surface.

données d'épaisseurs optiques permettent de valider un domaine plus étendu d'un point de vue géographique, mais donnent une vision intégrée sur la verticale et sur l'ensemble des aérosols.

Les comparaisons aux observations permettent de déduire des tendances générales sur le comportement du modèle. Elles montrent globalement une légère sous-estimation des aérosols sur l'ensemble du domaine. Cette remarque ne s'applique pas pour les nitrates qui sont surestimés, parfois fortement, du fait de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique qui n'est pas toujours vérifiée, notamment en milieu marin. C'est une des limites du modèle dans sa configuration actuelle.

En ce qui concerne les polluants gazeux, ces comparaisons montrent une surestimation gé-

nérale de l’ozone du modèle, tant sur terre que sur mer. Ce biais positif en ozone est une faiblesse connue du modèle (Lacressonnière et al., 2012; Young et al., 2013).

On notera le manque de données d’observations *in situ* sur le bassin méditerranéen pour réaliser une validation vraiment complète en particulier sur l’Afrique du Nord que nous n’avons pas pu valider ici.

4.3 Les aérosols sur le bassin méditerranéen

Dans la partie précédente, on a montré la validité de la simulation. Elle va désormais être utilisée pour analyser le bilan des aérosols sur le bassin méditerranéen au cours de l’année 2013. Dans un premier temps, nous montrerons les concentrations moyennes d’aérosols avant de s’intéresser au bilan de ces derniers.

4.3.1 Concentrations des aérosols sur le bassin méditerranéen

Les aérosols sur le bassin méditerranéen seront présentés dans un premier temps sur le domaine de simulation avant de faire un zoom sur le bassin en lui-même. La figure 4.18 présente les moyennes mensuelles pour l’année 2013 de la colonne totale de poussières désertiques simulée par le modèle MOCAGE. Cette figure permet d’illustrer la saisonnalité dans les émissions de poussières désertiques qui sont plus importantes au printemps. Elle permet également d’observer les trajectoires prises par les poussières lors du transport de ces dernières. En particulier les mois de mars à juin présentent des épisodes de particules désertiques remontant vers le nord, au dessus de la mer Méditerranée. Les trajectoires majoritaires de transport de poussières restent cependant le transport vers le sud-ouest, s’exportant ainsi vers l’Atlantique.

Les moyennes mensuelles pour l’année 2013 de la colonne totale de sels marins simulée par le modèle MOCAGE sont présentées dans la figure 4.19. Cette figure illustre, dans une moindre mesure, la saisonnalité dans les émissions de sels marins qui dépendent de la vitesse du vent. La multiplication des dépressions durant la période hivernale, accompagnées de vent plus ou moins violents explique qu’il y a un peu plus d’émissions de sels marins en cette période. La zone où il y a le plus d’émissions, et de ce fait de fortes concentrations en sels marins, est la

partie de l'océan Atlantique présente dans le domaine. Il est cependant à noter des concentrations assez importantes également sur la mer Méditerranée, notamment en février par exemple. Une dernière zone qui ressort est la mer Rouge, où il y a beaucoup d'émissions également. Ce phénomène provient de l'accélération du vent s'engouffrant au milieu du relief environnant.

La colonne totale d'aérosols de carbone organique, simulée par le modèle MOCAGE (figure 4.20) présente des concentrations particulièrement fortes, pour les mois de juillet et août par rapport aux autres mois de l'année. Ces fortes concentrations proviennent d'un import important provenant de feux de forêts ayant eu lieu en Amérique du Nord. Elles sont beaucoup moins marquées sur la figure 4.21 qui présente les moyennes mensuelles des concentrations à la surface ce qui démontre qu'une part importante de ces aérosols est située en altitude. Sur la figure 4.21, les zones fortement polluées sont bien visibles sur ces cartes, de grandes villes comme Paris ou Barcelone, la plaine du Po, la vallée du Nil ou encore le nord-est de la Turquie par exemple.

La figure 4.22 présente les moyennes mensuelles pour l'année 2013 de la colonne totale d'aérosols de carbone suie simulée par le modèle MOCAGE. On retrouve un comportement d'import des feux de biomasses nord-américains, pour les mois de juillet et d'août, similaire à ce que l'on trouvait pour les aérosols organiques primaires, mais à des concentrations de l'ordre de 4 fois plus faible. Les moyennes mensuelles des concentrations à la surface, présentées dans la figure 4.23, présentent elles aussi un ratio de l'ordre de 4 par rapport aux concentrations de carbone organique à la surface.

La figure 4.24 montre une concentration assez importante des sulfates par rapport aux autres aérosols anthropiques déjà présentés. On note une zone de fortes concentrations dans le sud-est du domaine entre les mois de juillet et d'octobre. La figure 4.25 présente les moyennes mensuelles des concentrations à la surface et permet de montrer que la zone de fortes concentrations en sulfates au dessus de la mer Rouge est une structure située en altitude. Elle provient des fortes émissions de bateaux sur la mer Rouge et la partie est du bassin méditerranéen soulevées par une zone d'ascendance dans cette région. La figure 4.25 illustre aussi la forte pollution aux sulfates dans l'Europe de l'Est, notamment durant les mois d'hiver liée aux émissions de SO₂ industrielles et de combustion.

Les moyennes mensuelles des colonnes totales de nitrates sont présentées sur la figure 4.26.

La pollution aux nitrates est importante notamment dans l'Europe du Nord et la plaine du Po, et plus largement dans le golf de Gênes. La figure 4.27, des moyennes mensuelles des concentrations à la surface, montre le lien fort entre les nitrates et les sels marins qui existe du fait de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique, dans cette version de MOCAGE, qui permet un transfert trop rapide de l'acide nitrique dans la phase aérosols lors de l'interaction avec de gros aérosols. Ces nitrates, sur mer, sont formés à partir de l'acide nitrique qui résulte de l'interaction entre le rayonnement solaire, l'ozone et l'humidité. Une deuxième zone de fortes concentrations en nitrates, située au nord du domaine de simulation, est plus importante en hiver. Ici l'acide nitrique a une autre origine. Il provient de l'hydrolyse du N_2O_5 à la surface des aérosols.

Les ammoniums, dont les colonnes totales sont présentées dans la figure 4.28, ont un comportement similaire à celui des sulfates avec une zone de fortes concentrations au niveau du sud-est du domaine. L'explication est la même, avec des zones d'émissions d'ammoniac similaires au SO_2 sur l'est de l'Afrique du Nord et la péninsule Arabique. La figure 4.29 présente les moyennes mensuelles des concentrations d'ammoniums à la surface. Les structures des cartes de concentrations à la surface sont similaires aux concentrations à la surface des sulfates et des nitrates sur terre. C'est un résultat attendu en considérant la forte tendance à la formation de nitrate et de sulfate d'ammonium.

Colonnes totales de poussières desertiques (kg/m²)

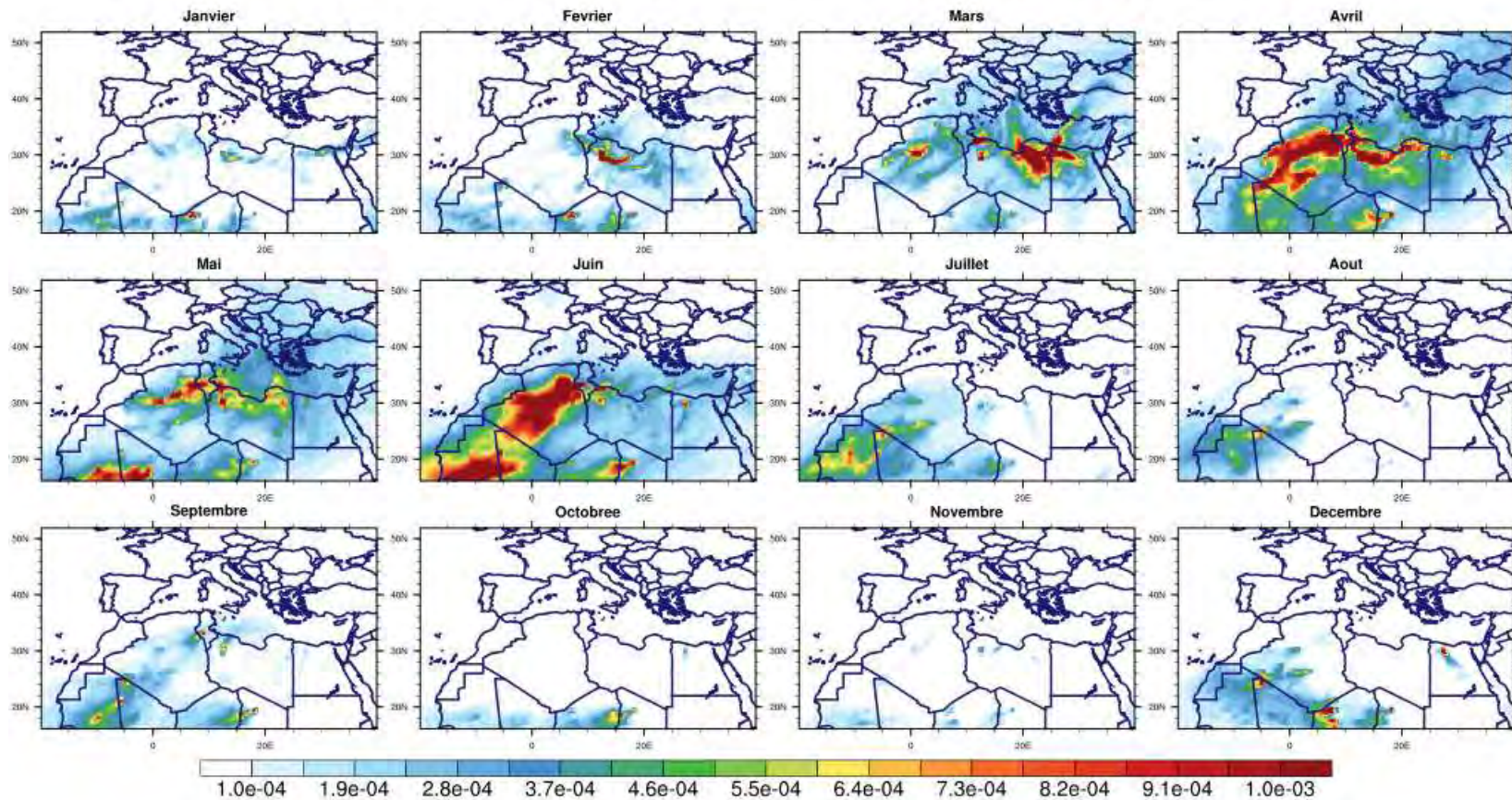


FIGURE 4.18 – Cartes des moyennes mensuelles des colonnes totales de poussières désertiques simulées par le modèle MOCAGE pour l'année 2013.

Colonnes totales de sels marins (kg/m²)

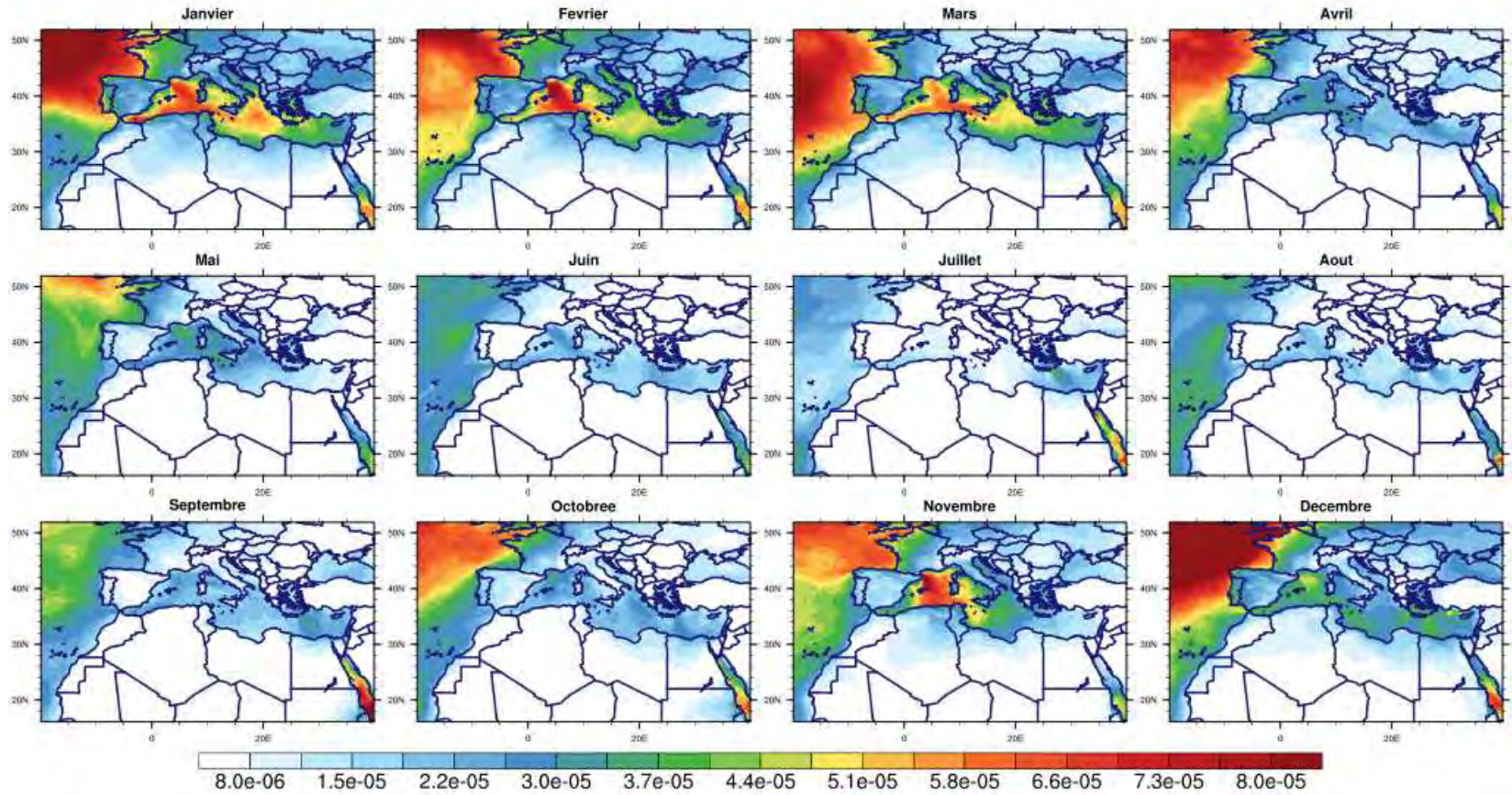


FIGURE 4.19 – Carte des moyennes mensuelles des colonnes totales de sels marins simulées par le modèle MOCAGE pour l'année 2013.

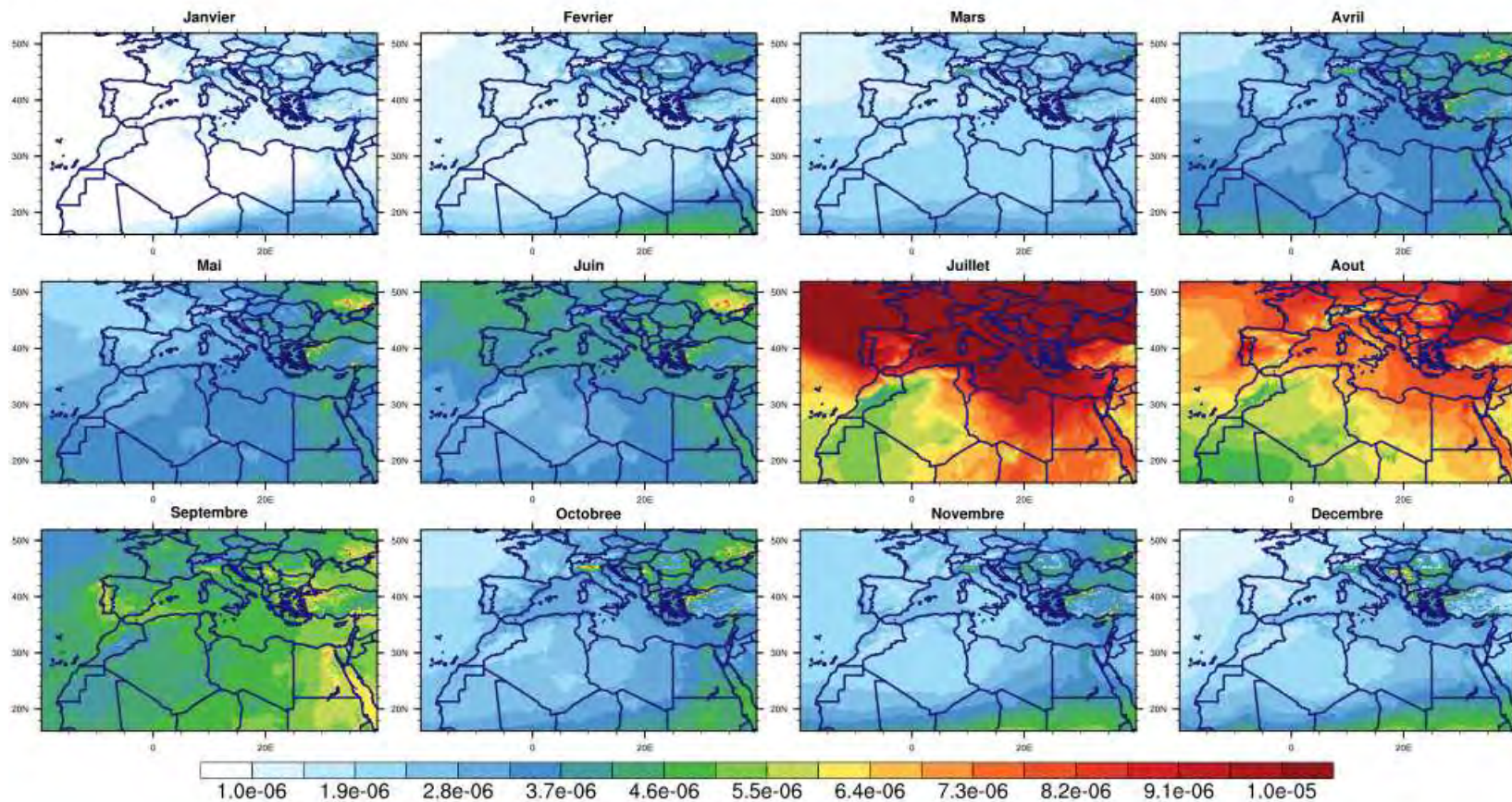
Colonnes totales des carbone organiques (kg/m^2)

FIGURE 4.20 – Carte des moyennes mensuelles des colonnes totales d'aérosols de carbone organique simulées par le modèle MOCAGE pour l'année 2013.

Concentration d'aérosols de carbone organique a la surface ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

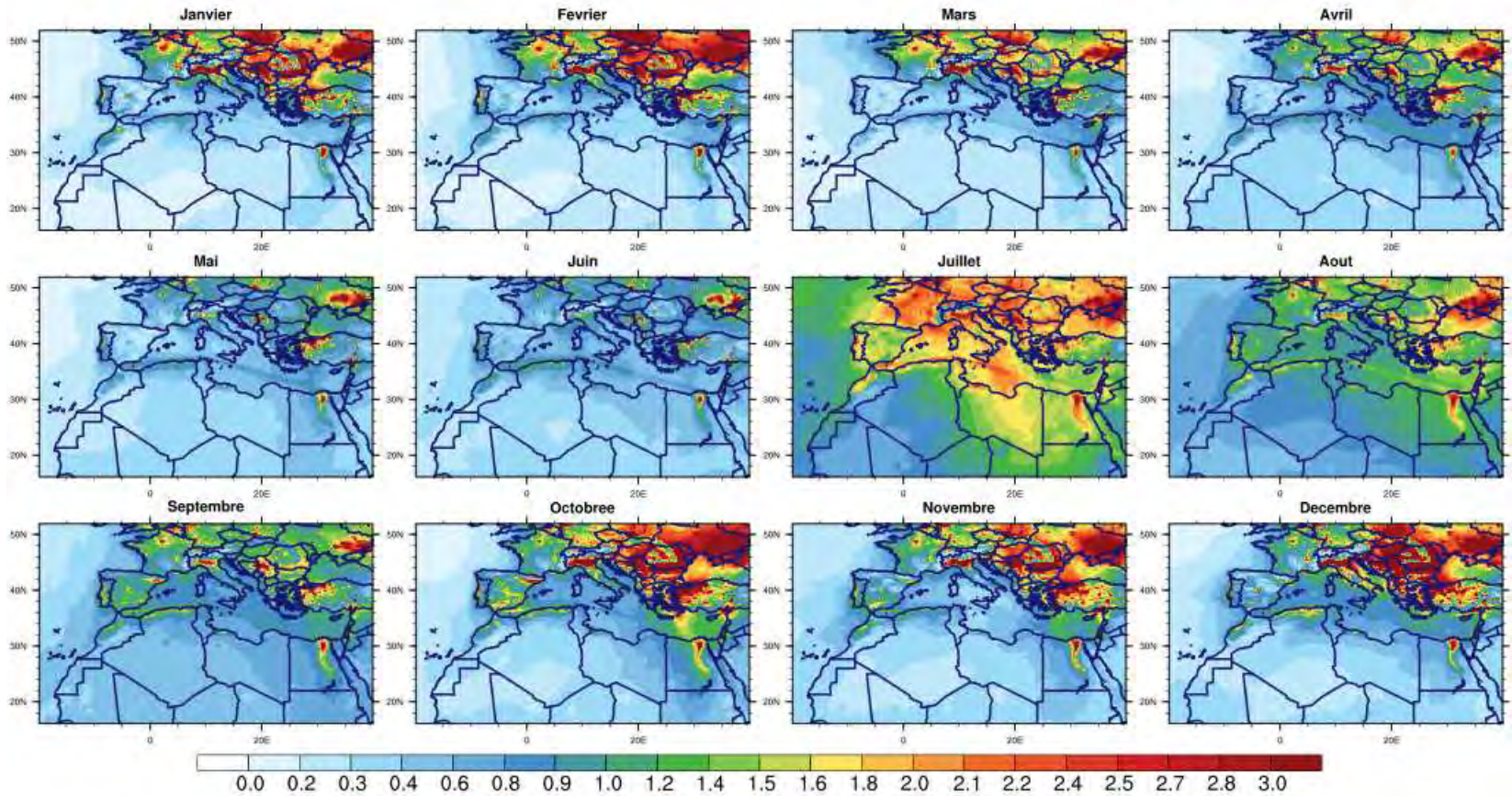
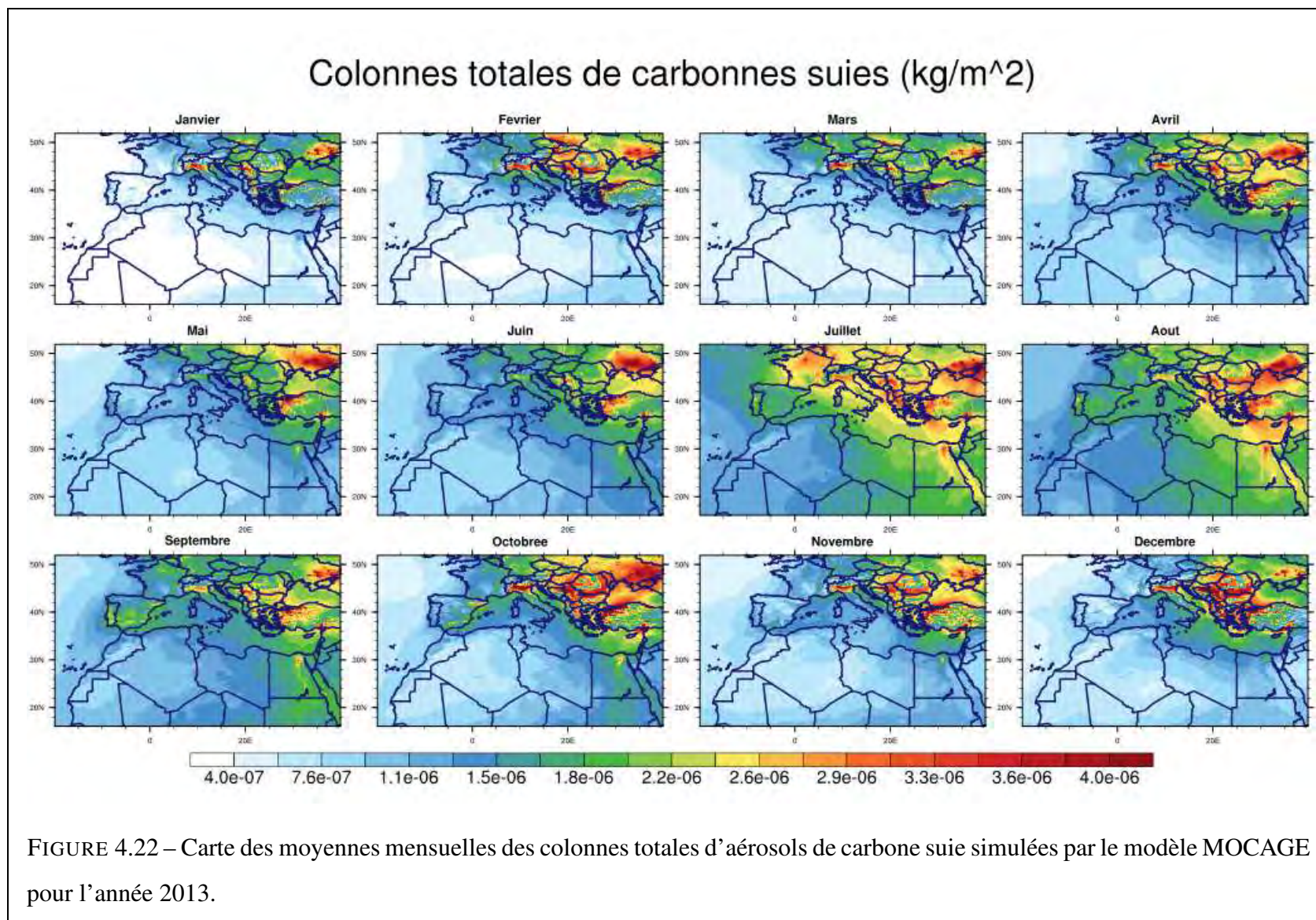


FIGURE 4.21 – Carte des moyennes mensuelles des concentrations à la surface d'aérosols de carbone organique simulées par le modèle MOCAGE pour l'année 2013.



Concentration de carbones suies a la surface (microg/m³)

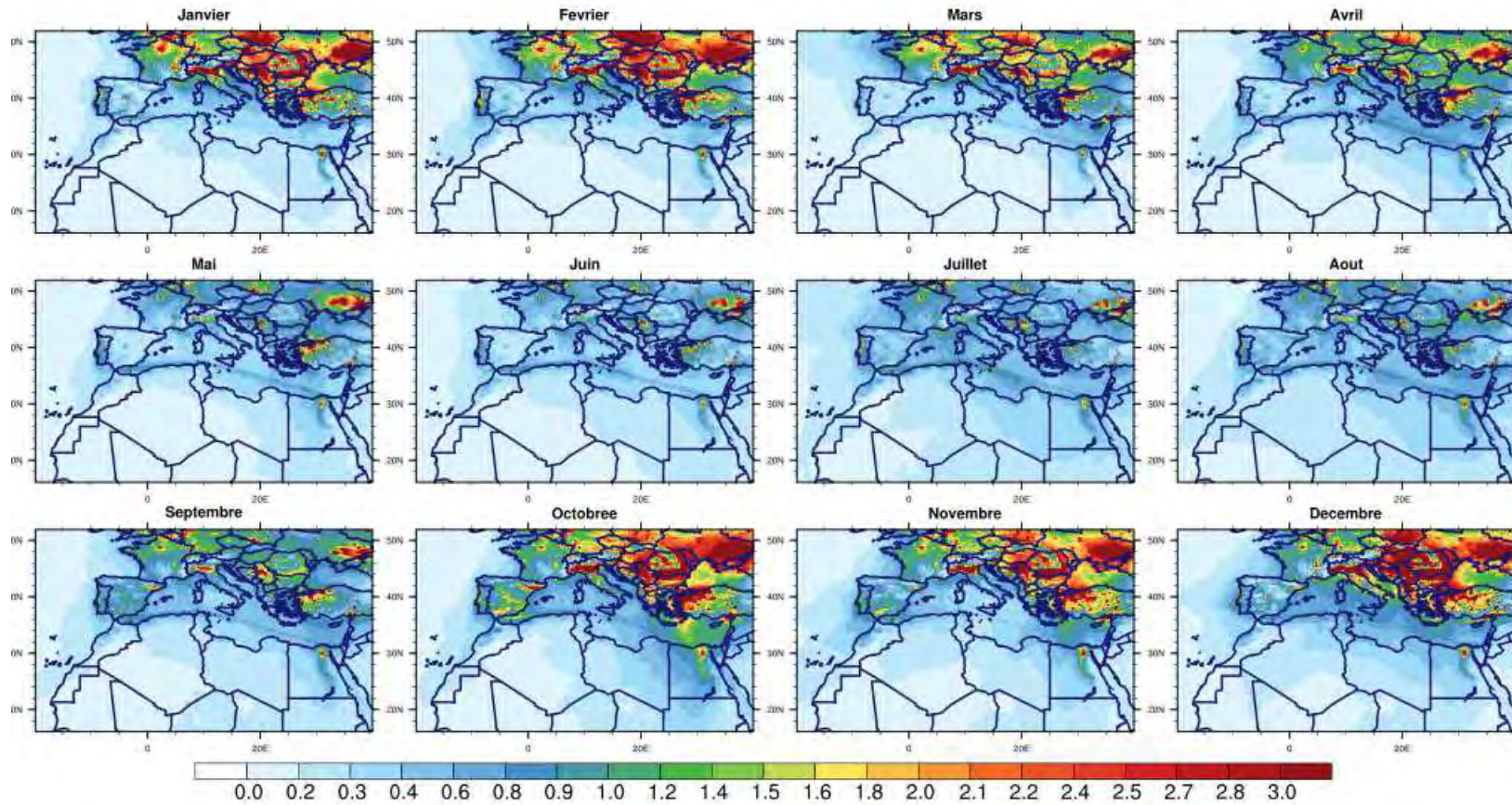
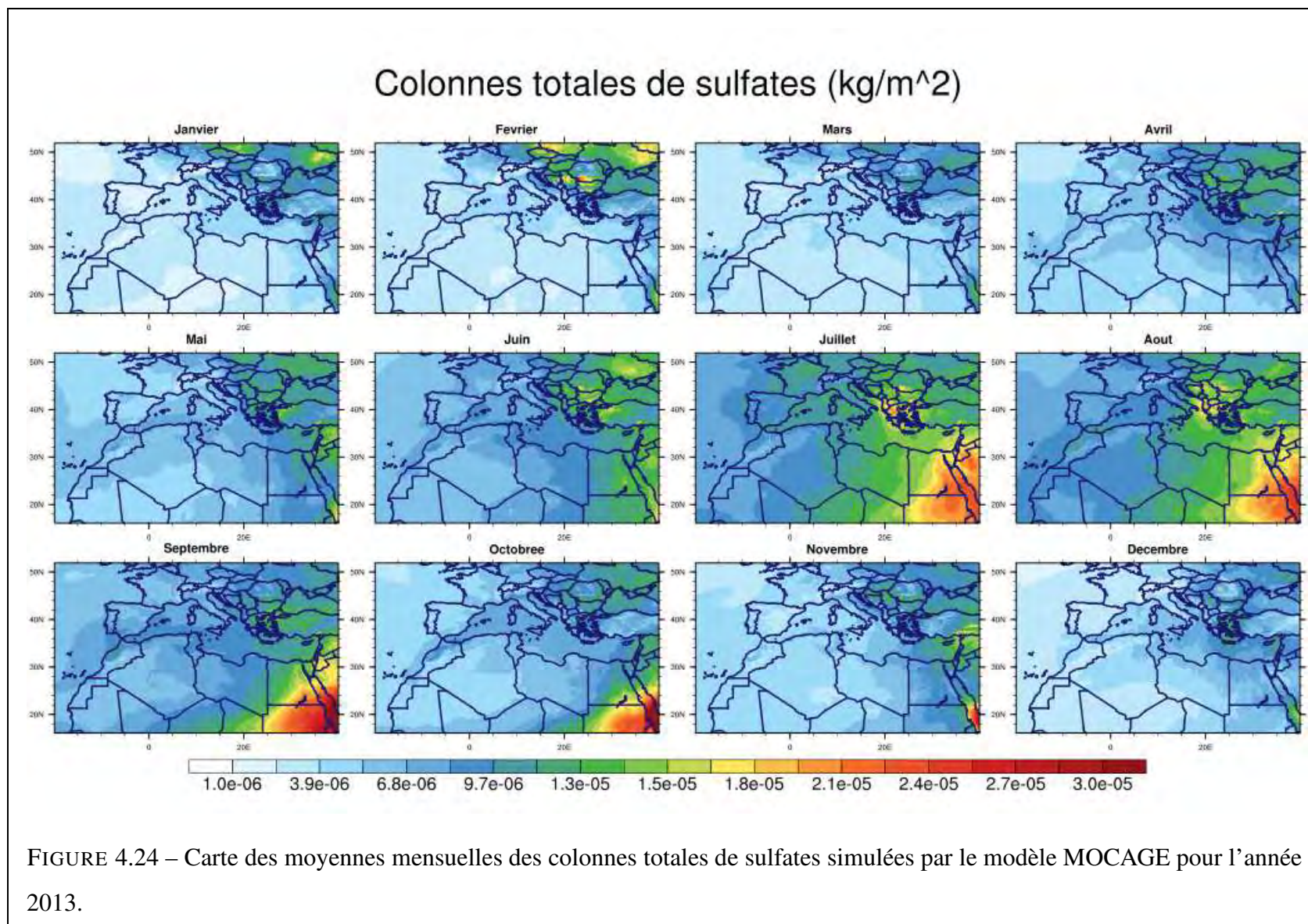


FIGURE 4.23 – Carte des moyennes mensuelles des concentrations à la surface d’aérosols de carbone suie simulées par le modèle MOCAGE pour l’année 2013.



Concentration de sulfates a la surface (microg/m³)

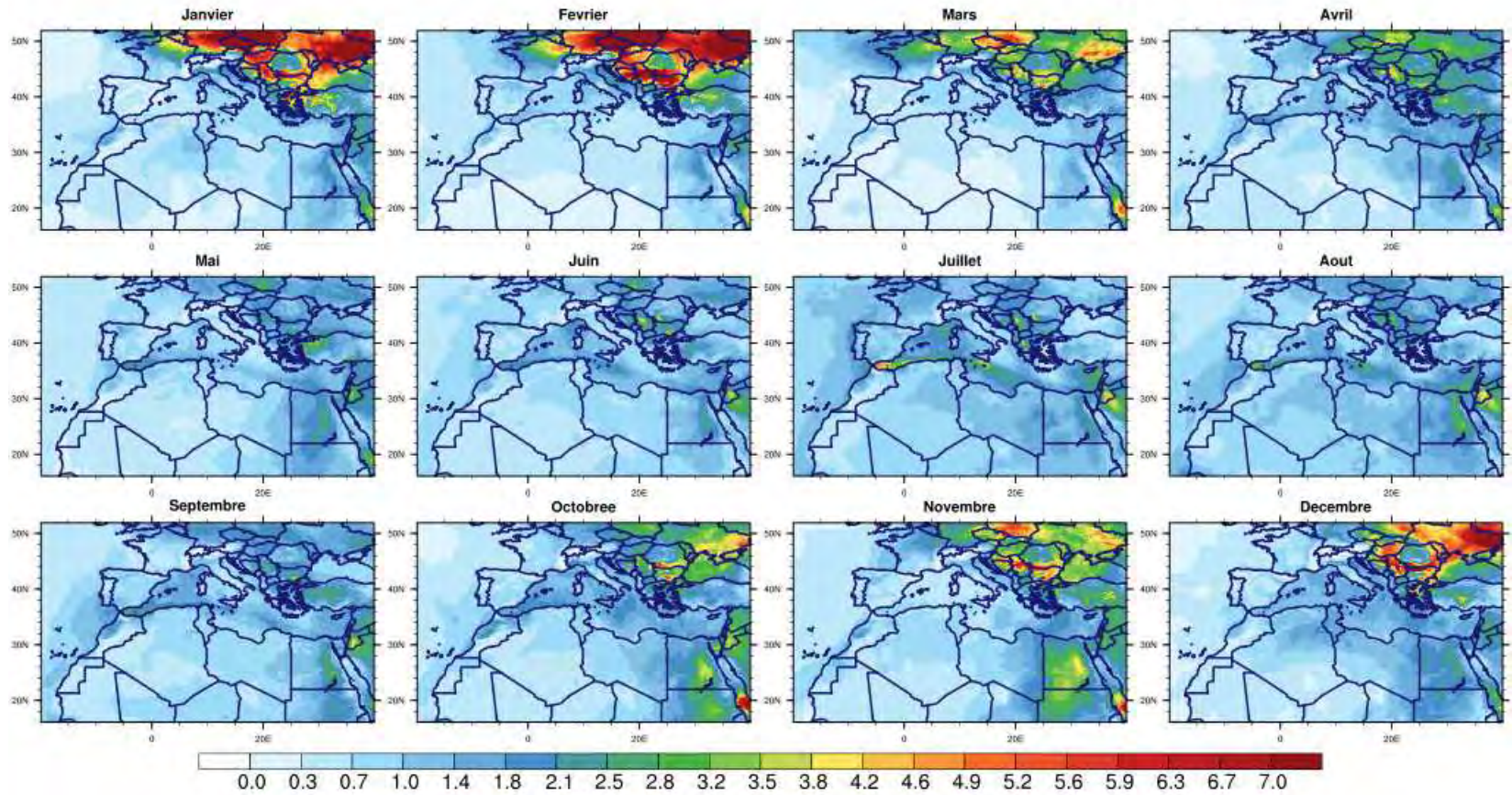


FIGURE 4.25 – Carte des moyennes mensuelles des concentrations à la surface de sulfates simulées par le modèle MOCAGE pour l’année 2013.

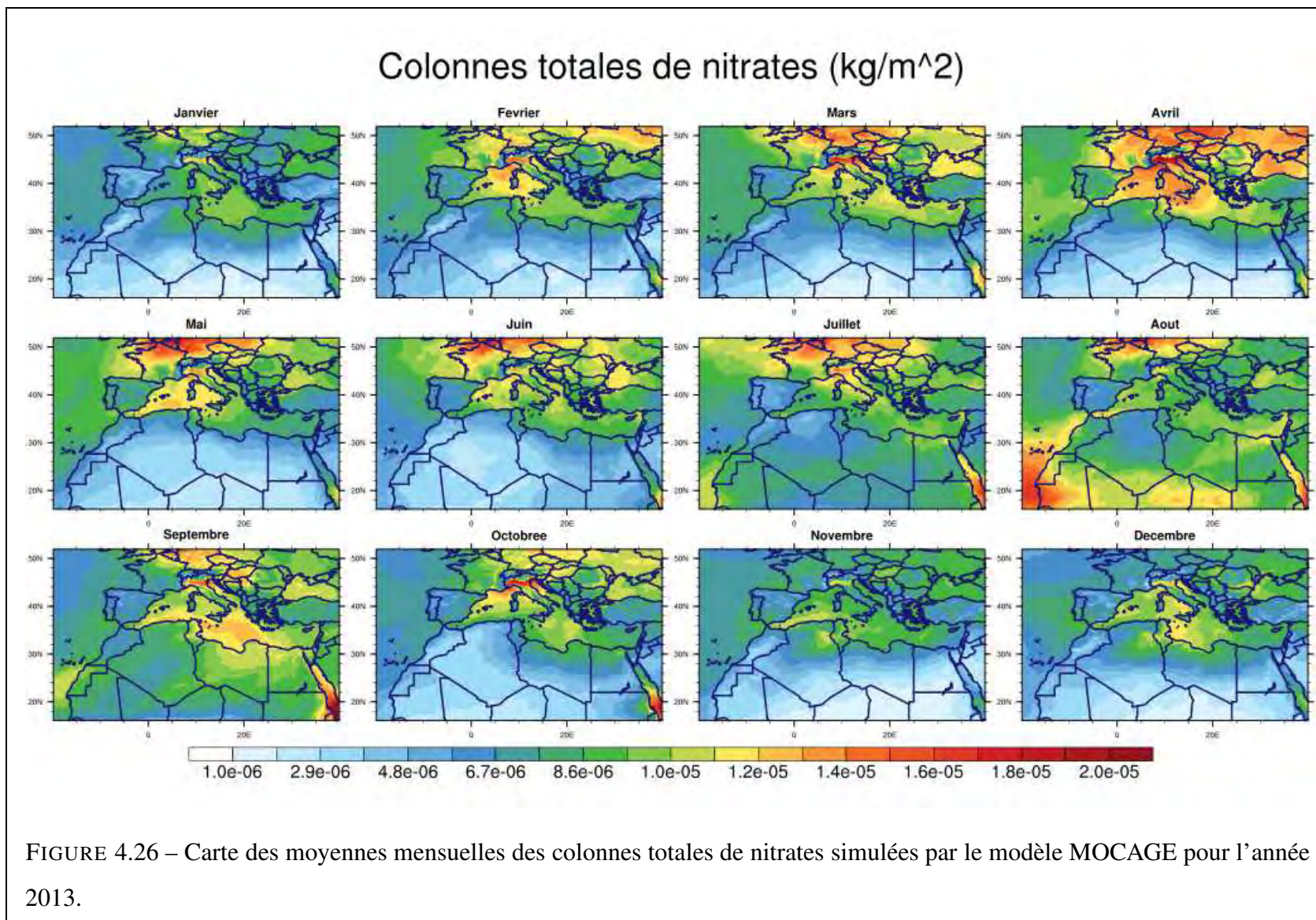


FIGURE 4.26 – Carte des moyennes mensuelles des colonnes totales de nitrates simulées par le modèle MOCAGE pour l'année 2013.

Concentration de nitrates à la surface (microg/m³)

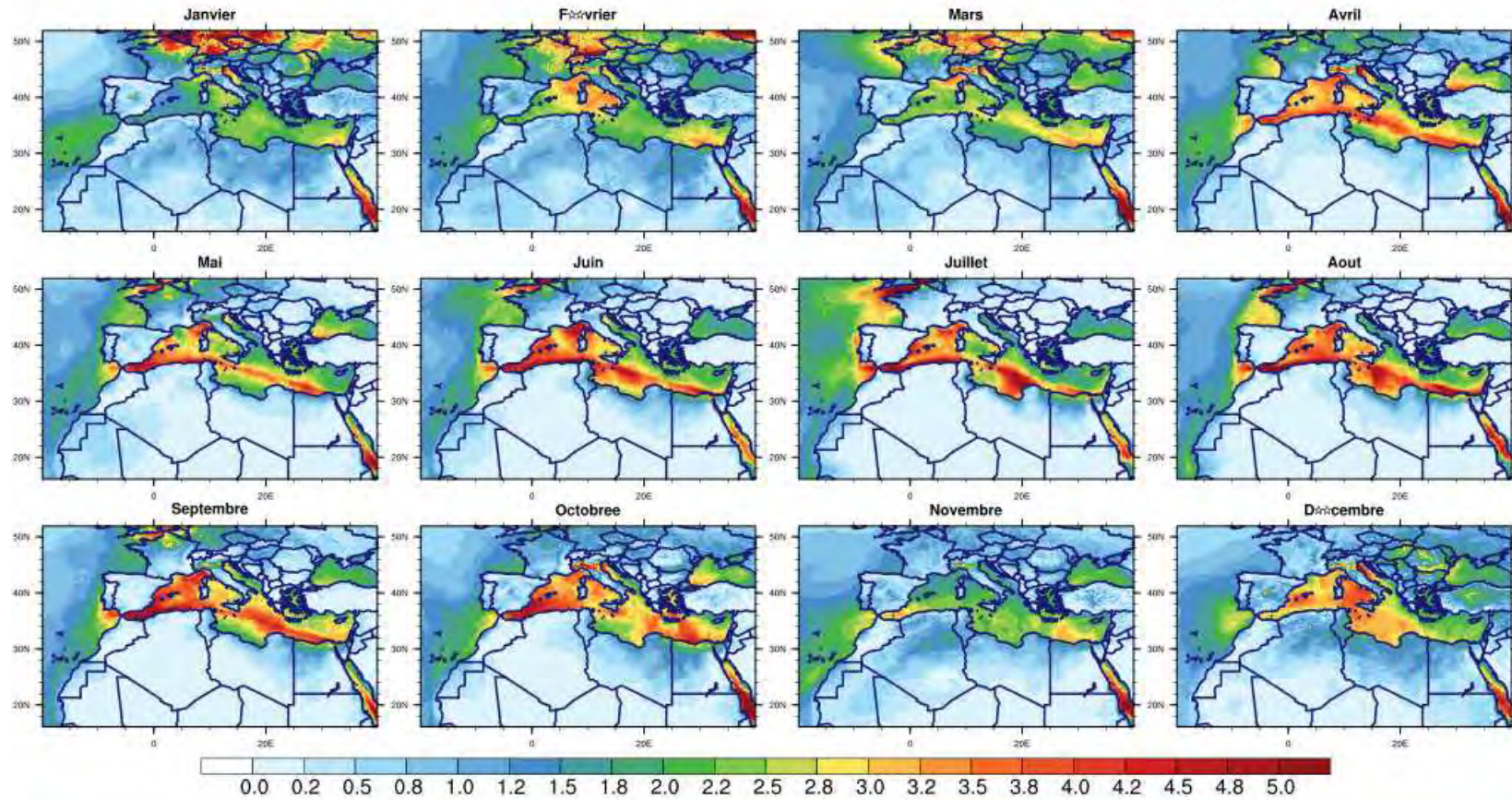
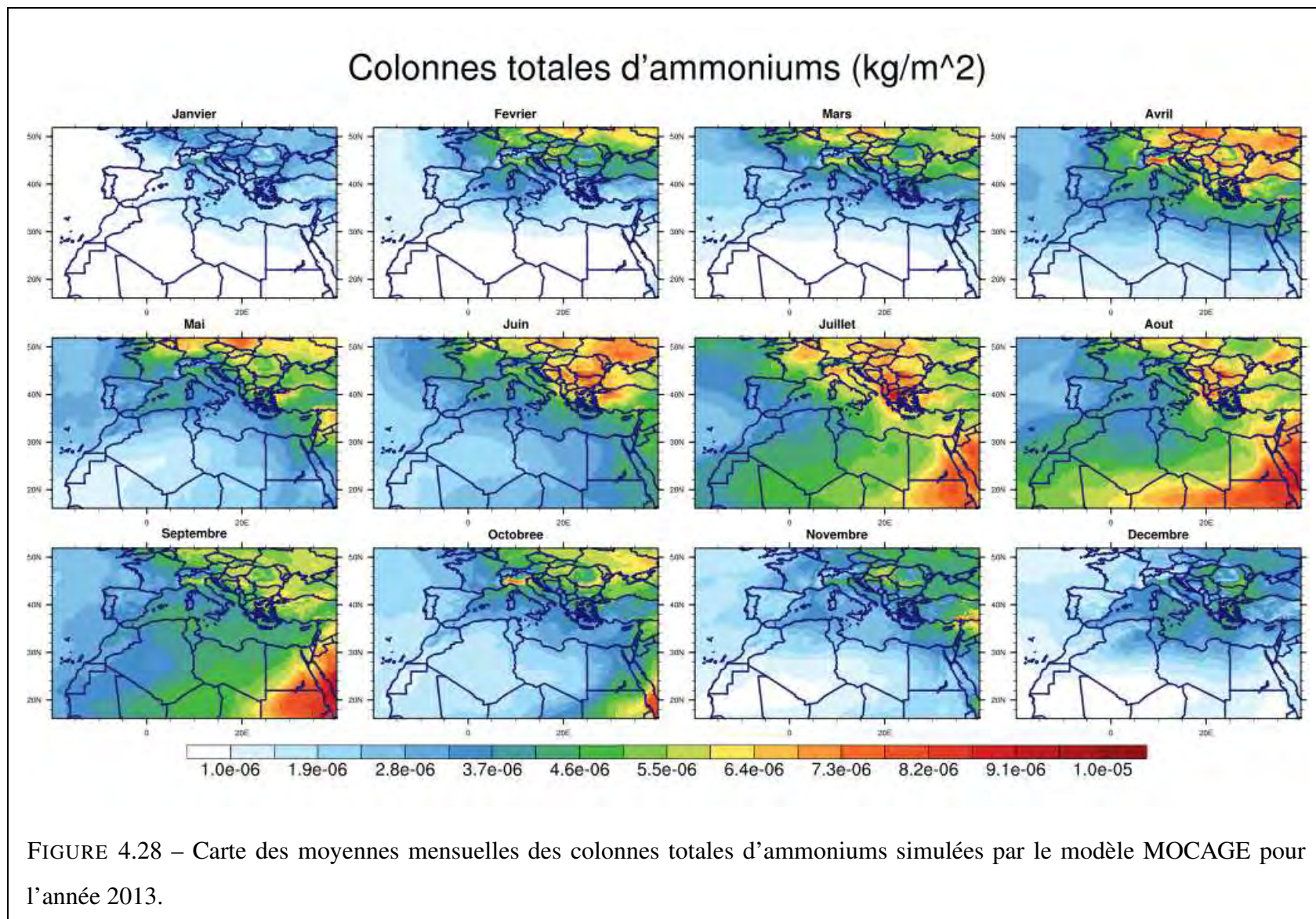


FIGURE 4.27 – Carte des moyennes mensuelles des concentrations à la surface de nitrates simulées par le modèle MOCAGE pour l’année 2013.



Concentration d'ammoniums a la surface (microg/m³)

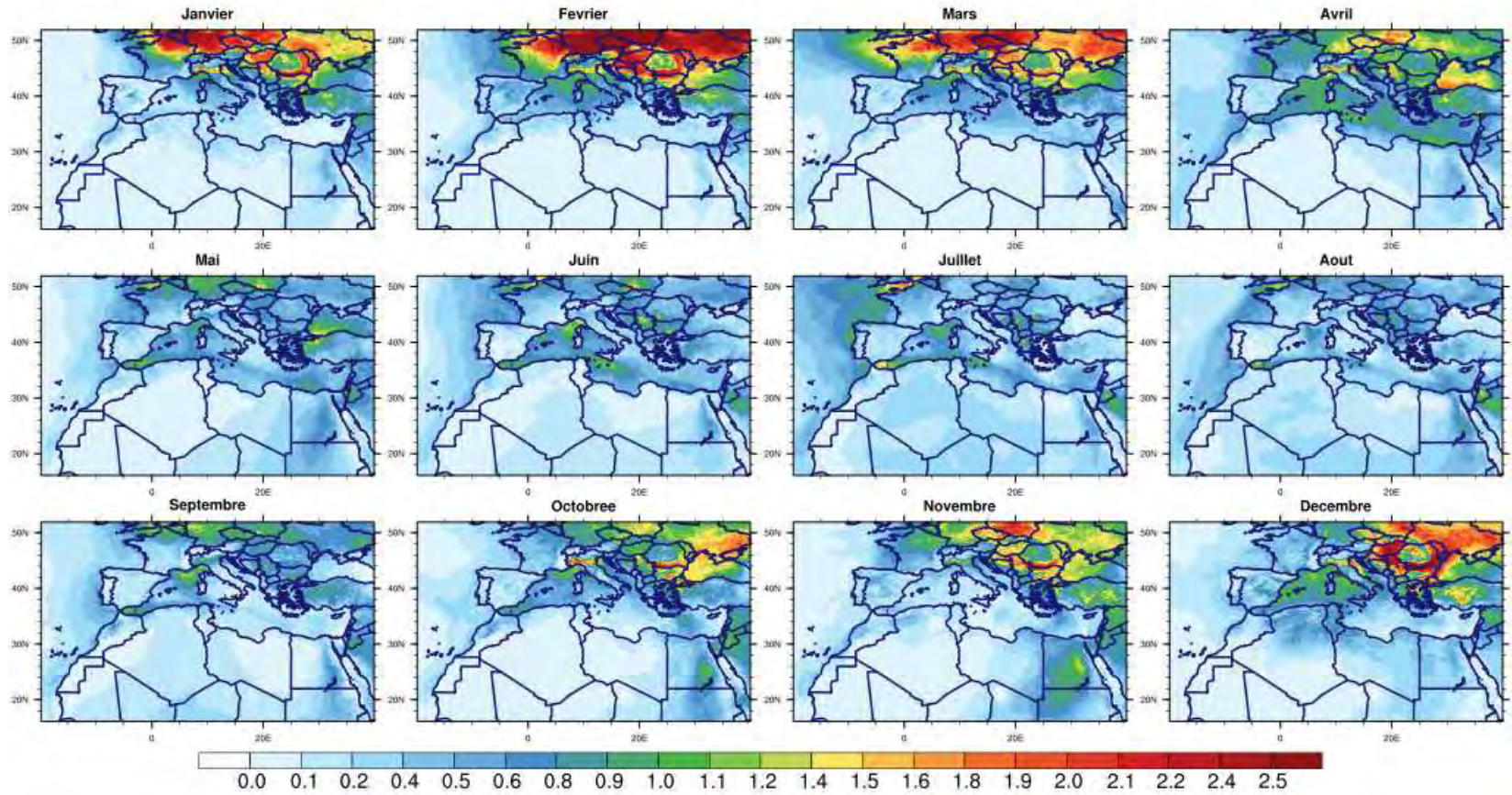
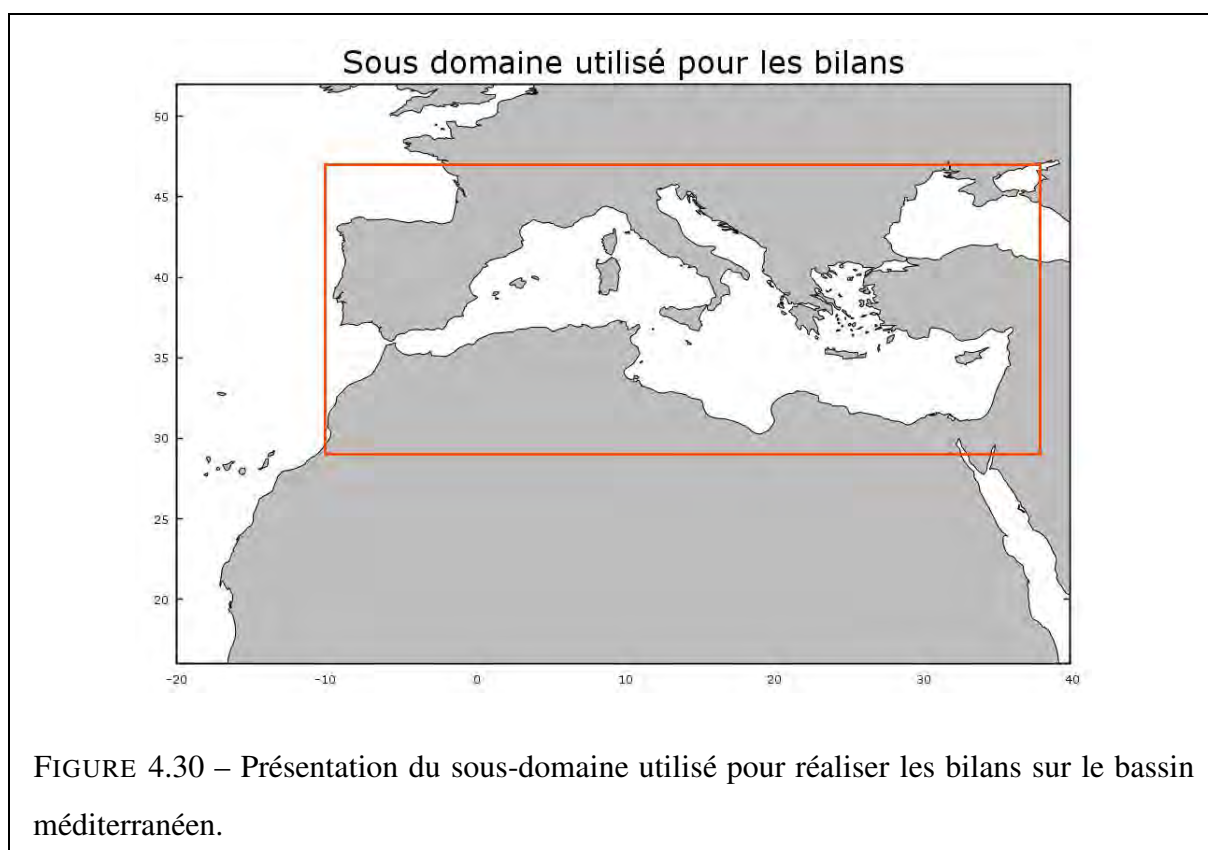


FIGURE 4.29 – Carte des moyennes mensuelles des concentrations à la surface d’ammoniums simulées par le modèle MOCAGE pour l’année 2013.

4.3.2 Bilan des aérosols sur le bassin méditerranéen

Le domaine choisi pour réaliser la simulation est assez étendu afin d'avoir une bonne prise en compte des sources et des puits, mais également des phénomènes d'importation et d'exportation. Il est cependant un peu trop vaste pour réaliser un bilan des aérosols atmosphériques centré sur la région du bassin méditerranéen. C'est pourquoi la zone de calcul du bilan des aérosols a été restreinte afin de pouvoir se focaliser sur la zone d'intérêt. La figure 4.30 présente le sous-domaine utilisé pour réaliser les calculs de bilans sur le bassin méditerranéen.



Le caractère semi-lagrangien du transport fait que pour un domaine limité, il est compliqué de calculer des flux aux bords. De ce fait, le calcul de la partie importation/exportation est réalisée ici en fermant le bilan à partir des différentes grandeurs (émissions, production, dépôts, etc). Dans un premier temps, nous présenterons les évolutions mensuelles avant de s'intéresser au bilan annuel global. Enfin, nous étudierons les indicateurs de qualité de l'air.

4.3.2.1 Évolution mensuelle des composantes du bilan des aérosols

Les figures 4.31 et 4.32 représentent, pour chaque aérosol, les évolutions mensuelles des différents flux (émissions, productions, dépôts, etc) ainsi que la charge moyenne, respectivement pour les aérosols primaires et les aérosols inorganiques secondaires. Ces figures nous permettent de comprendre l'évolution des aérosols au fil des mois.

Les poussières désertiques présentent un maximum d'émission, correspondant également à un maximum de dépôt, entre les mois de mars et de juin. C'est également la saison qui correspond au maximum de charge en poussières désertiques dans l'atmosphère. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la zone considérée est exportatrice de poussières désertiques. Ceci provient directement du choix de la zone considérée. En effet, une part des émissions de poussières désertiques se fait à l'intérieur de la zone. Les trajectoires de transport majoritaires étant vers le sud et le sud-est, une grande partie de ces poussières sont donc transportées en dehors du domaine d'étude. Les épisodes de poussières en dehors du domaines (plus bas sur l'Afrique) qui remontent vers le nord et le bassin méditerranéen et qui permettent une importation de poussières désertiques sont trop peu nombreux pour inverser la tendance.

Les sels marins présentent le cycle saisonnier qui a déjà été discuté lors de la présentation des cartes de concentrations. Les deux processus majoritaires sont les émissions et le dépôt. Les sels marins sont très peu importés. Leur taille relativement grosse, les empêchant d'être emmenés loin, explique ce phénomène.

Les carbones organiques présentent une particularité durant le mois de juillet, où la région est importatrice d'aérosols, alors que le reste de l'année elle est déficitaire en carbone organique. Nous avons déjà relié ce phénomène à l'import d'aérosols émis en Amérique du Nord par les feux de biomasse. Les carbones suies présentent une évolution similaire aux carbones organiques, avec une intensité moindre pour l'épisode des mois de juillet et août. L'export des aérosols carbonés, en dehors de la période de feux nord-américains, s'explique par les concentrations assez importantes proches du bord est du domaine, qui en flux d'ouest sont assez rapidement exportés.

Les sulfates présentent un cycle annuel peu marqué avec une production légèrement plus importante en hiver. Les émissions de SO₂ sont plus fortes en hiver en raison de la saisonna-

Espèce	Emissions Production	Dépôts sec	Dépôt humide	Destruction	Import Export	Charge Moyenne
Carbones org.	1.07	0.39	0.44	0.00	-0.24	33.10
Carbones suies	0.92	0.26	0.28	0.00	-0.37	12.98
Poussières d.	763.50	625.30	28.86	0.00	-109.24	990.19
Sels marins	309.76	282.26	19.95	0.00	-7.53	152.04
Ammoniums	10.39	0.34	0.73	8.41	-0.90	30.10
Nitrates	28.48	4.76	1.66	21.43	-0.64	73.38
Sulfates	7.14	3.36	1.39	0.00	-2.37	65.20

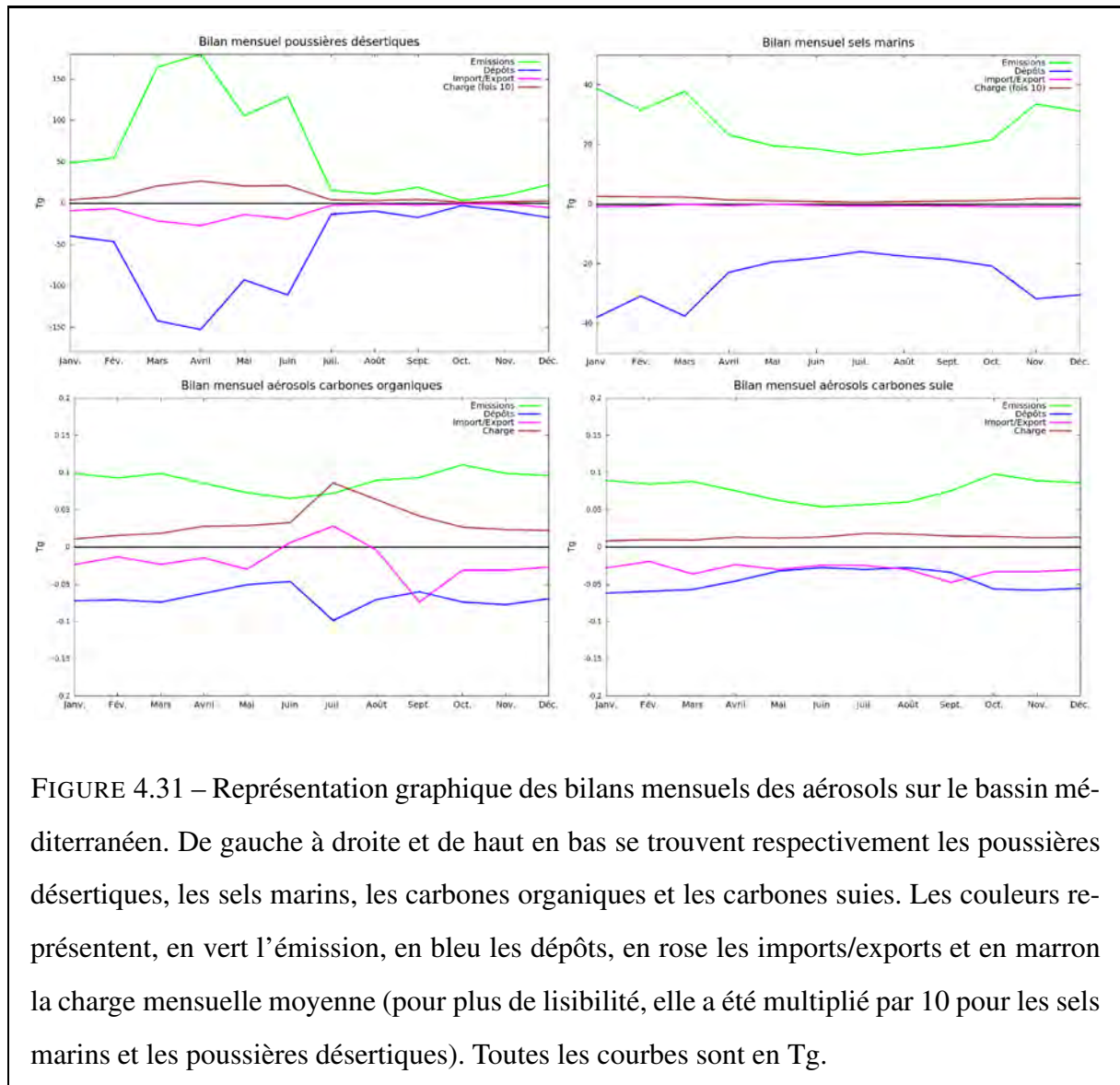
TABLE 4.10 – Bilan (en Tg) et charges moyennes annuelles (en Gg) des aérosols, sur le sous-domaine considéré dans la figure 4.30.

lité des émissions de combustion. De plus, la présence plus importante d'eau liquide durant les mois d'hiver favorise également l'oxydation de SO_2 en acide sulfurique en phase aqueuse. Paradoxalement, les dépôts sont minimaux durant les mois estivaux, associés à un terme d'exportation assez stable durant l'année, la charge en sulfate est plus importante durant les mois d'été. En observant les figures 4.24 et 4.25, il vient que l'augmentation de charge observée est liée aux sulfates en altitude que l'on observe au-dessus de la mer Rouge. L'export des sulfates s'explique de la même manière que celle des aérosols carbonés, c'est à dire par la localisation des concentrations les plus fortes proche du bord est du domaine.

Les nitrates montrent un maximum de production en été, lié à un maximum dans les concentrations en acide nitrique dû au maximum de photochimie en cette période estivale dans le modèle. Ce maximum est cependant contrebalancé par un pic de destruction, et la charge, les dépôts et l'export restent stables au cours de l'année, avec un terme d'import proche de zéro.

4.3.2.2 Bilan annuel

Nous allons maintenant présenter le bilan annuel, permettant de synthétiser les informations présentées dans les évolutions mensuelles. Les tableaux 4.10 et 4.11 présentent les bilans annuels des aérosols respectivement en térogrammes d'aérosols et en pourcentages par rapport à l'émission ou la production de l'aérosol considéré.



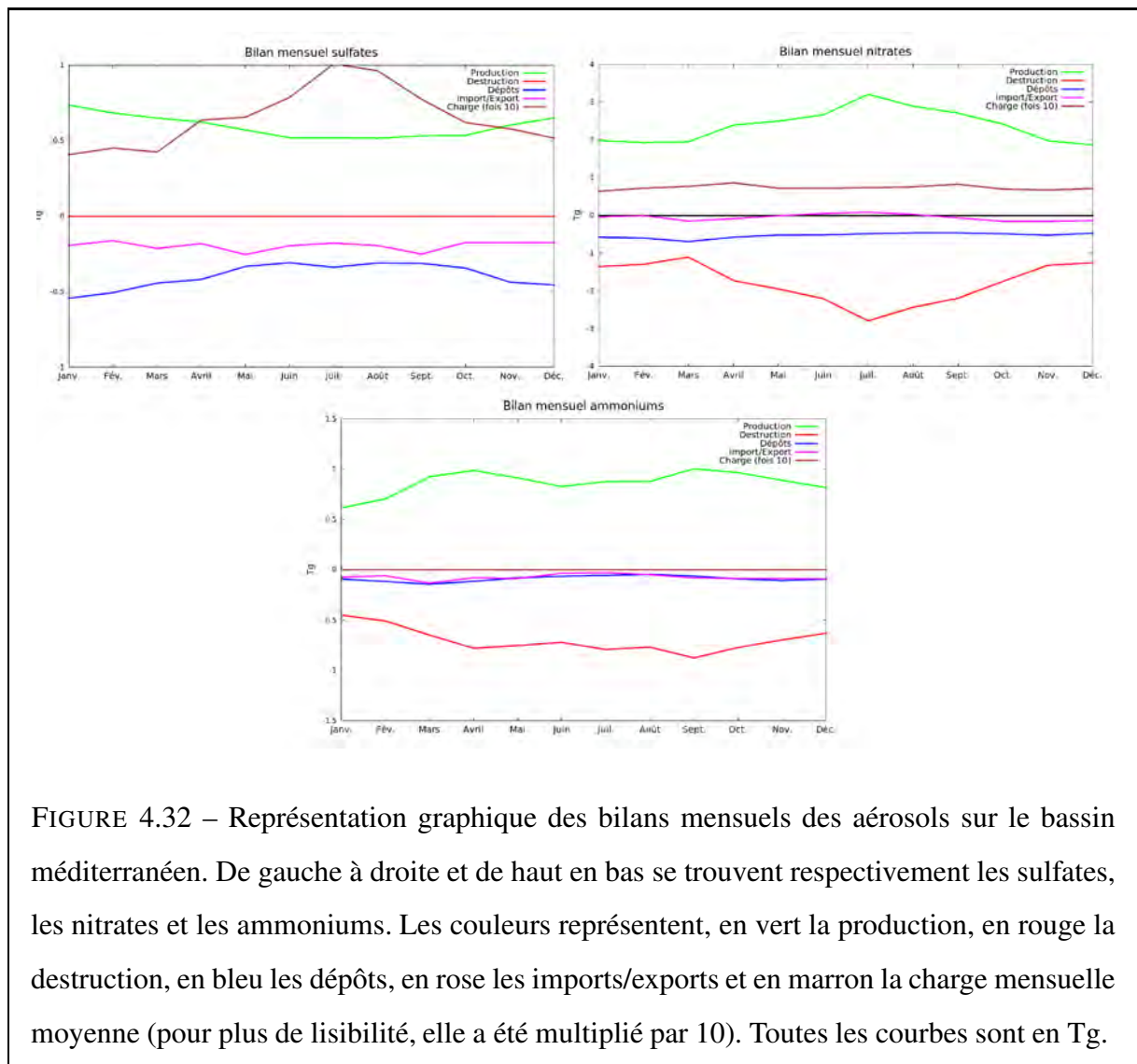


FIGURE 4.32 – Représentation graphique des bilans mensuels des aérosols sur le bassin méditerranéen. De gauche à droite et de haut en bas se trouvent respectivement les sulfates, les nitrates et les ammoniums. Les couleurs représentent, en vert la production, en rouge la destruction, en bleu les dépôts, en rose les imports/exports et en marron la charge mensuelle moyenne (pour plus de lisibilité, elle a été multiplié par 10). Toutes les courbes sont en Tg.

Espèce	Émissions Production	Dépôts sec	Dépôt humide	Destruction	Import Export
Carbones org.	100.00%	36.26%	40.82%	0.00%	-22.14%
Carbones suies	100.00%	28.64%	30.81%	0.00%	-40.36%
Poussières d.	100.00%	81.90%	3.78%	0.00%	-14.31%
Sels marins	100.00%	91.12%	6.44%	0.00%	-2.43%
Ammoniums	100.00%	3.26%	7.07%	80.94%	-8.67%
Nitrates	100.00%	16.70%	5.83%	75.25%	-2.25%
Sulfates	100.00%	47.08%	19.42%	0.00%	-33.16%

TABLE 4.11 – Bilan annuel des aérosols, en pourcentage par rapport aux émissions et productions, sur le sous-domaine considéré dans la figure 4.30. Le total ne fait pas 100% le différentiel correspondant à la variation de charge entre le début et la fin de l'année.

Les aérosols carbonés, organiques et suies, montrent un comportement similaire. Ils sont émis à hauteur de 1 Tg, ont un dépôt sec et humide équivalent (40% des émissions pour les carbones organiques et 30% pour les carbones suies) et ont un terme d'export assez important dont nous avons déjà expliqué l'origine.

Les poussières désertiques, émises dans le domaine d'étude à hauteur de 763 Tg, correspondent à l'aérosol majoritaire, malgré la faible portion de terre émettrice. Une grande partie est déposée à l'intérieur du domaine par l'intermédiaire du dépôt sec (représentant 82% des émissions). En effet, la sédimentation fait tomber rapidement ces aérosols qui ont des tailles relativement grandes. Le dépôt humide ne représente pas une grande partie du dépôt des poussières désertiques de par la prépondérance de la sédimentation et la rareté des précipitations proche des zones d'émissions. La charge moyenne en poussières désertiques, égale à 990 Gg, est également la plus grande de l'ensemble des aérosols.

Les sels marins représentent le deuxième aérosol en terme de quantité d'émission, avec 310 Tg de sels marins émis au cours de l'année. Tout comme les poussières désertiques, la grande taille des sels marins favorise la sédimentation des particules qui, dans le cas des sels marins, représente 91% des émissions. Les sels marins constituent également le deuxième aérosol en terme de charge moyenne avec 152 Gg de charge annuelle moyenne. Cependant, ils sont locali-

sés essentiellement au-dessus des surfaces marines.

En terme de charge, les aérosols inorganiques secondaires dans leur ensemble représentent une part importante des aérosols. La somme des trois composantes représente 169 Gg, soit 17 de plus que les sels marins. Séparément, les ammoniums représentent une charge aussi importante que les aérosols organiques mais deux fois moins que les nitrates et les sulfates. Il est difficile d'interpréter les termes de production et de destruction chimique des ammoniums et des nitrates car, une même molécule d'ammoniac peut avoir plusieurs cycles de transformation en ammonium sur une courte durée suivant les conditions atmosphériques. En ce qui concerne les sulfates, l'interprétation est plus aisée car on suppose qu'il n'y a pas de destruction chimique de sulfates. Ceci provient d'ISORROPIA dont la première hypothèse est que la pression de vapeur saturante de l'acide sulfurique est toujours suffisamment faible pour qu'il soit en totalité en phase aérosol. Les sulfates sont exportés à hauteur de 2.37 Tg, soit 33% de leur production. On retrouve ici un comportement un peu similaire aux aérosols carbonés.

4.3.2.3 Étude de la qualité de l'air sur le bassin méditerranéen

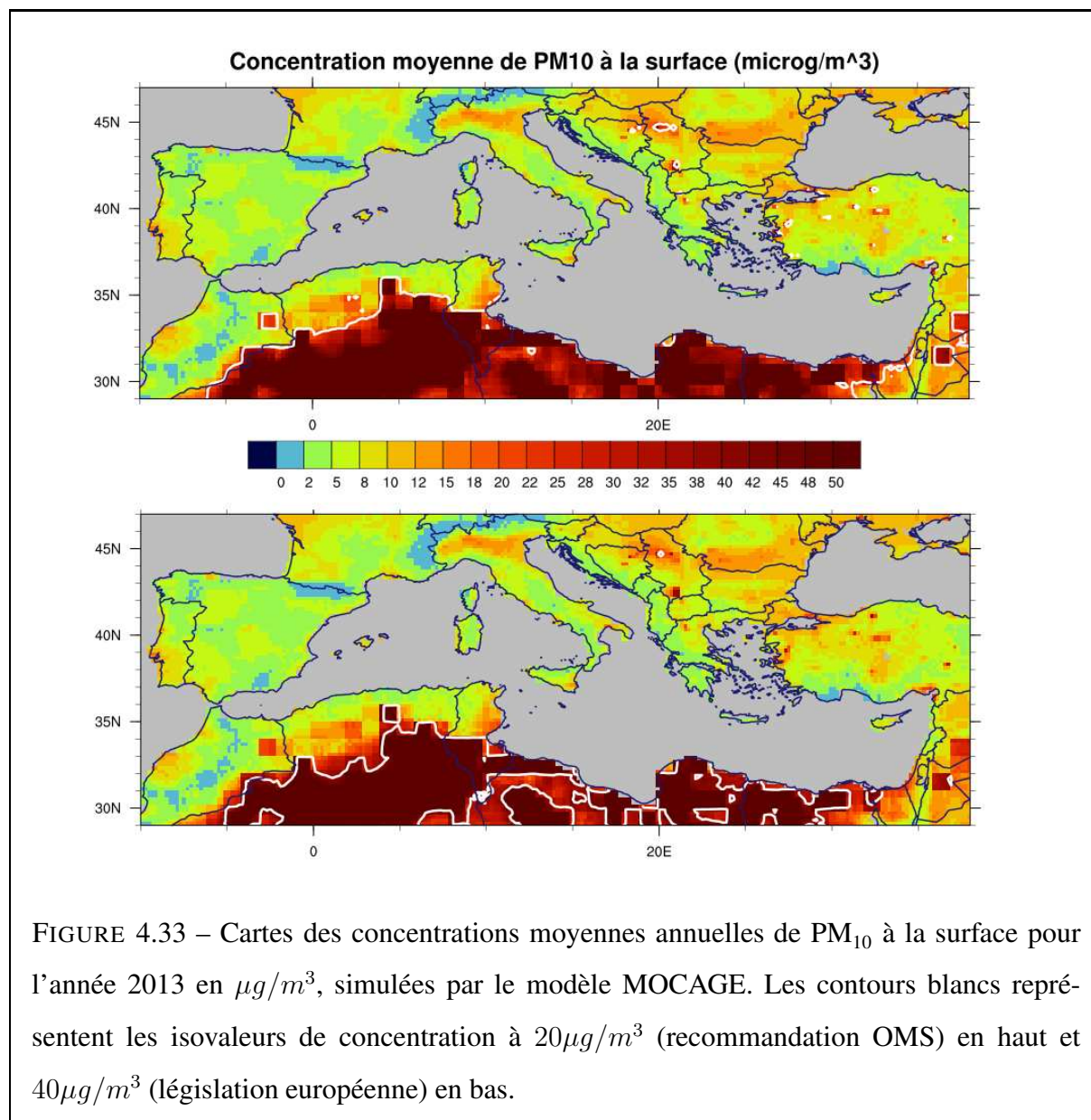
Afin de caractériser la qualité de l'air sur le bassin méditerranéen, nous allons utiliser différents indicateurs permettant de la mesurer, en particulier les seuils recommandés par l'OMS et les seuils réglementaires de l'Union Européenne.

4.3.2.4 Indicateurs concernant les aérosols

En ce qui concerne les aérosols, on considère deux types d'indicateurs : la concentration moyenne annuelle et le nombre de jours où la concentration moyenne dépasse un certain seuil.

4.3.2.4.a Concentrations moyennes en PM_{10} et $PM_{2.5}$

La figure 4.33 présente la moyenne annuelle des PM_{10} à la surface pour l'année 2013. Différentes zones ressortent sur cette carte. Le nord de l'Afrique présente des concentrations élevées en PM_{10} , notamment à cause des poussières désertiques, mais également les sels marins pour les zones les plus proches du littoral. Plus à l'est, entre l'Égypte et la Turquie, on retrouve également des concentrations assez fortes en PM_{10} avec des valeurs de l'ordre de $20\mu g/m^3$. Les

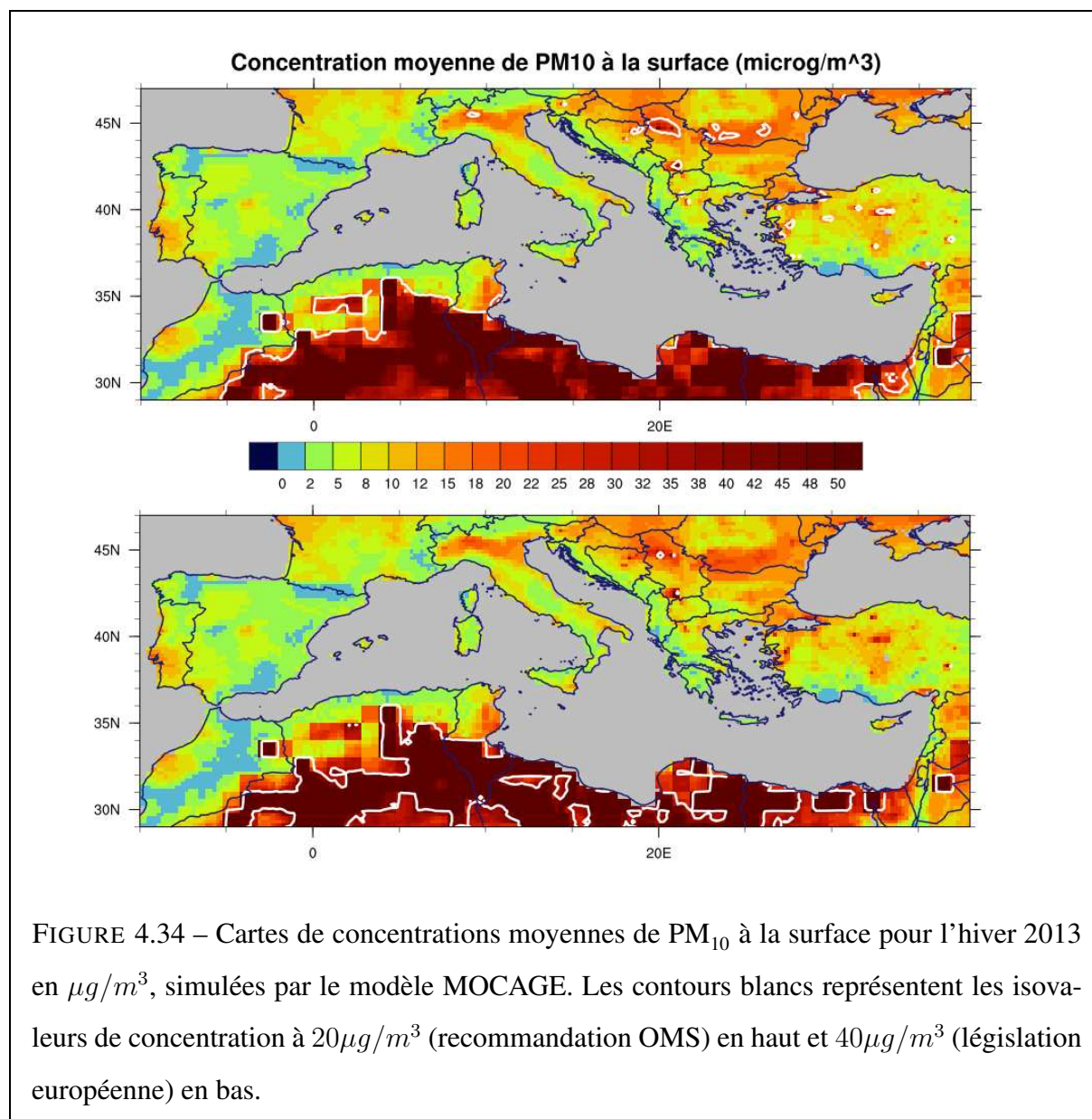


poussières désertiques sont en partie responsables de ces concentrations, mais on trouve également des aérosols carbonés et des aérosols inorganiques secondaires. La Turquie, la Roumanie, la Serbie et la plaine du Pô présentent des concentrations en PM_{10} équivalentes, de l'ordre de 10 à $20\mu g/m^3$. La pollution dans ces régions est essentiellement la conséquence des aérosols carbonés et des aérosols inorganiques secondaires (ammoniums, nitrates et sulfates), excepté dans la plaine du Pô où la concentration en sulfates est assez faible. Le reste du domaine est exposé à des concentrations en PM_{10} plus modérées, de l'ordre de 2 à $8\mu g/m^3$ sauf dans quelques zones assez restreintes comme la région de Marseille, ou le sud est de la Sicile.

Ce premier indicateur nous permet de mesurer la qualité de l'air en moyenne. Les recommandations de l'OMS sur cet indicateur sont d'avoir une concentration moyenne annuelle inférieure à $20\mu g/m^3$, tandis que celles de l'Union Européenne imposent $40\mu g/m^3$. La figure 4.33 présente les isolignes représentant les contours des seuils à 20 et $40\mu g/m^3$. Le seuil de $20\mu g/m^3$ est dépassé dans le nord de l'Afrique, mais également en certaines zones du Moyen-Orient et des Balkans, notamment en Turquie et en Serbie. Le seuil de $40\mu g/m^3$ n'est lui dépassé que dans le nord de l'Afrique et sur une petite zone de la Serbie.

Rouïl et al. (2014) présentent les concentrations de PM_{10} , pour l'année 2012, à partir des résultats de la réanalyse MACC sur l'Europe. Elle comporte une part d'assimilation de données *in situ*, mais uniquement sur l'Europe. En comparant aux résultats présentés ici, on retrouve des résultats similaires en terme de positionnement spatial, mais avec une légère sous-estimation des valeurs dans la simulation MOCAGE. Dans la plaine du Pô par exemple, la réanalyse donne des valeurs autour de $20\mu g/m^3$ alors que dans ce travail, les valeurs maximales dans cette zone atteignent $17\mu g/m^3$. Cette sous-estimation peut être expliquée par le manque d'aérosols organiques secondaires dans notre modèle, mais également par l'assimilation de données qui va permettre de corriger les champs du modèle dans cette zone où les émissions sont probablement sous-estimées par l'inventaire MACC. Il existe de plus, une variabilité inter-annuelle qui peut également expliquer en partie les différences entre la réanalyse et la simulation du modèle MOCAGE.

Rouïl et al. (2014) présentent également la carte des concentrations moyennes pour l'hiver. Il est à noter que l'hiver est ici défini comme la période allant du 1^{er} janvier au 20 mars et du



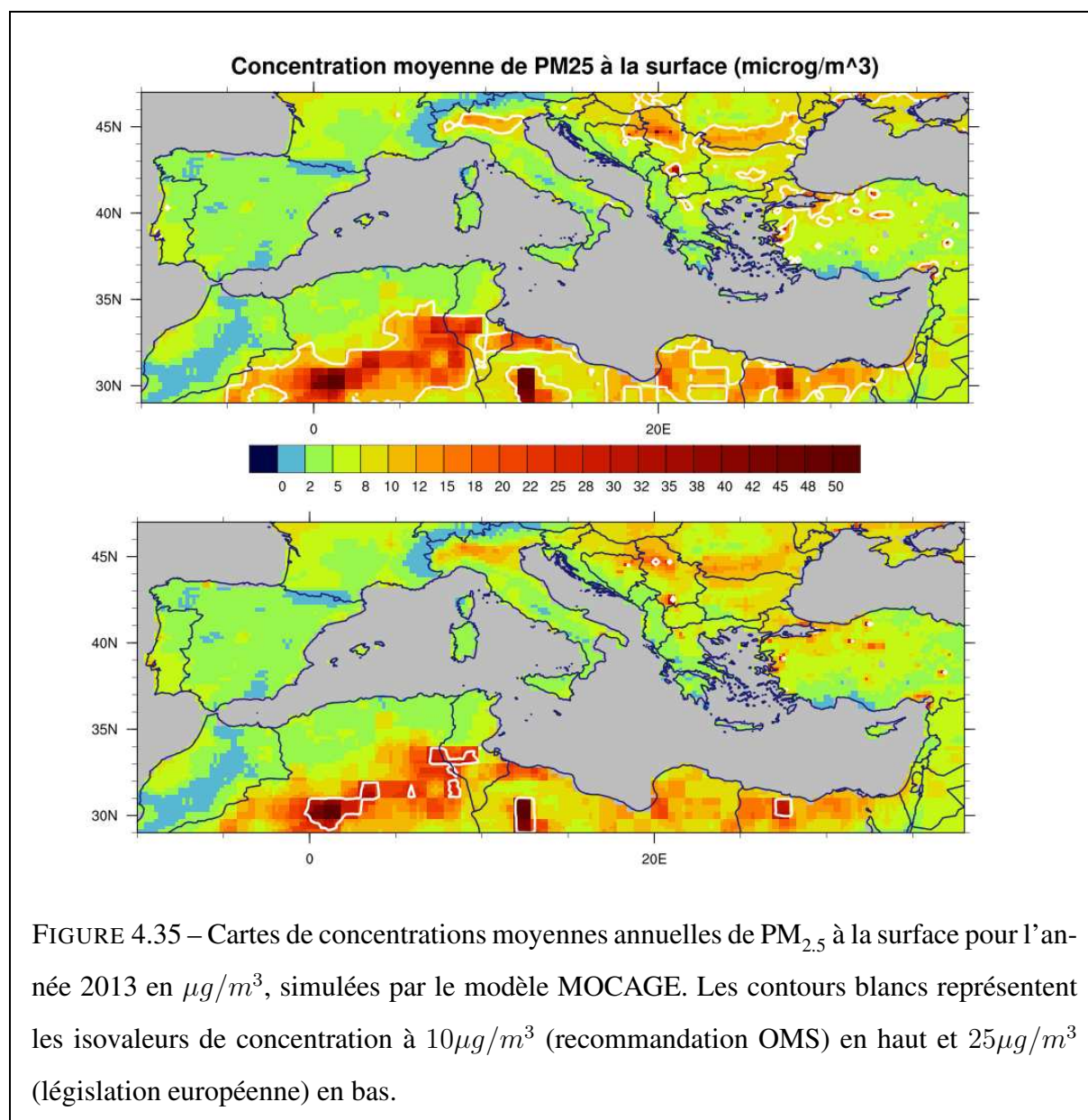
21 au 31 décembre de la même année. La structure géographique (figure 4.34) est similaire à la carte annuelle et aux résultats présentés par Rouïl et al. (2014) avec un biais négatif similaire. Dans Rouïl et al. (2014), le seuil des $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ est dépassé dans des régions plus étendues, et aussi dans la plaine du Pô.

La figure 4.35 présente la moyenne annuelle de $\text{PM}_{2.5}$ à la surface pour l'année 2013. En terme de $\text{PM}_{2.5}$, les concentrations montrent la même distribution géographique que pour les PM_{10} avec néanmoins un impact moins important des poussières désertiques. La comparaison avec les réanalyses de l'année 2012 (Rouïl et al., 2014) montre le même comportement que pour les PM_{10} , c'est à dire un biais négatif, avec par exemple des valeurs de l'ordre de $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Roumanie dans les réanalyses et des valeurs maximums de $17\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans notre simulation. La valeur réglementaire indiquée par l'Union Européenne est de $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ alors que l'OMS indique une valeur cible de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dans notre simulation, peu de régions, même dans le nord de l'Afrique, dépassent les $25\mu\text{g}/\text{m}^3$, alors que le seuil des $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ est dépassé dans la plaine du Po, et une grande partie des Balkans.

4.3.2.4.b Nombre de jours de dépassement d'un seuil

Un deuxième type d'indicateur, permettant de caractériser les épisodes de pollution aux particules, consiste à calculer le nombre de jours où la concentration moyenne en aérosols dépasse un certain seuil. L'OMS préconise, pour les PM_{10} une valeur limite de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur 24 heures. C'est également la valeur réglementaire instaurée par l'Union Européenne, celle-ci ne devant pas être dépassée plus de 35 fois par an.

La figure 4.36 présente le nombre de jours où la concentration moyenne en PM_{10} dépasse $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours de l'année 2013 dans le modèle MOCAGE. En comparaison à Rouïl et al. (2014), pour l'année 2012, le modèle MOCAGE sous-estime ici le nombre de jours de dépassement du seuil $50\mu\text{g}/\text{m}^3$, en particulier dans la plaine du Pô où les réanalyses montrent des régions où le seuil est dépassé jusque 15 fois dans l'année alors que dans notre simulation le même seuil n'est dépassé que deux jours pendant l'année. Ceci peut s'expliquer, en plus de la variabilité inter-annuelle, par différents phénomènes dont le premier est le manque d'aérosols organiques secondaires. De plus, lors d'épisodes de pollution aux aérosols inorganiques secon-



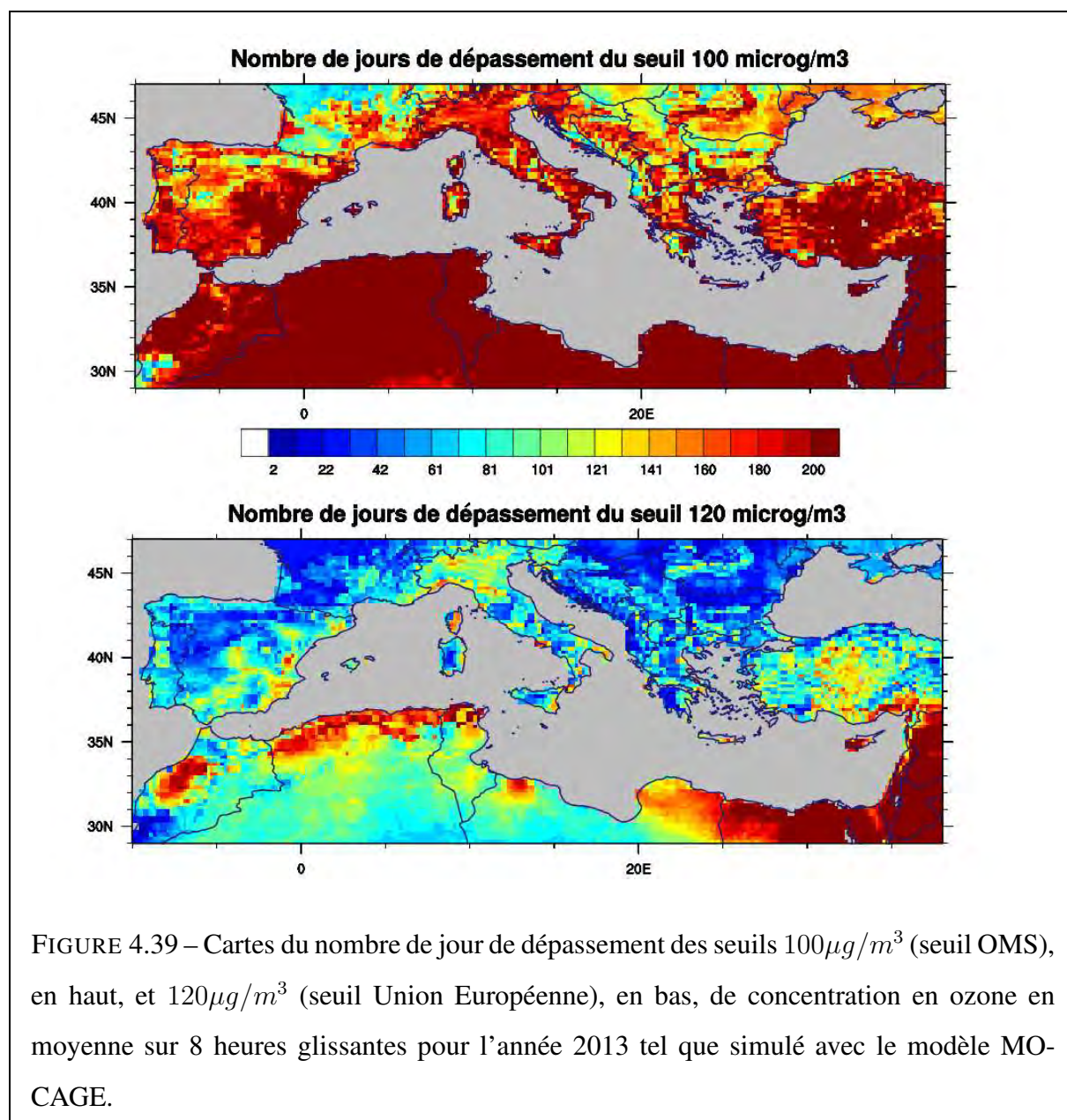
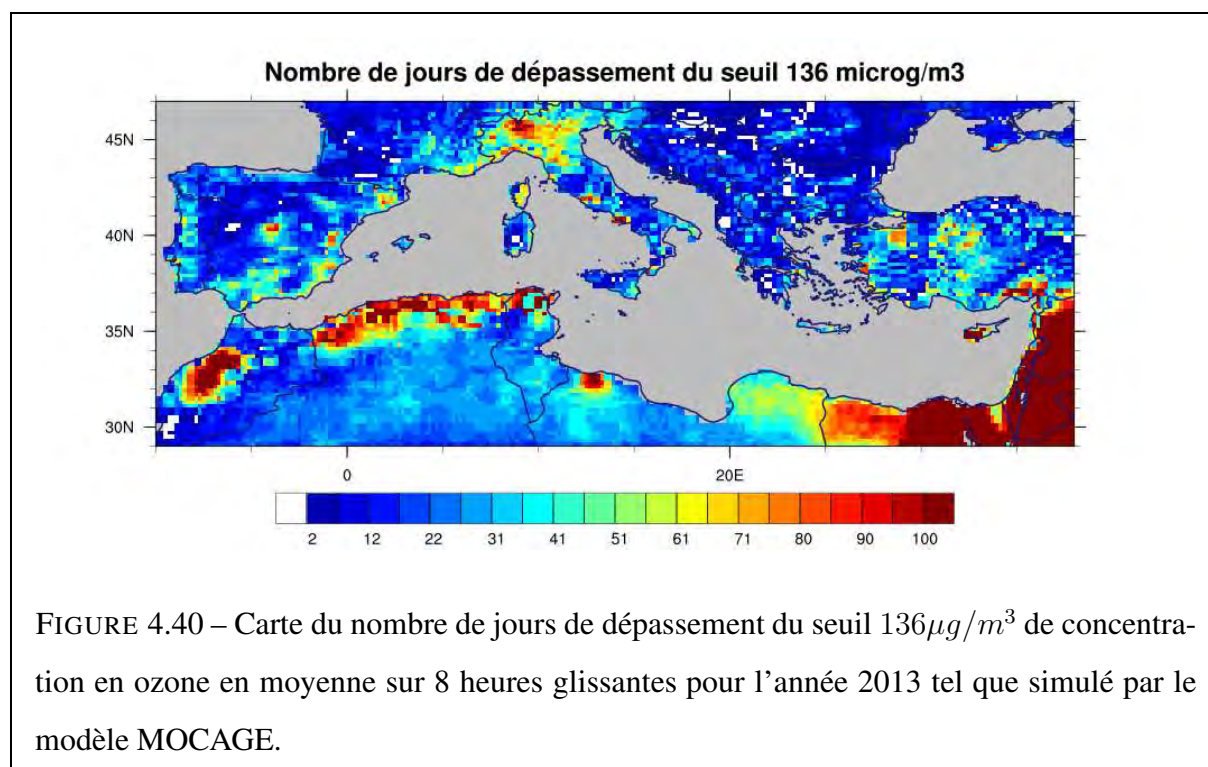
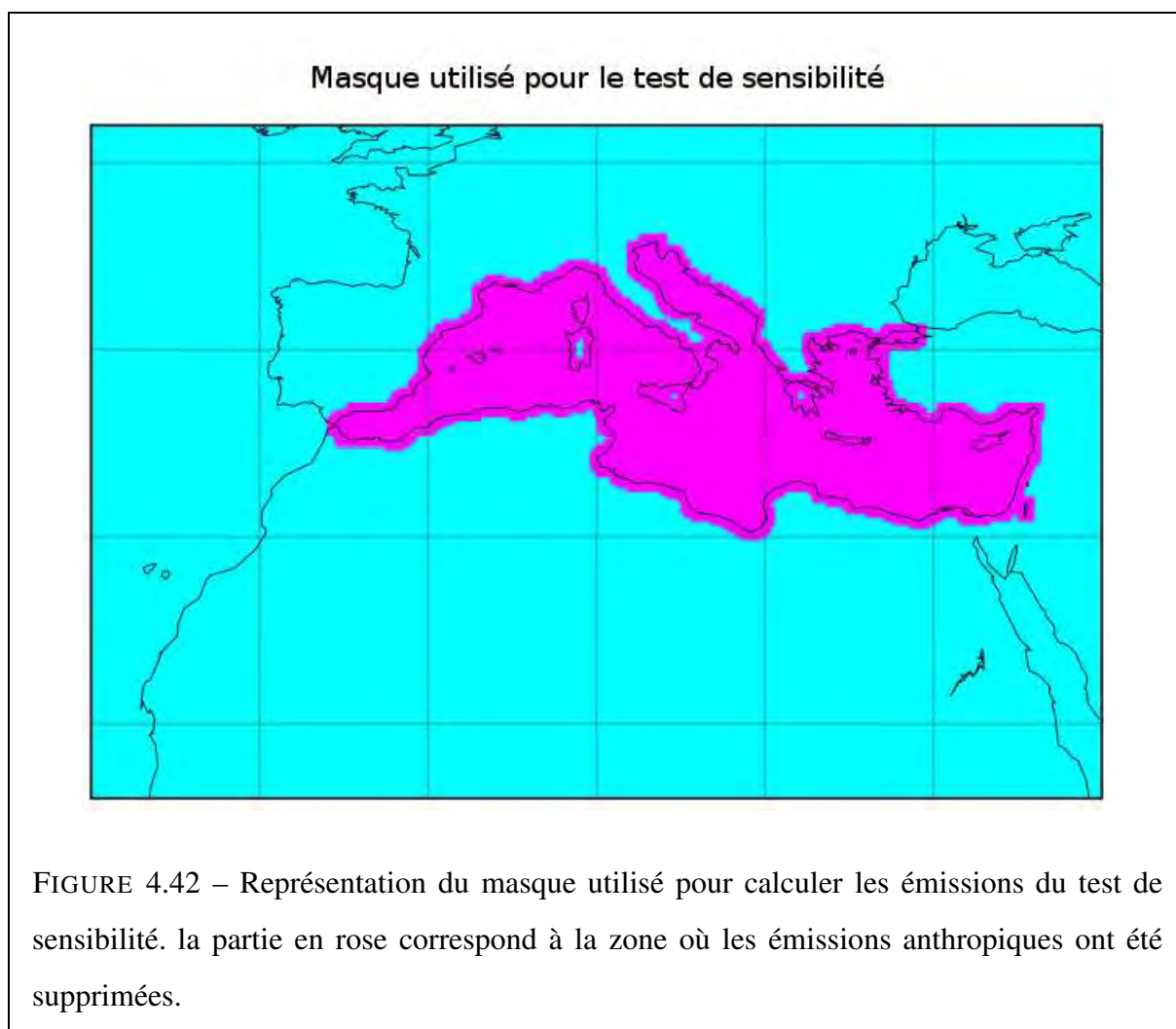


FIGURE 4.39 – Cartes du nombre de jour de dépassement des seuils $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ (seuil OMS), en haut, et $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ (seuil Union Européenne), en bas, de concentration en ozone en moyenne sur 8 heures glissantes pour l'année 2013 tel que simulé avec le modèle MO-CAGE.



prise en compte du biais dans le calcul du nombre de jours de dépassement en réduit fortement le nombre, avec des valeurs en moyenne deux fois plus faibles. Si l’on considère la variabilité inter-annuelle, cette nouvelle carte est désormais comparable aux résultats de Rouïl et al. (2014).

Un deuxième indicateur très utilisé pour estimer la pollution à l’ozone est ce qu’on appelle le SOMO35. Il correspond aux cumuls des valeurs maximales des moyennes glissantes sur 8 heures supérieures à 35 ppbv. Il permet de quantifier la dose d’ozone à laquelle une personne est exposée pendant une année. La surestimation de l’ozone par le modèle MOCAGE est ici aussi visible, sur la figure 4.41 qui représente le SOMO35. En comparaison à la carte de SOMO35 pour 2012 de Rouïl et al. (2014), on a des différences de l’ordre de 3000 à 4000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{jours}$. Cet indicateur permet de voir que la péninsule Ibérique a, par rapport à l’ozone, un air assez pollué, avec des niveaux semblables à l’Italie par exemple.



large ont été mises à zéro. La simulation de référence, analysée dans la partie 4.3, sera appelée REFERENCE. Ainsi, nous pourrions quantifier l'impact des activités humaines sur le bassin méditerranéen à la fois sur le bassin méditerranéen et également autour de ce dernier. La figure 4.42 montre, en rose, la zone où les émissions ont été modifiées. Étant donné que les poussières désertiques et les sels marins sont d'origine naturelle, leur comportement ne change pas et nous ne les traiterons pas spécifiquement.

Polluant	Émission REFERENCE	Émission TEST	Modulation
Carbone organique	1.07	0.76	-26%
Carbone suie	0.92	0.64	-30%
NO _x	5.88	3.20	-46%
SO ₂	7.84	4.74	-40%
NH ₃	2.58	2.03	-21%

TABLE 4.12 – Émissions annuelles totales, en *Tg*, sur la zone donnée dans la figure 4.30 pour la simulation de référence et le test de sensibilité.

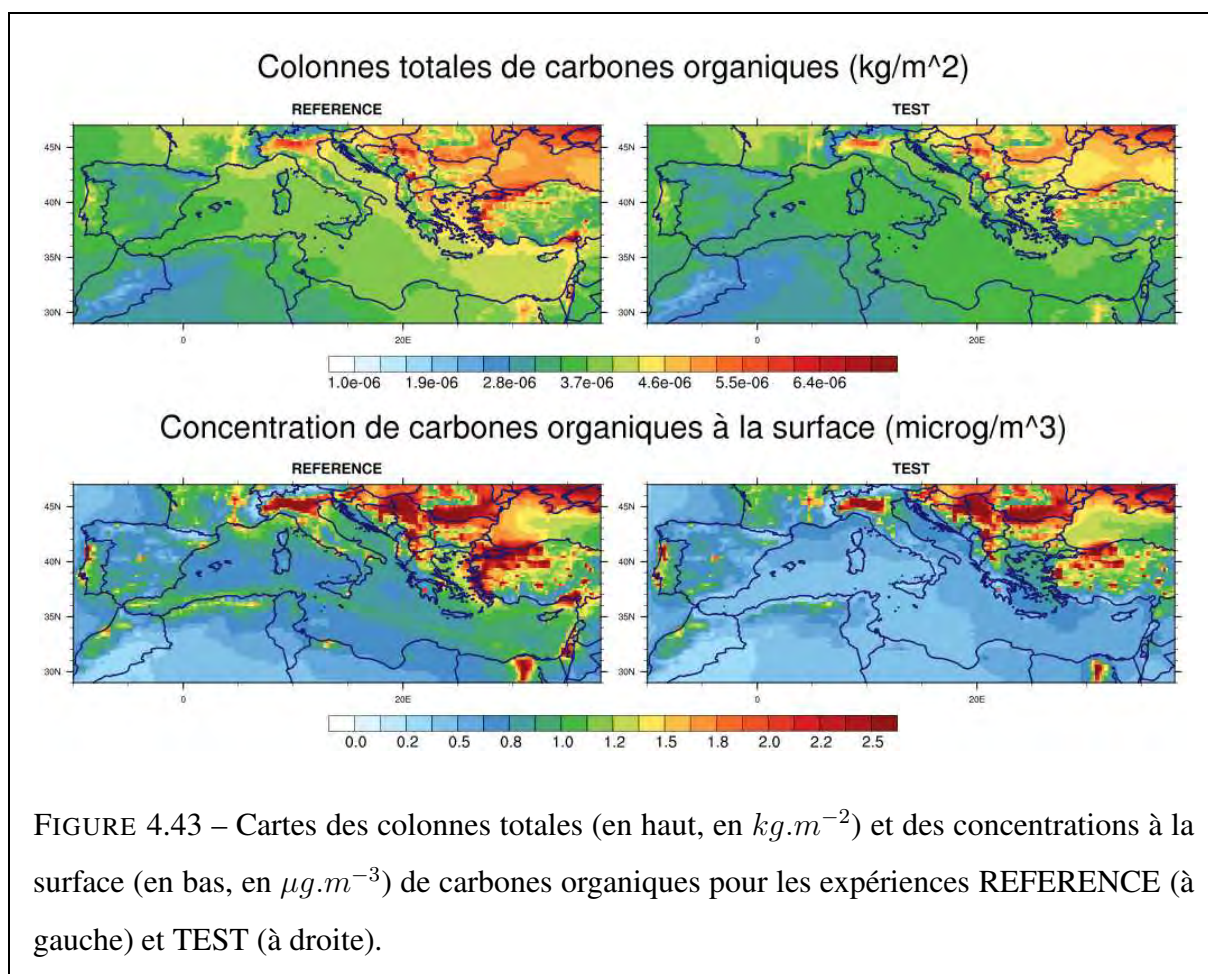
4.4.1 Impact sur les émissions

Avant l'analyse de la simulation TEST, nous allons évaluer l'impact des changements sur les émissions. Le tableau 4.12 présente les émissions annuelles totales des aérosols primaires anthropiques et des précurseurs des SIA, sur le domaine d'étude considéré ici et défini par la figure 4.30.

Les émissions modifiées présentent une baisse de l'ordre de 30%, notamment sur les aérosols primaires carbonés. La baisse des émissions de NO_x et de SO₂ est plus importante, respectivement 40 et 46% à cause de la forte activité industrielle sur le littoral et des émissions des bateaux.

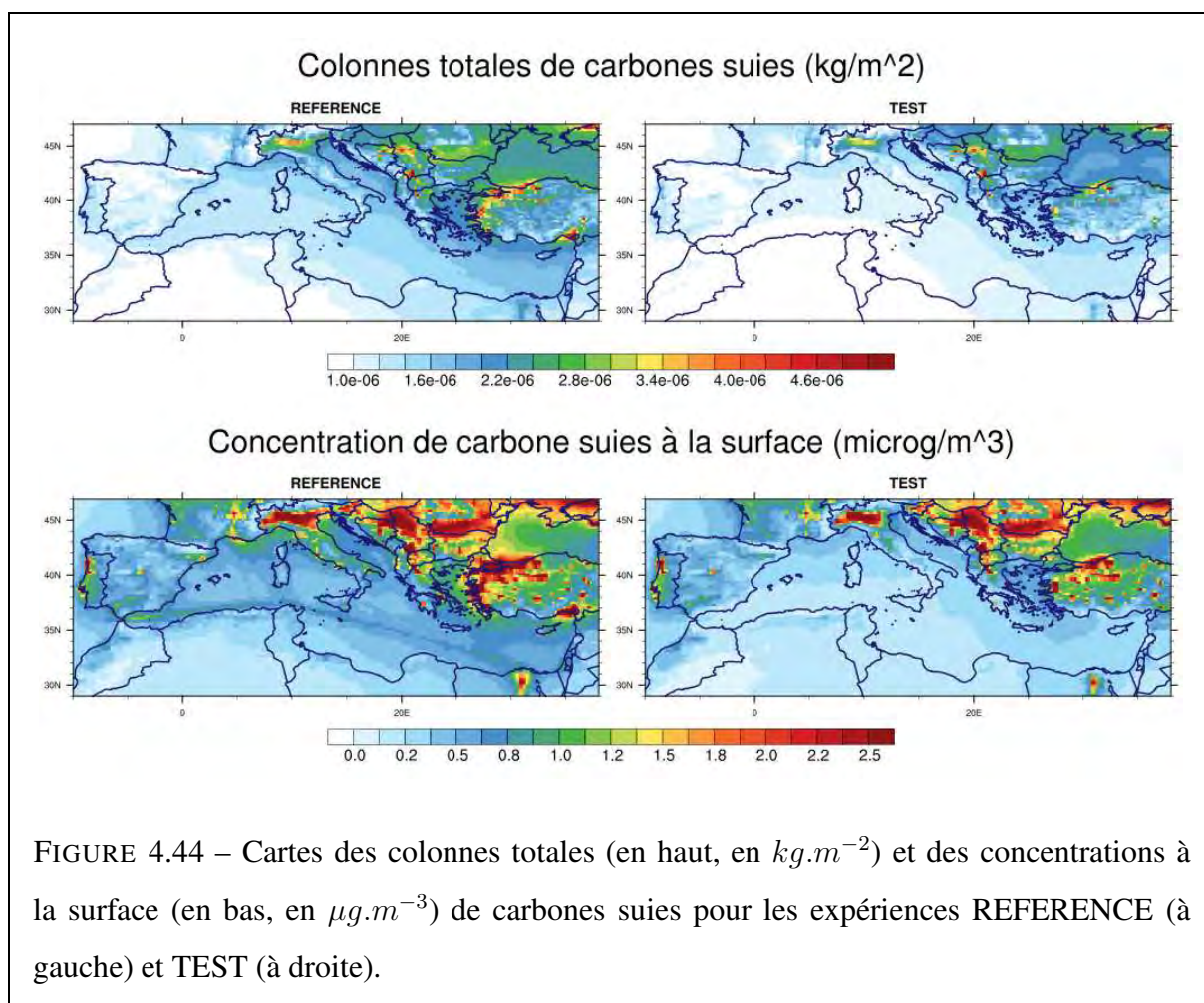
4.4.2 Impact sur les concentrations

Avant de s'intéresser au bilan des aérosols, nous allons étudier les concentrations des aérosols et la manière dont ces dernières évoluent entre les deux simulations. La figure 4.43 présente les colonnes totales et les concentrations à la surface de carbones organiques pour les deux expériences REFERENCE et TEST. L'impact de la suppression des émissions est très visible sur la mer et le littoral proche, il est assez peu visible en dehors de cette zone, tant sur les colonnes totales que sur les concentrations à la surface. On observe le même effet sur les cartes de car-



bones suies, présentées dans la figure 4.44. L'effet de la suppression dans le cas des aérosols carbonés est donc très local et a peu d'influence ailleurs, comme le montre la figure 4.48 qui présente les cartes de différences entre les deux simulations à la surface.

En ce qui concerne les nitrates, présentés dans la figure 4.45, l'impact se cantonne essentiellement à l'atmosphère marine en raison de la forte interaction entre les sels marins et les nitrates. L'impact des sulfates est plus étendu, que pour les aérosols carbonés, notamment dans le nord de l'Afrique et le Moyen-Orient comme le montre les figures 4.46 et 4.48. La figure 4.47 présente les cartes de concentrations à la surface des ammoniums. Les ammoniums ont une structure similaire aux sulfates, avec un maximum de baisse au niveau d'Israël et de la Jordanie.

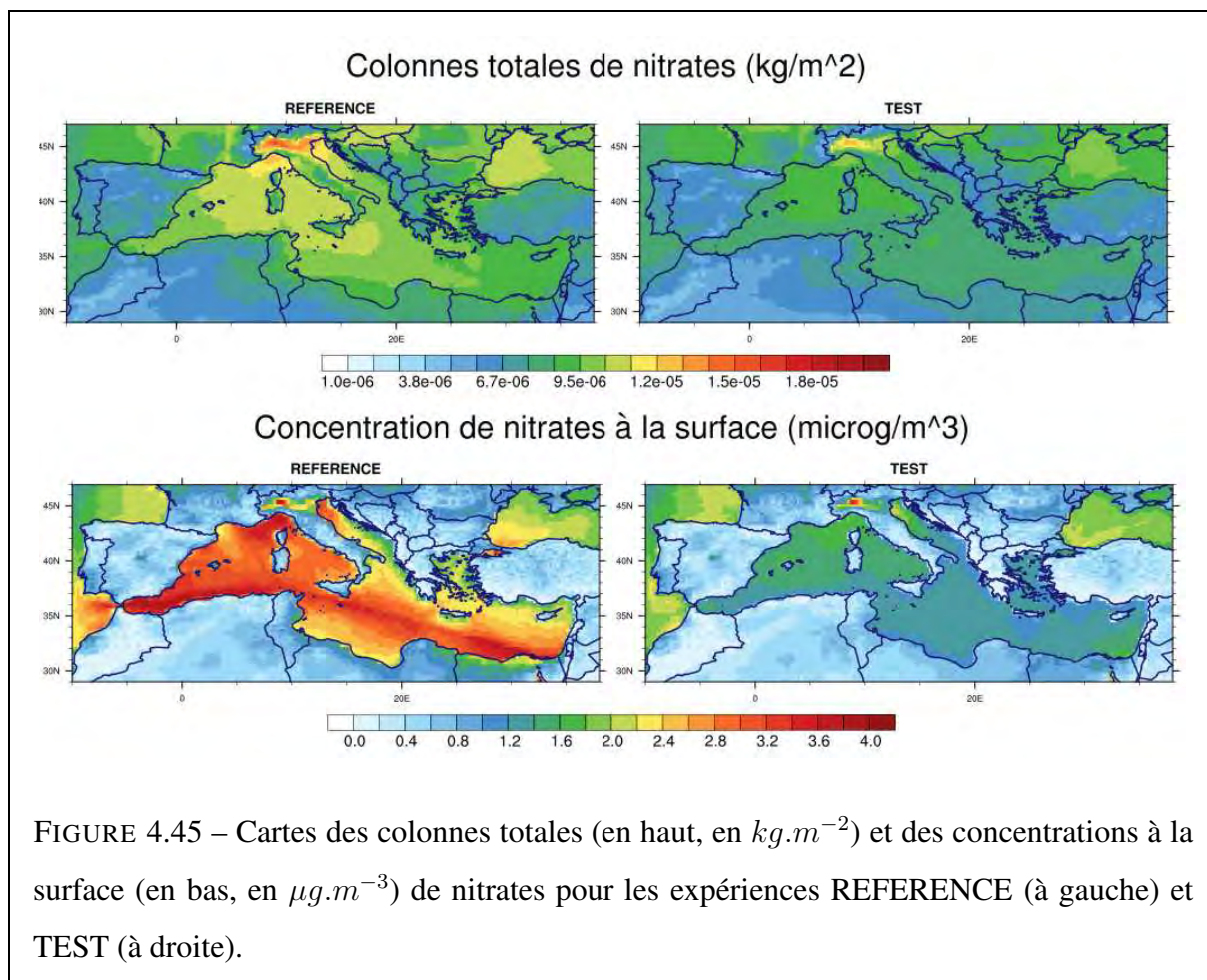


4.4.3 Bilan annuel

La modification des émissions anthropiques a un impact, non seulement sur les concentrations, mais également sur le bilan des aérosols. Nous avons déjà observé une baisse des émissions d'aérosols ou de leurs précurseurs entre 20 et 40% dans la simulation TEST par rapport à la simulation REFERENCE. Les tableaux 4.13 et 4.14 présentent le bilan des aérosols dans la simulation TEST respectivement en Tg et en pourcentages par rapport à la simulation REFERENCE.

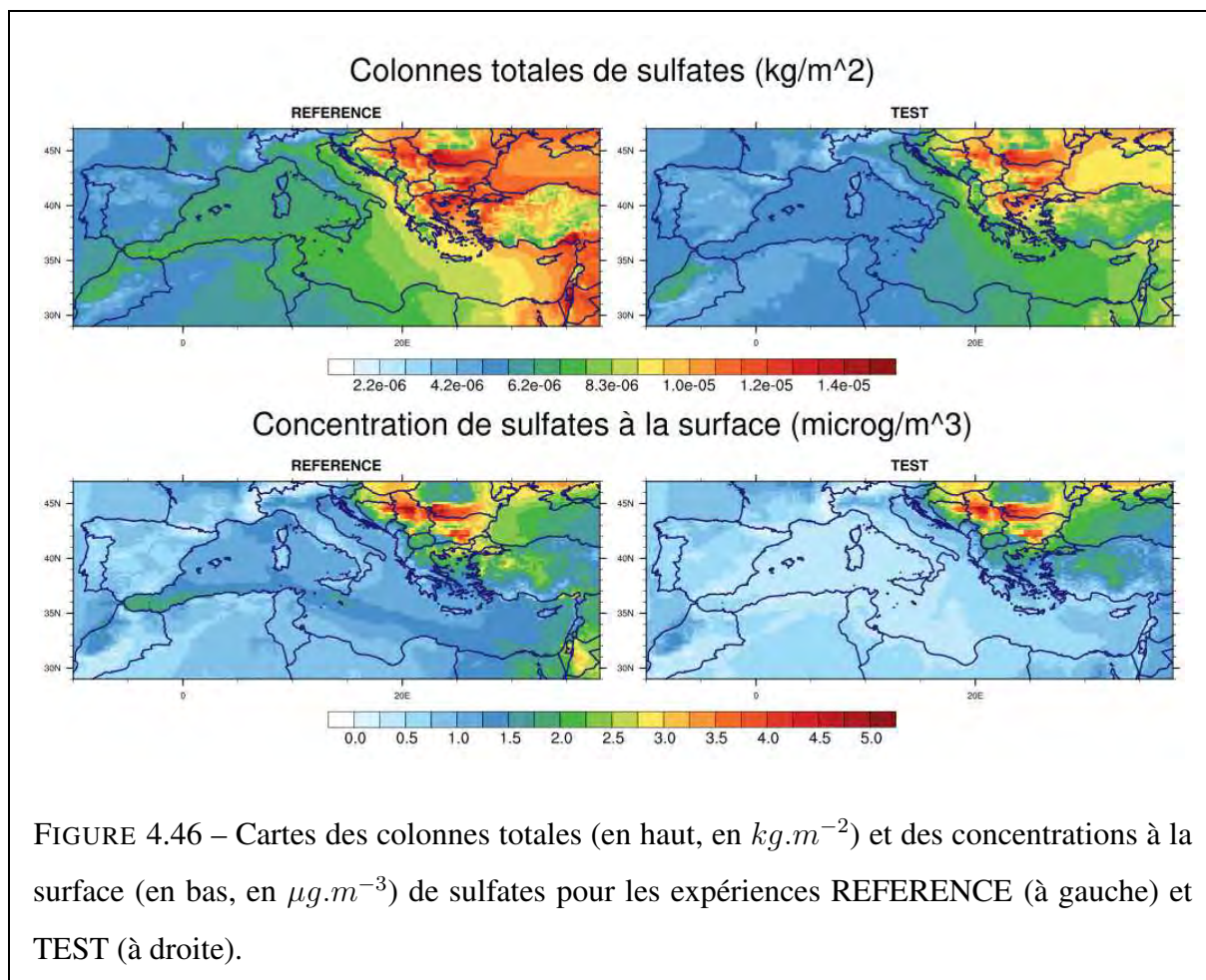
Comparés aux tableaux 4.10 et 4.11, les aérosols de carbones organiques ont une baisse de 30% de leurs émissions. Cependant, on observe un déséquilibre dans la répartition de cette baisse suivant les différents termes du bilan. En effet, on constate une baisse uniquement de

4.4. TEST DE SENSIBILITÉ : INFLUENCE DES ÉMISSIONS ANTHROPIQUES



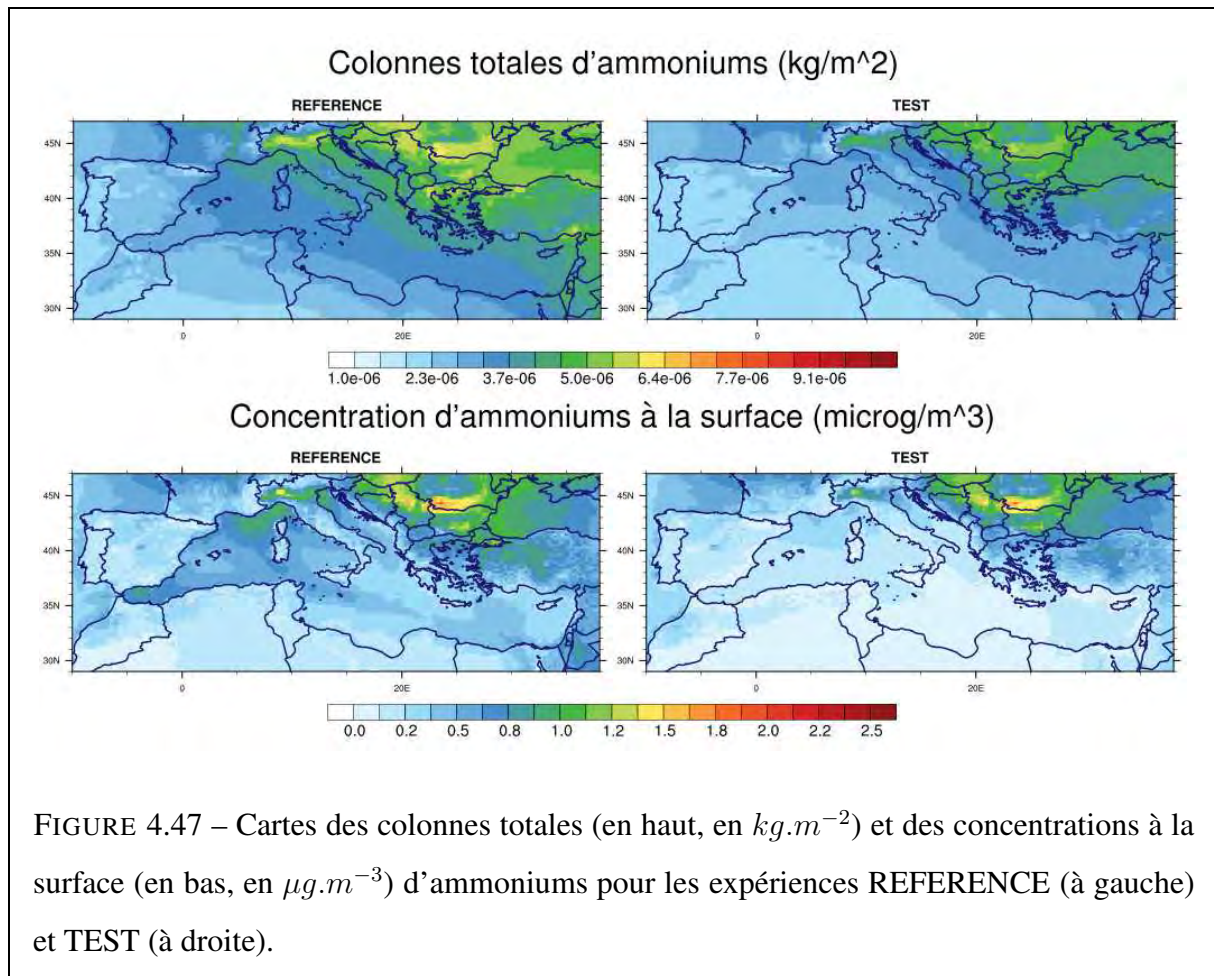
Espèce	Émissions Production	Dépôts sec	Dépôt humide	Destruction	Import Export	Charge Moyenne
Carbones org.	0.76	0.31	0.37	0.00	-0.08	30.62
Carbones suies	0.64	0.20	0.22	0.00	-0.22	10.69
Ammoniums	7.98	0.24	0.58	6.76	-0.39	25.38
Nitrates	20.90	3.48	1.34	16.05	-0.03	64.45
Sulfates	4.54	2.42	1.05	0.00	0.03	54.26

TABLE 4.13 – Bilan (en Tg) et charges moyennes annuelles (en Gg) des aérosols, sur le sous-domaine considéré dans la figure 4.30 pour la simulation TEST.



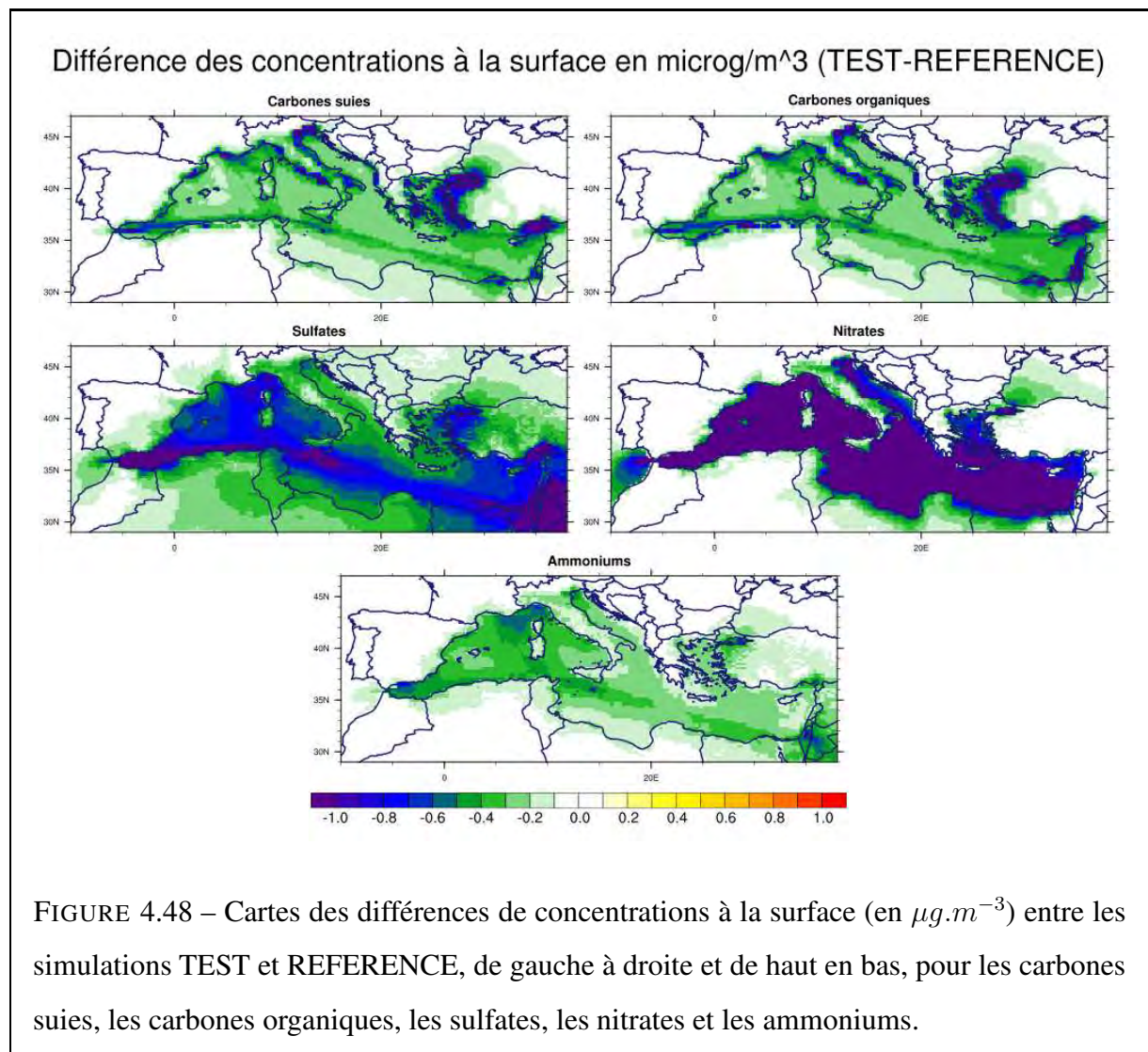
Espèce	Émissions Production	Dépôts sec	Dépôt humide	Destruction	Import Export	Charge Moyenne
Carbones org.	71.11%	78.54%	85.04%	0.00%	31.95%	92.51%
Carbones suies	69.73%	74.63%	78.40%	0.00%	59.37%	82.37%
Ammoniums	76.79%	71.39%	78.79%	80.42%	42.99%	84.31%
Nitrates	73.39%	73.24%	80.75%	47.90%	4.47%	87.83%
Sulfates	63.62%	72.10%	76.02%	0.00%	43.48%	83.21%

TABLE 4.14 – Bilan annuel des aérosols, en pourcentage par rapport à la même quantité dans la simulation REFERENCE, sur le sous-domaine considéré dans la figure 4.30 pour la simulation TEST.



l'ordre de 20% pour les dépôts et une baisse de l'export de près de 70%. Ceci provient de la localisation des émissions supprimées, le long des côtes du Moyen-Orient, notamment en Turquie ou à Israël, comme on peut l'observer sur la figure 4.48. Les carbonnes suies suivent le même schéma, avec cependant une baisse moins importante des émissions dans la zone entre l'Égypte et Israël expliquant la différence avec les carbonnes organiques. Ceci a pour effet de favoriser les dépôts devant l'exportation, augmentant ainsi la durée de vie des aérosols, dans le domaine d'étude, et limitant la baisse de charge moyenne.

On observe le même phénomène pour les ammoniums et les sulfates. En ce qui concerne les sulfates, il est intéressant de noter que la baisse des émissions de SO_2 d'environ 40% se traduit par une baisse de production de sulfates d'environ 40% également. Pour les nitrates et les ammoniums, il n'est pas possible de vérifier si on obtient le même résultat à cause de l'inter-



conversion rapide qui peut se mettre en place entre les phases aérosol et gazeuse.

4.4.4 Impact sur les indicateurs de qualité de l'air

L'étude des cartes de concentrations nous a permis d'observer une baisse de la concentrations en aérosols, en particulier dans la moitié est du bassin. La prochaine étape est d'étudier l'impact de ces baisses de concentrations sur les indicateurs de qualité de l'air.

4.4.4.1 Indicateurs de qualité de l'air relatifs aux aérosols

4.4.4.1.a Concentrations moyennes en aérosols

La figure 4.49 représente la concentration annuelle moyenne de PM_{10} ainsi que les contours des isovaleurs de 20 et $40\mu g/m^3$. En comparaison à la figure 4.33, qui représente la même quantité pour la simulation REFERENCE, on voit une baisse des concentrations en PM_{10} principalement près du littoral. Les zones de dépassement des concentrations seuil de l'OMS et de l'Union Européenne ne varient quasiment pas entre les deux simulations parce qu'elles se situent loin du littoral ou parce qu'elles sont composées de poussières désertiques qui ne varient pas entre les deux simulations. Sur les concentrations de PM_{10} , en moyenne, l'impact de la suppression des émissions anthropiques maritimes et côtières est ainsi visible essentiellement là où les émissions ont été modifiées.

Pour les $PM_{2,5}$, présentés dans la figure 4.50, à comparer avec la figure 4.35, on retrouve les mêmes conclusions que pour les PM_{10} , avec notamment une baisse assez importante des concentrations en aérosols sur le littoral méditerranéen. Si l'on n'observe pas de différence sur le contour à $25\mu g/m^3$, le contour à $10\mu g/m^3$ est moins étendu dans la simulation TEST, en particulier dans la plaine du Pô.

4.4.4.1.b Nombre de jours de dépassement d'un seuil

La figure 4.51 présente le nombre de jours de dépassement du seuil $45\mu g/m^3$ pour la simulation TEST. En comparant à la figure 4.37, on trouve peu de différences par rapport à la simulation REFERENCE. Ceci s'explique par le fait que la plupart des dépassements de seuil

sont, soit positionnés à l'intérieur des terres, soit relatifs à des aérosols naturels comme dans le nord de l'Afrique où les poussières désertiques constituent la majorité des aérosols.

La figure 4.52, qui présente le nombre de jours de dépassement du seuil $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la simulation TEST, montre une baisse du nombre de pics de pollution aux $\text{PM}_{2.5}$ en Turquie. Cette baisse est liée à la diminution des aérosols carbonés et sulfatés dans cette région en réponse à la modification des émissions. On observe également une légère diminution de cet indicateur au niveau de la plaine du Pô.

4.4.4.2 Indicateurs de qualité de l'air relatifs à l'ozone

Nous avons vu que la modification des émissions anthropiques a un impact assez limité sur les indicateurs de qualité de l'air en terme d'aérosols. Comme cela a été fait pour la simulation REFERENCE, nous allons analyser l'impact sur les indicateurs de qualité de l'air concernant l'ozone.

La figure 4.53 présente le nombre de jours de dépassement du seuil $136\mu\text{g}/\text{m}^3$, à comparer avec la figure 4.40. On note ici une baisse importante du nombre de pics de pollution à l'ozone tout le long du littoral méditerranéen, en particulier dans le nord de l'Algérie et le Moyen-Orient. L'impact est beaucoup moins important au niveau des Balkans et dans l'intérieur des terres plus généralement. La carte présentant les SOMO35, sur la figure 4.54, montre aussi un impact beaucoup plus étendu, réduisant fortement l'exposition à l'ozone sur tout le domaine.

4.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons simulé la composition de l'atmosphère autour du bassin méditerranéen pour l'année 2013 à l'aide du modèle MOCAGE. Une première étape de validation a permis de mettre en évidence deux défauts du modèle MOCAGE. Le premier, relatif aux développements réalisés dans la première partie de cette thèse, correspond aux limitations de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique en atmosphère marine, induisant une surestimation des nitrates. Le deuxième, qui est une caractéristique connue du modèle, est la surestimation de l'ozone troposphérique, notamment à proximité des surfaces maritimes.

Une étude des aérosols et un bilan de ces derniers ont ensuite été réalisés. Le bilan a montré que, concernant le domaine d'étude que nous avons choisi, restreint au bassin méditerranéen, les aérosols présentent tous un caractère exportateur en moyenne sur l'année, notamment à cause de la forte pollution dans la partie est du bassin qui, en flux d'ouest, a tendance à exporter rapidement les aérosols d'origine anthropique.

Dans un deuxième temps, une autre simulation, où les émissions anthropiques maritimes et côtières ont été enlevées, a permis de quantifier l'impact de ces dernières sur le bassin. Elle nous a permis de montrer que, pour les aérosols carbonés, l'impact est important près des sources, mais ne s'étend pas aux régions voisines. Sur les sulfates, au contraire, la modification des émissions a un impact plus large, en particulier dans la moitié est du bassin.

En terme de qualité de l'air, nous avons des dépassements de seuils pour les aérosols sur le nord de l'Afrique, la plaine du Pô, la moitié nord des Balkans et le Moyen-Orient. Les émissions anthropiques et côtières ne semblent pas avoir un effet très important sur ces différents indicateurs à cause du caractère local des émissions. Pour l'ozone, c'est l'ensemble du bassin qui est affecté par ce type de pollution, les Balkans et la France étant les zones les moins touchées. Contrairement aux aérosols, l'ensemble du bassin bénéficie ici de la modification des émissions effectuée. Cet effet se distingue sur les pics de pollution (nombre de jours de dépassement de seuil) et sur la pollution de fond (SOMO35).

Le test effectué ici est extrême et n'est pas réaliste. Il est cependant intéressant car il permet de voir l'impact des émissions anthropiques maritimes et côtières sur le reste du bassin méditerranéen.

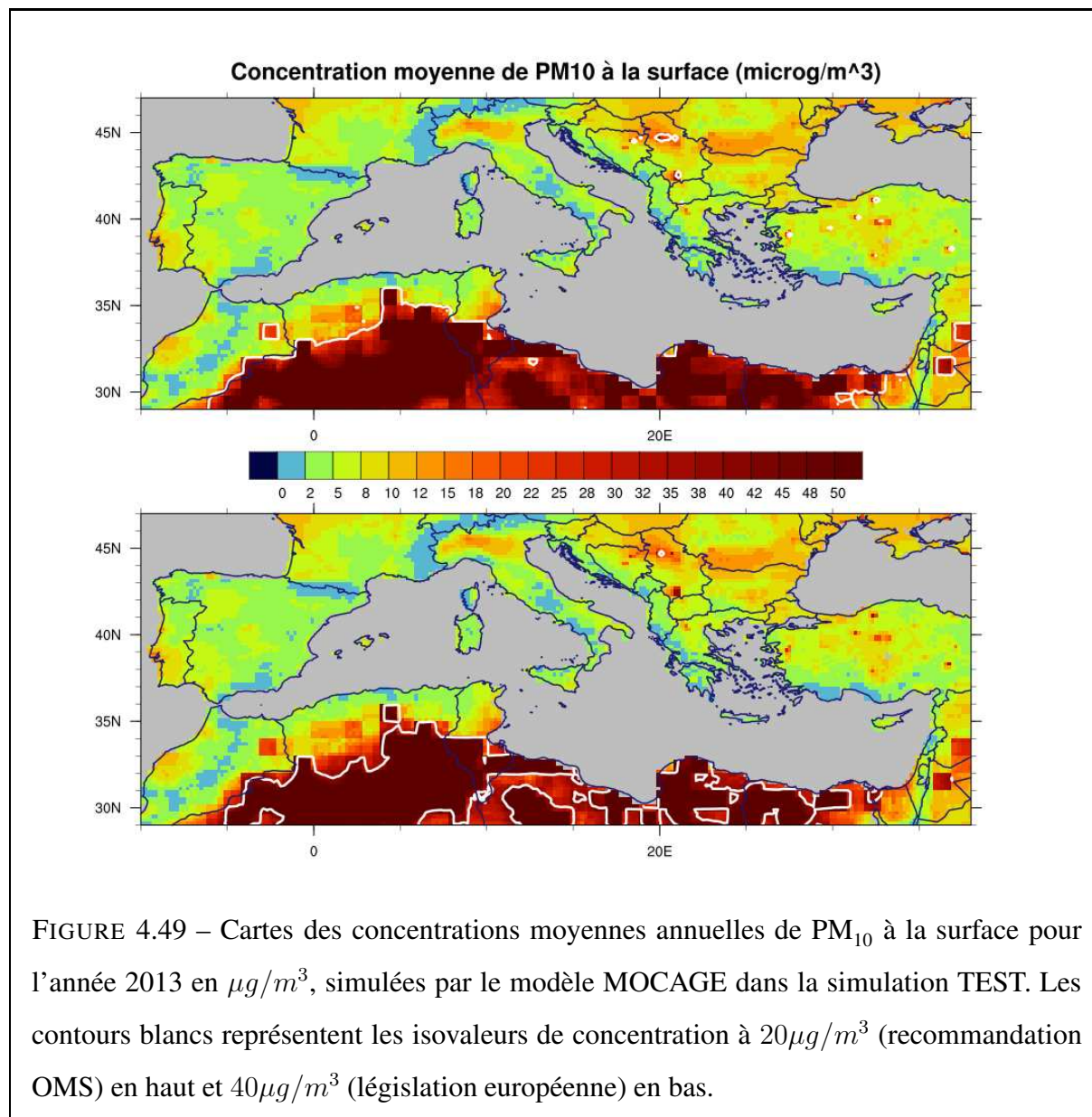
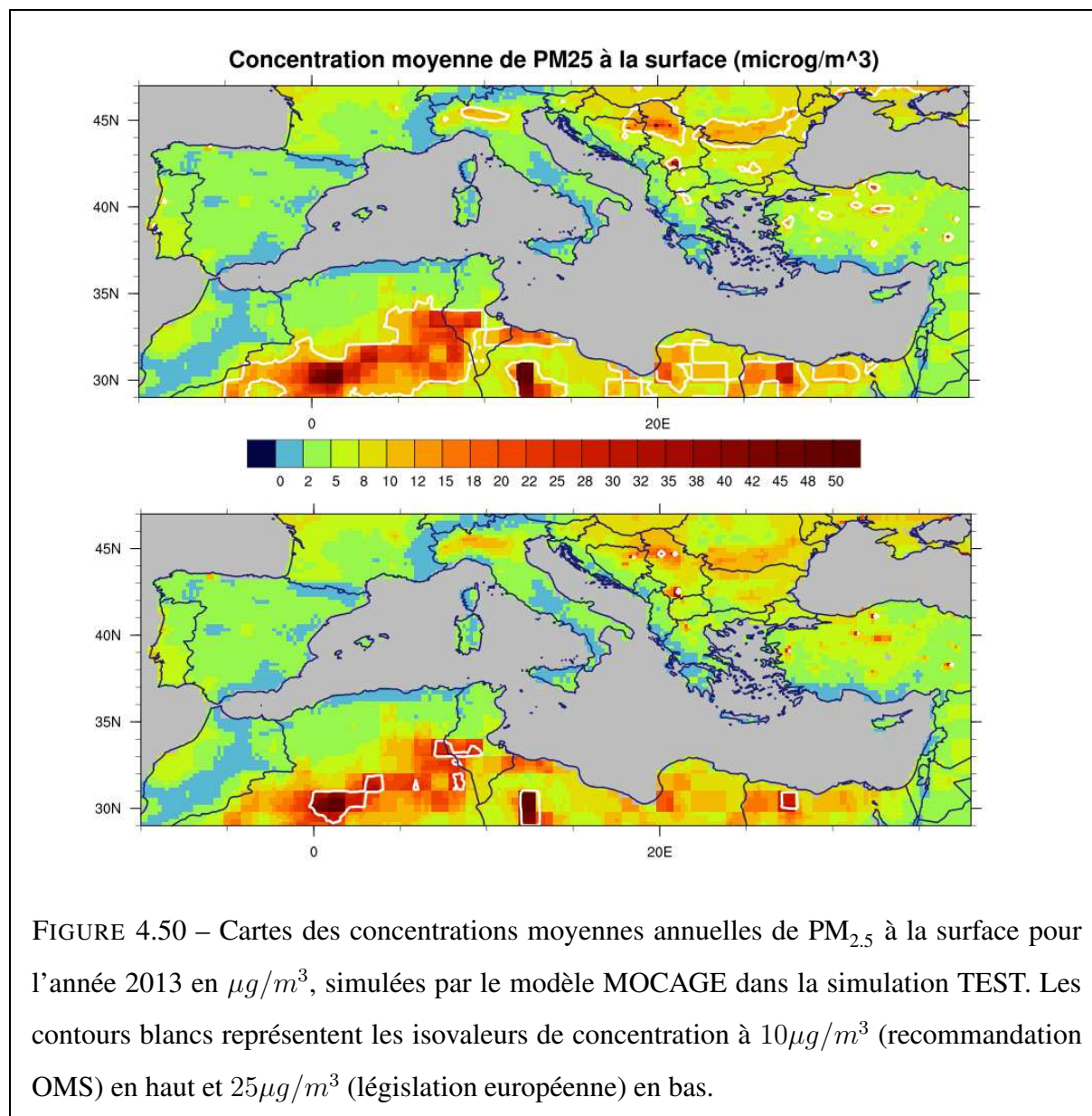


FIGURE 4.49 – Cartes des concentrations moyennes annuelles de PM₁₀ à la surface pour l'année 2013 en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, simulées par le modèle MOCAGE dans la simulation TEST. Les contours blancs représentent les isovaleurs de concentration à $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ (recommandation OMS) en haut et $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ (législation européenne) en bas.



Conclusions et perspectives

Les aérosols atmosphériques, par leurs propriétés physiques, jouent un rôle important dans divers domaines. Les propriétés microphysiques des aérosols leur permettent d'être des noyaux de condensation ou de glaciation et ainsi d'influencer le cycle de l'eau et par ce biais la météorologie. Leurs propriétés radiatives leur permettent également d'influer sur le climat, tout comme elles sont à l'origine des baisses de visibilité en cas de fortes concentrations. Par ailleurs, les aérosols jouent un rôle sur la qualité de l'air. C'est cet impact sanitaire qui a été notre fil conducteur au cours de cette étude, lié à la qualité de l'air ambiant.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du programme ChArMEx, qui fait partie du chantier MISTRALS. MISTRALS vise à mieux comprendre le fonctionnement environnemental du bassin méditerranéen. Il est découpé en plusieurs programmes dont ChArMEx, qui se focalise sur la composition de l'atmosphère, en particulier les aérosols, et leurs impacts sur le climat, la qualité de l'air et la biogéochimie marine et continentale. Dans ce cadre, l'objectif général de cette thèse est d'étudier les aérosols atmosphériques sur le bassin méditerranéen, et plus particulièrement pour la qualité de l'air.

Le modèle MOCAGE, développé au CNRM, est l'outil de modélisation utilisé dans le cadre de ce travail. Dans sa version initiale, le modèle MOCAGE ne prenait en compte que les aérosols primaires. Pour mener à bien les objectifs de cette thèse, il était important de compléter la représentation des aérosols dans MOCAGE par l'incorporation des aérosols secondaires. Cependant, le développement de tous les types d'aérosols secondaires aurait constitué un travail trop important dans le temps imparti. Nous n'avons donc développé, au cours de cette thèse, que les aérosols inorganiques secondaires qui constituent la plus grande partie des aérosols secondaires. Basé sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique et le modèle ISORROPIA, le module d'aé-

rosols inorganiques secondaires implémenté dans MOCAGE a été validé de manière exhaustive (Guth et al., 2016). Une première étape, sur l'année 2005 et un domaine global, a permis de montrer le bon comportement du modèle par rapport à des mesures d'épaisseurs optiques d'aérosols et à des mesures *in situ* de composition de l'aérosol. Une deuxième étape, sur un domaine centré sur l'Europe et simulant l'année 2010, a conforté ces résultats, avec en particulier, des MNMB (biais normalisé) de -0.36 , -0.08 et 0.18 et des corrélations de 0.58 , 0.53 et 0.71 par rapport, respectivement, aux observations EMEP de sulfates, nitrates et ammoniums. Lors de cette deuxième étape de validation, les données *in situ* de surface AIRBASE de PM_{10} et $PM_{2.5}$ ont également été utilisées pour tester les performances du modèle pour la qualité de l'air. Il ressort de cette comparaison une amélioration très significative des scores de simulation de PM_{10} et $PM_{2.5}$ grâce à l'inclusion des aérosols inorganiques secondaires, réduisant le MNMB des $PM_{2.5}$ de -0.58 à -0.14 . En terme de scores à la surface, les composés gazeux sont peu impactés par la prise en compte des aérosols inorganiques secondaires, les principaux effets étant au-dessus de la mer.

Le modèle MOCAGE est un modèle de recherche qui est aussi utilisé pour réaliser des prévisions opérationnelles de qualité de l'air, dans le cadre de la plateforme PREV' AIR depuis juin 2005. A l'époque, la version du modèle ne comportait que des espèces gazeuses. En novembre 2007, c'est la première version contenant des aérosols, uniquement des poussières désertiques, qui est mise en opérationnel. Plus tard, en mai 2010, de nouveaux aérosols sont ajoutés au modèle pour compléter la liste des aérosols primaires pris en compte par le modèle MOCAGE. La version développée ici, comportant la prise en compte des aérosols inorganiques secondaires, est opérationnelle depuis juin 2015 et a permis d'améliorer les prévisions de PM_{10} et $PM_{2.5}$ fournies par Météo-France à PREV' AIR. Par exemple, en comparaison aux données d'observation du laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air, la corrélation des PM_{10} est passée de 0.40 à 0.68 pour la période du 1^{er} janvier au 31 mars 2015. Cette version sera prochainement mise en place dans la chaîne opérationnelle fournissant les prévisions de qualité de l'air sur l'Europe pour le projet COPERNICUS. Des réanalyses annuelles avec MOCAGE sont également produites dans le cadre de COPERNICUS en utilisant l'assimilation d'observations de stations *in situ* à la surface. Ces réanalyses concernent l'ozone, le dioxyde d'azote et les PM_{10} .

Le récent exercice, qui avait pour but d'effectuer la réanalyse de l'année 2013, a également profité des récents développements concernant les aérosols inorganiques secondaires effectués durant cette thèse.

Cette nouvelle version de MOCAGE nous a permis de réaliser une simulation servant à dresser le bilan des aérosols sur le bassin méditerranéen sur l'année 2013, pour laquelle un nombre important de mesures ChArMEx étaient disponibles. La simulation montre que, d'une manière générale, le bassin méditerranéen est exportateur d'aérosols vis à vis du reste du monde. La qualité de l'air autour du bassin méditerranéen est assez inégale. La concentration en aérosols induit une qualité de l'air assez mauvaise sur le nord de l'Afrique, surtout à cause des épisodes de poussières désertiques, mais également des émissions anthropiques le long de la côte. Elle est également mauvaise, dans une moindre mesure, sur un croissant allant de l'Égypte à la plaine du Pô en passant par la Serbie et la Roumanie. La pollution à l'ozone est moins concentrée et touche l'ensemble du bassin méditerranéen.

Afin d'estimer l'impact des émissions anthropiques maritimes et côtières, nous avons réalisé une deuxième simulation en supprimant ces émissions. A partir de cette simulation, nous avons pu montrer le caractère très local de l'impact des aérosols anthropiques carbonés. Le mécanisme de transformation de précurseurs gazeux en aérosols secondaires fait que la modifications des émissions a un impact plus vaste sur les concentrations en aérosols secondaires. Vis-à-vis des indicateurs de qualité de l'air concernant les aérosols, la suppression des émissions anthropiques montre très peu de changement. Au contraire, les indicateurs concernant l'ozone réagissent très fortement et sur l'ensemble du bassin.

Les résultats de cette thèse ouvrent vers d'autres travaux pour compléter le bilan des aérosols sur le bassin méditerranéen. Afin de s'affranchir de la variabilité inter-annuelle, il faudrait réaliser une simulation couvrant au moins 5 années permettant de caractériser la composition chimique de l'atmosphère du bassin méditerranéen dans le climat présent. Dans un deuxième temps, il serait intéressant d'utiliser des projections du climat futur ainsi que des cadastres d'émissions prenant en compte les projections démographiques et les politiques de réduction d'émissions pour dresser un portrait de la composition chimique de l'atmosphère dans le climat futur. Ces simulations pourront alors servir à étudier les changements dans le bilan des aérosols

et des gaz et l'impact sur la qualité de l'air dans le bassin méditerranéen. Elles permettront également d'étudier les régimes chimiques et leurs possibles évolutions entre les climats présent et futur (Lacressonnière et al., 2014). Ce travail de caractérisation de la composition de l'atmosphère et des impacts associés entre les climats présent et futur pourrait ensuite être transposé à d'autres régions du monde.

Les résultats de ces simulations pourront également être utilisés pour mener des études d'impact sur la surmortalité liée à la qualité de l'air ambiante. Ce type d'étude a déjà été réalisé dans le cadre des projets ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project, Silva et al. (2013)) ou IMPACT2C¹¹ (quantifying projected impacts under 2°C warming) par exemple.

L'étude sur le bassin méditerranéen a permis de soulever une autre question sur la disponibilité de mesures. En effet, nous n'avons pas pu valider notre simulation en profondeur, en particulier sur l'Afrique du Nord en raison du manque d'observations. Les futures missions satellitaires permettront de répondre, au moins en partie à ce problème. En particulier, SENTINEL 4, qui sera implanté sur la plateforme géostationnaire MTG (METEOSAT Troisième Génération), permettra de réaliser des mesures d'ozone, de dioxyde d'azote, de dioxyde de soufre, de formaldéhyde et de l'épaisseur optique des aérosols. Ces mesures permettront d'analyser plus finement la composition de l'atmosphère, mais également de mieux valider les modèles.

En parallèle, des travaux d'amélioration du modèle doivent être menés. L'étude sur le bassin méditerranéen a permis de montrer une limite importante du modèle dans sa version actuelle : l'hypothèse d'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse n'est pas toujours valable pour les aérosols inorganiques secondaires en atmosphère marine, avec notamment une surestimation des nitrates au niveau de la station du Cap Corse. Afin de palier à cette limite et de pouvoir réaliser des études plus poussées à l'avenir, il faudrait développer une version prenant en compte la vitesse de transfert de la matière entre les phases comme proposé dans Capaldo et al. (2000). De plus, afin d'avoir une représentation des aérosols complète, il sera nécessaire de développer les aérosols organiques secondaires dans MOCAGE. De nombreux travaux sont en cours pour simplifier leur représentation dans les modèles de chimie-transport. Ces travaux d'amélioration du

11. <http://impact2c.hzg.de/>

modèle devront se faire en synergie avec les travaux d'assimilation de données dans MOCAGE qui sont en cours : assimilation des épaisseurs optiques d'aérosols, des mesures de lidars et des mesures de surface *in situ* de PM₁₀. En effet, en améliorant le modèle, on améliore les ébauches utilisées en assimilation de données permettant ainsi d'améliorer également les analyses. Tous ces développements permettront d'avoir des simulations, et donc des prévisions de qualité de l'air permettant de mieux anticiper les pics de pollutions.

Ces développements pourraient être simplifiés avant d'être intégrés dans les modèles de climat pour représenter au mieux l'influence, notamment anthropique, des aérosols sur notre atmosphère d'un point de vue climatique et fournir des réponses aux décideurs quant aux leviers à actionner pour que les réductions d'émissions soient les plus efficaces possibles.

Bibliographie

Peter J. Adams, John H. Seinfeld, and Dorothy M. Koch. Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 104(D11) :13791–13823, 1999. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/1999JD900083. URL <http://dx.doi.org/10.1029/1999JD900083>.

Stéphane C. Alfaro, Annie Gaudichet, Laurent Gomes, and Michel Maillé. Mineral aerosol production by wind erosion : Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters*, 25(7) :991–994, 1998. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/98GL00502. URL <http://dx.doi.org/10.1029/98GL00502>.

Asif S. Ansari and Spyros N. Pandis. Response of inorganic pm to precursor concentrations. *Environmental Science & Technology*, 32(18) :2706–2714, 1998. doi : 10.1021/es971130j. URL <http://dx.doi.org/10.1021/es971130j>.

Joaquim Arteta. *Etude de l'impact du mécanisme chimique et des taux de photolyse" online" sur les simulations 3D d'épisodes de pollution régionale.(Exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de modèles)*. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2005.

J Barré, V-H Peuch, WA Lahoz, J-L Attié, B Josse, A Piacentini, M Eremenko, G Dufour, P Nedelec, T von Clarmann, et al. Combined data assimilation of ozone tropospheric columns and stratospheric profiles in a high-resolution ctm. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 2013.

P Bechtold, E Bazile, F Guichard, P Mascart, and E Richard. A mass-flux convection scheme

- for regional and global models. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127 (573) :869–886, 2001.
- Adeline Béoutis, Patricia Jean, and Sébastien Colas. *Démographie et économie du littoral. SOeS, Insee Aquitaine*, 2008.
- Tore F. Berglen, Terje K. Berntsen, Ivar S. A. Isaksen, and Jostein K. Sundet. A global model of the coupled sulfur/oxidant chemistry in the troposphere : The sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109(D19) :n/a–n/a, 2004. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2003JD003948. URL <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD003948>. D19310.
- B. Bessagnet, A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, S. Cheinet, C. Honoré, C. Liousse, and L. Rouil. Aerosol modeling with chimere—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment*, 38(18) :2803 – 2817, 2004. ISSN 1352-2310. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.034>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004002110>.
- O Boucher, M Pham, and C Venkataraman. Simulation of the atmospheric sulfur cycle in the laboratoire de météorologie dynamique general circulation model : Model description, model evaluation, and global and european budgets. *Note scientifique de l'IPSL*, 21, 2002.
- Olivier Boucher. *Aérosols atmosphériques : Propriétés et impacts climatiques*. Springer Science & Business Media, 2012.
- Robert D. Brook, Barry Franklin, Wayne Cascio, Yuling Hong, George Howard, Michael Lipsett, Russell Luepker, Murray Mittleman, Jonathan Samet, Sidney C. Smith, and Ira Tager. Air pollution and cardiovascular disease : A statement for healthcare professionals from the expert panel on population and prevention science of the american heart association. *Circulation*, 109(21) :2655–2671, 2004. doi : 10.1161/01.CIR.0000128587.30041.C8. URL <http://circ.ahajournals.org/content/109/21/2655.abstract>.
- Samuel Z Burstein and Arthur A Mirin. Third order difference methods for hyperbolic equations. *Journal of Computational Physics*, 5(3) :547 – 571, 1970.

- ISSN 0021-9991. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(70\)90080-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(70)90080-X). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002199917090080X>.
- Kevin P. Capaldo, Christodoulos Pilinis, and Spyros N Pandis. A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmospheric Environment*, 34(21) :3617 – 3627, 2000. ISSN 1352-2310. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00092-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00092-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231000000923>.
- David P. Chock. A comparison of numerical methods for solving the advection equation—ii. *Atmospheric Environment (1967)*, 19(4) :571 – 586, 1985. ISSN 0004-6981. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90036-8](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(85)90036-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698185900368>.
- F. Couvidat and K. Sartelet. The secondary organic aerosol processor (soap v1.0) model : a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach. *Geoscientific Model Development*, 8(4) :1111–1138, 2015. doi : 10.5194/gmd-8-1111-2015. URL <http://www.geosci-model-dev.net/8/1111/2015/>.
- Robert Delmas, Gérard Mégie, and Vincent-Henri Peuch. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 2005.
- F. Dentener, S. Kinne, T. Bond, O. Boucher, J. Cofala, S. Generoso, P. Ginoux, S. Gong, J. J. Hoelzemann, A. Ito, L. Marelli, J. E. Penner, J.-P. Putaud, C. Textor, M. Schulz, G. R. van der Werf, and J. Wilson. Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for aerocom. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12) :4321–4344, 2006. doi : 10.5194/acp-6-4321-2006. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/6/4321/2006/>.
- C. Di Biagio, L. Doppler, C. Gaimoz, N. Grand, G. Ancellet, J.-C. Raut, M. Beekmann, A. Borbon, K. Sartelet, J.-L. Attié, F. Ravetta, and P. Formenti. 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(16) :9611–9630, 2015. doi : 10.5194/acp-15-9611-2015. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/15/9611/2015/>.
- T. Diehl, A. Heil, M. Chin, X. Pan, D. Streets, M. Schultz, and S. Kinne. Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and so₂ from 1980 to 2010 for hindcast model experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(9) :24895–24954, 2012. doi : 10.5194/acpd-12-24895-2012. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/24895/2012/>.
- L El Amraoui, J-L Attié, N Semane, M Claeys, V-H Peuch, J Warner, P Ricaud, J-P Cammas, A Piacentini, B Josse, et al. Midlatitude stratosphere–troposphere exchange as diagnosed by mls o 3 and mopitt co assimilated fields. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(5) :2175–2194, 2010.
- J. Flemming, V. Huijnen, J. Arteta, P. Bechtold, A. Beljaars, A.-M. Blechschmidt, M. Diamantakis, R. J. Engelen, A. Gaudel, A. Inness, L. Jones, B. Josse, E. Katragkou, V. Marecal, V.-H. Peuch, A. Richter, M. G. Schultz, O. Stein, and A. Tsikerdekis. Tropospheric chemistry in the integrated forecasting system of ecmwf. *Geoscientific Model Development*, 8(4) :975–1003, 2015. doi : 10.5194/gmd-8-975-2015. URL <http://www.geosci-model-dev.net/8/975/2015/>.
- C. Fountoukis and A. Nenes. Isorropia ii : a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for $K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(17) :4639–4659, 2007. doi : 10.5194/acp-7-4639-2007. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/7/4639/2007/>.
- Fred Gelbard, Yoram Tambour, and John H Seinfeld. Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(2) :541–556, 1980.
- Filippo Giorgi and William L Chameides. Rainout lifetimes of highly soluble aerosols and gases as inferred from simulations with a general circulation model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 91(D13) :14367–14376, 1986.
-

-
- Filippo Giorgi and Piero Lionello. Climate change projections for the mediterranean region. *Global and Planetary Change*, 63(2–3) :90 – 104, 2008. ISSN 0921-8181. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2007.09.005>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921818107001750>. Mediterranean climate : trends, variability and change.
- S. L. Gong. A parameterization of sea-salt aerosol source function for sub- and super-micron particles. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4) :n/a–n/a, 2003. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2003GB002079. URL <http://dx.doi.org/10.1029/2003GB002079>. 1097.
- SL Gong, LA Barrie, and JP Blanchet. Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere 1. model development. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ALL SERIES-*, 102 :3805–3818, 1997.
- Claire Granier, Bertrand Bessagnet, Tami Bond, Ariela D’Angiola, Hugo Denier van der Gon, GregoryJ. Frost, Angelika Heil, JohannesW. Kaiser, Stefan Kinne, Zbigniew Klimont, Silvia Kloster, Jean-François Lamarque, Catherine Lioussé, Toshihiko Masui, Frederik Meuleux, Aude Mieville, Toshimasa Ohara, Jean-Christophe Raut, Keywan Riahi, MartinG. Schultz, StevenJ. Smith, Allison Thompson, John van Aardenne, GuidoR. van der Werf, and DetlefP. van Vuuren. Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period. *Climatic Change*, 109(1-2) :163–190, 2011. ISSN 0165-0009. doi : 10.1007/s10584-011-0154-1. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10584-011-0154-1>.
- Georg A. Grell, Steven E. Peckham, Rainer Schmitz, Stuart A. McKeen, Gregory Frost, William C. Skamarock, and Brian Eder. Fully coupled “online” chemistry within the {WRF} model. *Atmospheric Environment*, 39(37) :6957 – 6975, 2005. ISSN 1352-2310. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005003560>.
- Daniel Grosjean and John H. Seinfeld. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment (1967)*, 23(8) :1733 – 1747,
-

1989. ISSN 0004-6981. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90058-9](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(89)90058-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698189900589>.
- J. Guth, B. Josse, V. Marécal, M. Joly, and P. Hamer. First implementation of secondary inorganic aerosols in the mocage version 2.15.0 chemistry transport model. *Geoscientific Model Development*, 9(1) :137–160, 2016. doi : 10.5194/gmd-9-137-2016. URL <http://www.geosci-model-dev.net/9/137/2016/>.
- D. A. Hauglustaine, Y. Balkanski, and M. Schulz. A global model simulation of present and future nitrate aerosols and their direct radiative forcing of climate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(20) :11031–11063, 2014. doi : 10.5194/acp-14-11031-2014. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/14/11031/2014/>.
- M. C. Jacobson, H. C. Hansson, K. J. Noone, and R. J. Charlson. Organic atmospheric aerosols : Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 38 (2) :267–294, 2000. ISSN 1944-9208. doi : 10.1029/1998RG000045. URL <http://dx.doi.org/10.1029/1998RG000045>.
- L. Jaeglé, P. K. Quinn, T. S. Bates, B. Alexander, and J.-T. Lin. Global distribution of sea salt aerosols : new constraints from in situ and remote sensing observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(7) :3137–3157, 2011. doi : 10.5194/acp-11-3137-2011. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/11/3137/2011/>.
- Mathieu Joly and Vincent-Henri Peuch. Objective classification of air quality monitoring sites over europe. *Atmospheric Environment*, 47 :111–123, 2012.
- J. W. Kaiser, A. Heil, M. O. Andreae, A. Benedetti, N. Chubarova, L. Jones, J.-J. Morcrette, M. Razinger, M. G. Schultz, M. Suttie, and G. R. van der Werf. Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power. *Biogeosciences*, 9(1) :527–554, 2012. doi : 10.5194/bg-9-527-2012. URL <http://www.biogeosciences.net/9/527/2012/>.
- J. J. P. Kuenen, A. J. H. Visschedijk, M. Jozwicka, and H. A. C. Denier van der

- Gon. 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(20) :10963–10976, 2014. doi : 10.5194/acp-14-10963-2014. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/14/10963/2014/>.
- Jeroen Kuenen, Hugo Denier van der Gon, Antoon Visschedijk, Hans van der Brugh, René van Gijlswijk, and EU Sponsor. Macc european emission inventory for the years 2003–2007. *TNO-report TNO-060-UT-2011-00588*, Utrecht, 2011.
- G. Lacressonnière, V.-H. Peuch, J. Arteta, B. Josse, M. Joly, V. Marécal, D. Saint Martin, M. Déqué, and L. Watson. How realistic are air quality hindcasts driven by forcings from climate model simulations? *Geoscientific Model Development*, 5(6) :1565–1587, 2012. doi : 10.5194/gmd-5-1565-2012. URL <http://www.geosci-model-dev.net/5/1565/2012/>.
- G. Lacressonnière, V.-H. Peuch, R. Vautard, J. Arteta, M. Déqué, M. Joly, B. Josse, V. Marécal, and D. Saint-Martin. European air quality in the 2030s and 2050s : Impacts of global and regional emission trends and of climate change. *Atmospheric Environment*, 92 :348 – 358, 2014. ISSN 1352-2310. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.04.033>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014003057>.
- WA Lahoz, V-H Peuch, J Orphal, J-L Attié, K Chance, X Liu, D Edwards, H Elbern, J-M Flaud, M Claeysman, et al. Monitoring air quality from space : The case for the geostationary platform. *bulletin of the american meteorological Society*, 93(2) :221–233, 2012.
- J.-F. Lamarque, T. C. Bond, V. Eyring, C. Granier, A. Heil, Z. Klimont, D. Lee, C. Liousse, A. Mieville, B. Owen, M. G. Schultz, D. Shindell, S. J. Smith, E. Stehfest, J. Van Aardenne, O. R. Cooper, M. Kainuma, N. Mahowald, J. R. McConnell, V. Naik, K. Riahi, and D. P. van Vuuren. Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols : methodology and application. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15) :7017–7039, 2010. doi : 10.5194/acp-10-7017-2010. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/10/7017/2010/>.

J-F Lamarque, Drew T Shindell, B Josse, PJ Young, I Cionni, Veronika Eyring, D Bergmann, Philip Cameron-Smith, William J Collins, R Doherty, et al. The atmospheric chemistry and climate model intercomparison project (accmip) : overview and description of models, simulations and climate diagnostics. *Geoscientific Model Development*, 6(1), 2013a.

J-F Lamarque, Drew T Shindell, B Josse, PJ Young, I Cionni, Veronika Eyring, D Bergmann, Philip Cameron-Smith, William J Collins, R Doherty, et al. The atmospheric chemistry and climate model intercomparison project (accmip) : overview and description of models, simulations and climate diagnostics. *Geoscientific Model Development*, 6(1), 2013b.

Benoit Laurent. *Simulation des émissions d'aérosols désertiques à l'échelle continentale : Analyse climatologique des émissions du nord-est de l'Asie et du nord de l'Afrique*. PhD thesis, 2005.

F Lefèvre, GP Brasseur, I Folkins, AK Smith, and Paul Simon. Chemistry of the 1991–1992 stratospheric winter : Three-dimensional model simulations. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 99(D4) :8183–8195, 1994.

Leighton. *Photochemistry of air pollution*. Elsevier, 1961.

Jia Li, Mihály Pósfai, Peter V. Hobbs, and Peter R. Buseck. Individual aerosol particles from biomass burning in southern africa : 2, compositions and aging of inorganic particles. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D13) :n/a–n/a, 2003. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2002JD002310. URL <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD002310>.

Hongyu Liu, Daniel J Jacob, Isabelle Bey, and Robert M Yantosca. Constraints from 210pb and 7be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 106(D11) :12109–12128, 2001.

Jean-Francois Louis. A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere. *Boundary-Layer Meteorology*, 17(2) :187–202, 1979.

- M. Mallet, F. Dulac, P. Formenti, P. Nabat, J. Sciare, G. Roberts, J. Pelon, G. Ancellet, D. Tanré, F. Parol, A. di Sarra, L. Alados, J. Arndt, F. Auriol, L. Blarel, T. Bourriane, G. Brogniez, P. Chazette, S. Chevaillier, M. Claeys, B. D'Anna, C. Denjean, Y. Derimian, K. Desboeufs, T. Di Iorio, J.-F. Doussin, P. Durand, A. Féron, E. Freney, C. Gaimoz, P. Goloub, J. L. Gómez-Amo, M. J. Granados-Muñoz, N. Grand, E. Hamonou, I. Jankowiak, M. Jeannot, J.-F. Léon, M. Maillé, S. Mailler, D. Meloni, L. Menut, G. Mombaïsse, J. Nicolas, J. Podvin, V. Pont, G. Rea, J.-B. Renard, L. Roblou, K. Schepanski, A. Schwarzenboeck, K. Sellegri, M. Sicard, F. Solmon, S. Somot, B. Torres, J. Totems, S. Triquet, N. Verdier, C. Verwaerde, J. Wenger, and P. Zapf. Overview of the chemistry-aerosol mediterranean experiment/aerosol direct radiative forcing on the mediterranean climate (charmex/adrimed) summer 2013 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 15(14) :19615–19727, 2015. doi : 10.5194/acpd-15-19615-2015. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/15/19615/2015/>.
- V. Marécal, V.-H. Peuch, C. Andersson, S. Andersson, J. Arteta, M. Beekmann, A. Benedictow, R. Bergström, B. Bessagnet, A. Cansado, F. Chéroux, A. Colette, A. Coman, R. L. Curier, H. A. C. Denier van der Gon, A. Drouin, H. Elbern, E. Emili, R. J. Engelen, H. J. Eskes, G. Foret, E. Friese, M. Gauss, C. Giannaros, J. Guth, M. Joly, E. Jaumouillé, B. Josse, N. Kadyrov, J. W. Kaiser, K. Krajsek, J. Kuenen, U. Kumar, N. Liora, E. Lopez, L. Malherbe, I. Martinez, D. Melas, F. Meleux, L. Menut, P. Moinat, T. Morales, J. Parmentier, A. Piacentini, M. Plu, A. Poupkou, S. Queguiner, L. Robertson, L. Rouïl, M. Schaap, A. Segers, M. Sofiev, M. Thomas, R. Timmermans, Á. Valdebenito, P. van Velthoven, R. van Versendaal, J. Vira, and A. Ung. A regional air quality forecasting system over europe : the macc-ii daily ensemble production. *Geoscientific Model Development Discussions*, 8(3) :2739–2806, 2015. doi : 10.5194/gmdd-8-2739-2015. URL <http://www.geosci-model-dev-discuss.net/8/2739/2015/>.
- Céline Mari, Daniel J Jacob, and Peter Bechtold. Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 105 (D17) :22255–22267, 2000.

- M. Martet, V.H. Peuch, B. Laurent, B. Marticorena, and G. Bergametti. Evaluation of long-range transport and deposition of desert dust with the ctm mocage. *Tellus B*, 61(2) :449–463, 2009.
- Maud Martet. *Introduction des différentes composantes de l'aérosol atmosphérique dans le modèle MOCAGE*. PhD thesis, 2008.
- B. Marticorena and G. Bergametti. Modeling the atmospheric dust cycle : 1. design of a soil-derived dust emission scheme. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100(D8) :16415–16430, 1995. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/95JD00690. URL <http://dx.doi.org/10.1029/95JD00690>.
- L. Menut, S. Mailler, G. Siour, B. Bessagnet, S. Turquety, G. Rea, R. Briant, M. Mallet, J. Sciare, P. Formenti, and F. Meleux. Ozone and aerosol tropospheric concentrations variability analyzed using the adrimed measurements and the wrf and chimere models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(11) :6159–6182, 2015. doi : 10.5194/acp-15-6159-2015. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/15/6159/2015/>.
- François Moriconi-Ebrard and Frédéric Dinard. L'urbanisation du littoral méditerranéen. *Mappe monde*, 57, 2000.
- Athanasios Nenes, Spyros N Pandis, and Christodoulos Pilinis. Isorropia : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic geochemistry*, 4(1) :123–152, 1998.
- E.-Y. Nho-Kim, M. Michou, and V.-H. Peuch. Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling. *Atmospheric Environment*, 38(13) :1933 – 1942, 2004. ISSN 1352-2310. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004000548>.
- Colin D O'Dowd and Gerrit de Leeuw. Marine aerosol production : a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical*,

- Physical and Engineering Sciences*, 365(1856) :1753–1774, 2007. ISSN 1364-503X. doi : 10.1098/rsta.2007.2043.
- Steven A Orszag. Comparison of pseudospectral and spectral approximation. *Studies in Applied Mathematics*, 51(3) :253, 1972.
- D. E. Parker, H. Wilson, P. D. Jones, J. R. Christy, and C. K. Folland. The impact of mpount pinatubo on world-wide temperatures. *International Journal of Climatology*, 16(5) :487–497, 1996. ISSN 1097-0088. doi : 10.1002/(SICI)1097-0088(199605)16:5<487::AID-JOC39>3.0.CO;2-J. URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0088\(199605\)16:5<487::AID-JOC39>3](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0088(199605)16:5<487::AID-JOC39>3).
- M. Pham, J.-F. Müller, G. P. Brasseur, C. Granier, and G. Mégie. A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100(D12) :26061–26092, 1995. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/95JD02095. URL <http://dx.doi.org/10.1029/95JD02095>.
- Colin Price, Joyce Penner, and Michael Prather. Nox from lightning : 1. global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 102(D5) :5929–5941, 1997. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/96JD03504. URL <http://dx.doi.org/10.1029/96JD03504>.
- X Querol, A Alastuey, CR Ruiz, B Artinano, HC Hansson, RM Harrison, E ten Buringh, HM Ten Brink, M Lutz, P Bruckmann, et al. Speciation and origin of pm10 and pm2. 5 in selected european cities. *Atmospheric Environment*, 38(38) :6547–6555, 2004.
- C Rafenberg. Estimation des coûts pour le système de soins français de cinq maladies respiratoires et des hospitalisations attribuables à la pollution de l’air. *Études et documents*, 2015.
- V. Ramanathan, L. Callis, R. Cess, J. Hansen, I. Isaksen, W. Kuhn, A. Lacis, F. Luther, J. Mahlman, R. Reck, and M. Schlesinger. Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases. *Reviews of Geophysics*, 25(7) :

-
- 1441–1482, 1987. ISSN 1944-9208. doi : 10.1029/RG025i007p01441. URL <http://dx.doi.org/10.1029/RG025i007p01441>.
- G. Rea, S. Turquety, L. Menut, R. Briant, S. Mailler, and G. Siour. Source contributions to 2012 summertime aerosols in the euro-mediterranean region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(14) :8013–8036, 2015. doi : 10.5194/acp-15-8013-2015. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/15/8013/2015/>.
- B.A. Ridley, K.E. Pickering, and J.E. Dye. Comments on the parameterization of lightning-produced {NO} in global chemistry-transport models. *Atmospheric Environment*, 39(33) :6184 – 6187, 2005. ISSN 1352-2310. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.054>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005005820>.
- L. Rouïl, E. Emili, M. Beekman, G. Foret, M. Sofiev, J. Vira, H. Eskes, F. Meleux, A. Ung, V. Marécal, A. Valdebenito, A. Carlin-Benedictow, H. Elbern, E. Friese, A. Strunk, L. Robertson, A. Segers, and the European Aeroallergen Network (EAN). Assessment report : Air quality in europe in 2012. *Reading, MACCII : Monitoring Atmospheric Composition & Climate II*, 2014. URL https://www.gmes-atmosphere.eu/services/aqac/policy_interface/MACCII_EV2
- Laurence Rouil, Cécile Honoré, Robert Vautard, Matthias Beekmann, Bertrand Bessagnet, Laure Malherbe, Frédéric Meleux, Anne Dufour, Christian Elichegaray, Jean-Marie Flaud, et al. Prev'air : an operational forecasting and mapping system for air quality in europe. *bulletin of the american meteorological Society*, 90(1) :73–83, 2009.
- MG Sanderson, WJ Collins, RG Derwent, and CE Johnson. Simulation of global hydrogen levels using a lagrangian three-dimensional model. *Journal of atmospheric chemistry*, 46(1) : 15–28, 2003.
- M. Schaap, M. van Loon, H. M. ten Brink, F. J. Dentener, and P. J. H. Builtjes. Secondary inorganic aerosol simulations for europe with special attention to nitrate. *Atmospheric*
-

- ric Chemistry and Physics*, 4(3) :857–874, 2004. doi : 10.5194/acp-4-857-2004. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/4/857/2004/>.
- Hans-Rainer Schneider. A numerical transport scheme which avoids negative mixing ratios. *Monthly weather review*, 112(6) :1206–1217, 1984.
- J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1326 pp. John Wiley, Hoboken, NJ, 1998.
- Raquel A Silva, J Jason West, Yuqiang Zhang, Susan C Anenberg, Jean-François Lamarque, Drew T Shindell, William J Collins, Stig Dalsoren, Greg Faluvegi, Gerd Folberth, Larry W Horowitz, Tatsuya Nagashima, Vaishali Naik, Steven Rumbold, Ragnhild Skeie, Kengo Sudo, Toshihiko Takemura, Daniel Bergmann, Philip Cameron-Smith, Irene Cionni, Ruth M Doherty, Veronika Eyring, Beatrice Josse, I A MacKenzie, David Plummer, Mattia Righi, David S Stevenson, Sarah Strode, Sophie Szopa, and Guang Zeng. Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change. *Environmental Research Letters*, 8(3) :034005, 2013. URL <http://stacks.iop.org/1748-9326/8/i=3/a=034005>.
- K. Sindelarova, C. Granier, I. Bouarar, A. Guenther, S. Tilmes, T. Stavrou, J.-F. Müller, U. Kuhn, P. Stefani, and W. Knorr. Global data set of biogenic voc emissions calculated by the megan model over the last 30 years. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17) :9317–9341, 2014. doi : 10.5194/acp-14-9317-2014. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/14/9317/2014/>.
- Hanwant B Singh. *Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*. Van Nostrand Reinhold New York, 1995.
- B. Sič, L. El Amraoui, V. Marécal, B. Josse, J. Arteta, J. Guth, M. Joly, and P. D. Hamer. Modelling of primary aerosols in the chemical transport model mocage : development and evaluation of aerosol physical parameterizations. *Geoscientific Model Development*, 8(2) :381–408, 2015. doi : 10.5194/gmd-8-381-2015. URL <http://www.geosci-model-dev.net/8/381/2015/>.

- S.A. Slinn and W.G.N. Slinn. Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* (1967), 14(9) :1013 – 1016, 1980. ISSN 0004-6981. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(80\)90032-3](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(80)90032-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698180900323>.
- W.G.N. Slinn. Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution*, 7(4) :513–543, 1977. ISSN 0049-6979. doi : 10.1007/BF00285550. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00285550>.
- W.G.N. Slinn. Estimates for the long-range transport of air pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 18(1-3) :45–64, 1982. ISSN 0049-6979. doi : 10.1007/BF02419402. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02419402>.
- S. Squizzato, M. Masiol, A. Brunelli, S. Pistollato, E. Tarabotti, G. Rampazzo, and B. Pavoni. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol : a case study in the po valley (italy). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4) :1927–1939, 2013. doi : 10.5194/acp-13-1927-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/1927/2013/>.
- Thomas F Stocker, Dahe Qin, Gian-Kasper Plattner, M Tignor, Simon K Allen, Judith Boschung, Alexander Nauels, Yu Xia, Vincent Bex, and Pauline M Midgley. Climate change 2013 : The physical science basis. *Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5)(Cambridge Univ Press, New York)*, 2013.
- William R. Stockwell, John G. Watson, Norman F. Robinson, William Steiner, and William W. Sylte. The ammonium nitrate particle equivalent of {NO_x} emissions for wintertime conditions in central california's san joaquin valley. *Atmospheric Environment*, 34(27) :4711 – 4717, 2000. ISSN 1352-2310. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00148-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00148-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231000001485>.
- W.R. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of geophysical research*, 102(D22) :25847–25, 1997.

- C. Textor, M. Schulz, S. Guibert, S. Kinne, Y. Balkanski, S. Bauer, T. Berntsen, T. Berglen, O. Boucher, M. Chin, F. Dentener, T. Diehl, R. Easter, H. Feichter, D. Fillmore, S. Ghan, P. Ginoux, S. Gong, A. Grini, J. Hendricks, L. Horowitz, P. Huang, I. Isaksen, I. Iversen, S. Kloster, D. Koch, A. Kirkevåg, J. E. Kristjansson, M. Krol, A. Lauer, J. F. Lamarque, X. Liu, V. Montanaro, G. Myhre, J. Penner, G. Pitari, S. Reddy, Ø. Seland, P. Stier, T. Takemura, and X. Tie. Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within aerocom. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(7) :1777–1813, 2006. doi : 10.5194/acp-6-1777-2006. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/6/1777/2006/>.
- H Teyssède, M Michou, HL Clark, B Josse, F Karcher, D Olivié, V-H Peuch, D Saint-Martin, D Cariolle, J-L Attié, 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 & Physics*, 7(22), 2007.
- G. R. van der Werf, J. T. Randerson, L. Giglio, G. J. Collatz, P. S. Kasibhatla, and A. F. Arellano Jr. Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11) :3423–3441, 2006. doi : 10.5194/acp-6-3423-2006. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/6/3423/2006/>.
- B. Vogel, H. Vogel, D. Bäumer, M. Bangert, K. Lundgren, R. Rinke, and T. Stanelle. The comprehensive model system cosmo-art – radiative impact of aerosol on the state of the atmosphere on the regional scale. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(22) :8661–8680, 2009. doi : 10.5194/acp-9-8661-2009. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/8661/2009/>.
- Laura Watson, Gwendoline Lacrosonnière, Michael Gauss, Magnuz Engardt, Camilla Andersson, Béatrice Josse, Virginie Marécal, Agnes Nyiri, Stefan Sobolowski, Guillaume Siour, and Robert Vautard. The impact of meteorological forcings on gas phase air pollutants over europe. *Atmospheric Environment*, 119 :240 – 257, 2015. ISSN 1352-2310. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.037>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015302363>.

- M. Wentzel, H. Gorzawski, K.-H. Naumann, H. Saathoff, and S. Weinbruch. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10) :1347 – 1370, 2003. ISSN 0021-8502. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00360-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00360-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850203003604>. Intercomparison of Soot Measurement Techniques.
- ML Wesely. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment (1967)*, 23(6) :1293–1304, 1989.
- Anthony S. Wexler and John H. Seinfeld. The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(5) :1231 – 1246, 1990. ISSN 0960-1686. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90088-5](http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686(90)90088-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0960168690900885>.
- WHO. Who air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide : global update 2005 : summary of risk assessment. 2006.
- David L Williamson and Philip J Rasch. Two-dimensional semi-lagrangian transport with shape-preserving interpolation. *Monthly Weather Review*, 117(1) :102–129, 1989.
- Oliver Witschger and Jean-François Fabriès. *Particules ultra-fines et santé au travail : 1- Caractéristiques et effets potentiels sur la santé*. Institut national de sécurité, 2005.
- J. L. Woo and V. F. McNeill. simplegamma v1.0 – a reduced model of secondary organic aerosol formation in the aqueous aerosol phase (aaso). *Geoscientific Model Development*, 8(6) :1821–1829, 2015. doi : 10.5194/gmd-8-1821-2015. URL <http://www.geosci-model-dev.net/8/1821/2015/>.
- L. Xu and J. E. Penner. Global simulations of nitrate and ammonium aerosols and their radiative effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(20) :9479–9504, 2012. doi : 10.5194/acp-12-9479-2012. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/12/9479/2012/>.

- JJ Yienger and H Levy. Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ALL SERIES-*, 100 :11–447, 1995.
- P. J. Young, A. T. Archibald, K. W. Bowman, J.-F. Lamarque, V. Naik, D. S. Stevenson, S. Tilmes, A. Voulgarakis, O. Wild, D. Bergmann, P. Cameron-Smith, I. Cionni, W. J. Collins, S. B. Dalsøren, R. M. Doherty, V. Eyring, G. Faluvegi, L. W. Horowitz, B. Josse, Y. H. Lee, I. A. MacKenzie, T. Nagashima, D. A. Plummer, M. Righi, S. T. Rumbold, R. B. Skeie, D. T. Shindell, S. A. Strode, K. Sudo, S. Szopa, and G. Zeng. 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(4) :2063–2090, 2013. doi : 10.5194/acp-13-2063-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/2063/2013/>.
- Hong Zhuang, Chak K Chan, Ming Fang, and Anthony S Wexler. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in hong kong. *Atmospheric Environment*, 33(6) :843 – 853, 1999. ISSN 1352-2310. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00305-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00305-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231098003057>.

Appendices

Annexe A

Statistiques AERONET

Cette partie présente les statistiques détaillées des comparaisons entre le modèle MOCAGE et les observations AERONET.

Nom	Nombre obs	Moyenne obs	Moyenne modèle	Biais	MNMB	EQMC	FGE	Corrélation
ATHENS-NOA	234	0.16	0.14	-0.02	-0.05	0.10	0.37	0.65
Badajoz	191	0.10	0.10	-0.00	0.07	0.05	0.34	0.65
Barcelona	248	0.12	0.11	-0.01	0.07	0.06	0.35	0.79
Ben Salem	244	0.17	0.14	-0.04	-0.12	0.12	0.39	0.70
Bucharest Inoe	229	0.19	0.16	-0.03	-0.07	0.09	0.38	0.61
Cabo da Roca	214	0.10	0.10	-0.00	0.16	0.06	0.38	0.71
Carpentras	250	0.10	0.11	0.01	0.24	0.06	0.46	0.69
Coruna	166	0.11	0.11	-0.00	0.09	0.06	0.37	0.55
CUT-TEPAK	181	0.18	0.15	-0.03	-0.03	0.22	0.35	0.61
Eforie	98	0.17	0.14	-0.03	-0.06	0.08	0.37	0.68
Ersa	263	0.11	0.12	0.02	0.26	0.06	0.41	0.70
ETNA	58	0.08	0.08	0.00	0.17	0.04	0.42	0.45
Evora	216	0.10	0.10	-0.00	0.10	0.06	0.36	0.74
Forth Crete	169	0.16	0.15	-0.01	-0.07	0.16	0.37	0.50
Frioul	194	0.08	0.10	0.02	0.37	0.04	0.47	0.70
Gozo	269	0.17	0.15	-0.02	-0.07	0.13	0.37	0.59
Huelva	212	0.11	0.11	-0.01	0.08	0.06	0.40	0.69
IMAA Potenza	226	0.11	0.11	-0.00	0.08	0.06	0.38	0.72
IMS-METU-ERDEMLI	206	0.23	0.15	-0.08	-0.36	0.11	0.44	0.62
Lampedusa	200	0.16	0.12	-0.03	-0.15	0.08	0.34	0.71

TABLE A.1 – Statistiques de comparaisons entre les observations AERONET et le modèle MOCAGE.

Nom	Nombre obs	Moyenne Obs	Moyenne modèle	Biais	MNMB	EQMC	FGE	Corrélation
Lecce University	162	0.16	0.13	-0.03	-0.15	0.08	0.34	0.67
Madrid	247	0.09	0.09	-0.00	0.17	0.05	0.40	0.78
Malaga	210	0.13	0.11	-0.02	-0.01	0.06	0.33	0.80
Messina	143	0.16	0.12	-0.04	-0.24	0.07	0.39	0.66
Modena	191	0.20	0.15	-0.06	-0.19	0.10	0.43	0.65
Montesoro bastia	154	0.14	0.13	-0.01	0.06	0.08	0.31	0.77
Murcia	312	0.12	0.10	-0.02	0.05	0.07	0.44	0.81
Nes Ziona	289	0.23	0.15	-0.08	-0.37	0.15	0.42	0.54
OHP Observatoire	269	0.08	0.10	0.02	0.39	0.05	0.53	0.80
Palencia	205	0.08	0.09	0.01	0.32	0.05	0.46	0.70
Palma majorque	275	0.10	0.11	0.01	0.26	0.06	0.46	0.67
Porquerolles	162	0.10	0.11	0.01	0.31	0.05	0.45	0.80
Rome Tor Vergata	170	0.16	0.13	-0.03	-0.16	0.05	0.31	0.61
Sede Boker	339	0.17	0.12	-0.04	-0.20	0.11	0.45	0.40
Seysses	173	0.11	0.11	0.00	0.23	0.06	0.46	0.71
Tabernas	268	0.08	0.08	-0.00	0.16	0.05	0.45	0.75
Thessaloniki	189	0.19	0.16	-0.03	-0.06	0.09	0.40	0.72
Tizi ousou	168	0.21	0.11	-0.10	-0.53	0.11	0.59	0.59
Villefranche	147	0.12	0.11	-0.01	0.14	0.08	0.43	0.74
Zaragoza	297	0.10	0.09	-0.01	0.07	0.06	0.38	0.75
Bilan (Médiane)	208	0.12	0.11	-0.01	0.06	0.06	0.39	0.70

TABLE A.2 – Statistiques de comparaisons entre les observations AERONET et le modèle MOCAGE (suite).

Annexe B

Statistiques de comparaisons aux observations ATR42

Cette partie présente les statistiques détaillées des comparaisons entre le modèle MOCAGE et les observations aéroportées de monoxyde de carbone réalisées à partir de l'ATR42 durant les campagnes ADRIMED et SAFMED.

Numéro de vol	Moyenne observations	Moyenne modèle	Biais	MNMB	EQMC	FGE	Corrélation
27	93.92	89.27	-6.31	-0.07	16.73	0.11	-0.41
28	94.12	80.27	-14.06	-0.14	16.55	0.19	0.39
29	86.01	73.91	-12.25	-0.14	12.91	0.19	0.53
30	91.54	76.33	-15.35	-0.17	12.18	0.19	-0.14
31	99.21	78.07	-21.40	-0.23	11.90	0.23	0.56
32	93.79	75.88	-19.05	-0.22	11.94	0.23	0.24
33	94.19	75.08	-19.02	-0.22	8.95	0.23	0.14
34	97.41	73.24	-24.34	-0.28	11.22	0.28	-0.01
35	89.61	72.66	-16.99	-0.21	7.85	0.21	-0.10
36	85.95	72.85	-13.10	-0.16	12.90	0.20	-0.08
37	102.25	79.17	-22.28	-0.24	14.61	0.24	0.02
38	105.27	72.76	-32.18	-0.33	24.85	0.35	0.10
39	108.93	77.42	-27.83	-0.28	18.90	0.28	-0.03
40	91.53	79.31	-11.57	-0.13	17.61	0.19	-0.32
41	91.43	86.75	-5.30	-0.06	8.00	0.08	0.28
42	90.01	76.10	-13.82	-0.16	7.10	0.17	0.17
44	100.37	89.78	-10.03	-0.11	10.04	0.11	0.34
46	131.71	92.15	-42.32	-0.37	16.88	0.37	0.01
47	165.13	95.48	-73.57	-0.55	39.02	0.55	-0.53
48	175.87	92.58	-83.07	-0.50	98.47	0.50	0.47
49	114.55	87.61	-28.96	-0.27	17.29	0.27	0.59
50	85.78	77.88	-8.62	-0.10	11.14	0.12	-0.07
51	100.74	81.98	-18.29	-0.18	20.31	0.20	0.66
52	102.81	82.18	-21.29	-0.21	21.95	0.24	0.31
Médiane	95.80	78.62	-18.66	-0.21	13.76	0.22	0.12

TABLE B.1 – Statistiques de comparaisons entre les observations ATR de monoxyde de carbone et le modèle MOCAGE.

Modeling aerosols using the chemistry transport model MOCAGE : application to the air quality in the Mediterranean basin

Author : Jonathan GUTH

Résumé : The objective of this thesis are to establish a budget of the atmospheric aerosols on the Mediterranean basin and to characterize air quality over this region based on long term exposition indicators. Based on simulations made with the chemical transport model MOCAGE (MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle), the first part of this work is devoted to the development of a secondary inorganic aerosols module. This module was validated at different scales using a large variety of types of data. The MOCAGE model has then been used to simulate the chemical composition on the Mediterranean basin over the year 2013. We were able to show that the Mediterranean area is an export zone for aerosols. We also studied the impact of marine and coastal anthropogenic emissions on the aerosol budget and the air quality in the basin.

Key words : Modelling, secondary inorganic aerosols, air quality, Mediterranean basin.

Modélisation des aérosols à l'aide du modèle de chimie transport MOCAGE : application à la qualité de l'air dans le bassin méditerranéen

Doctorat de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Soutenue le lundi 14 décembre 2015 à Météo-France, Toulouse, France

Auteur : Jonathan GUTH
Directrice de thèse : Virginie MARECAL
Co-directrice de thèse : Béatrice JOSSE

Résumé : L'objectif de cette thèse est de réaliser un bilan des aérosols atmosphériques sur le bassin méditerranéen et de caractériser la qualité de l'air de cette région en se focalisant sur des indicateurs d'exposition à long terme. Basés sur des simulations du modèle de chimie-transport MOCAGE, (MODèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle), les travaux portent dans un premier temps sur le développement d'un module permettant de prendre en compte les aérosols inorganiques secondaires. Ce module a été validé à différentes échelles et avec différents types de données. Le modèle MOCAGE a ensuite servi à simuler la composition chimique de l'atmosphère sur le bassin méditerranéen pour l'année 2013. Nous avons ainsi pu montrer que le bassin méditerranéen est une région exportatrice d'aérosols. Nous avons également étudié l'impact des émissions anthropiques maritimes et côtières sur le bilan des aérosols et la qualité de l'air dans la région méditerranéenne.

Mots-clés : Modélisation, aérosols inorganiques secondaires, particules fines, qualité de l'air, bassin méditerranéen.

Discipline : Océan, Atmosphère et Surfaces Continentales
Centre National de Recherches Météorologiques
Unité de Recherche : Groupe de Météorologie de Grande Echelle et Climat
Météo-France, 42 avenue Gaspard Coriolis
31057 Toulouse cedex 1, France