

THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

Spécialité : Physique et Chimie de l'Atmosphère

par

Alma HODZIC

MODÉLISATION DES AÉROSOLS DE POLLUTION EN ILE-DE-FRANCE

Soutenue le 6 Octobre 2005 devant le Jury composé de

Hervé LE TREUT	Président du jury
Robert VAUTARD	Directeur de thèse
Gilles BERGAMETTI	Rapporteur
Robert ROSSET	Rapporteur
Olivier BOUCHER	Examinateur
Sasha MADRONICH	Examinateur
Christian ELICHEGARAY	Invité
Philippe LAMELOISE	Invité

Thèse préparée à l'Institut Pierre-Simon Laplace
(Laboratoire de Météorologie Dynamique, École Polytechnique),
financée par l'Agence De l'Environnement et de Maîtrise de l'Énergie et AIRPARIF

Ces trois années de thèse se sont déroulées au sein du Laboratoire de Météorologie Dynamique à l'Ecole Polytechnique, où j'ai été chaleureusement accueillie dès les premiers jours. Cette période a été source de riches expériences professionnelles et humaines et de forts apports scientifiques.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon directeur de thèse Robert Vautard, qui a su me faire partager son enthousiasme et sa passion pour la recherche. J'ai particulièrement apprécié ses conseils scientifiques, ainsi que la confiance et la grande liberté qu'il m'a accordées tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du Jury et ses invités. Je remercie tout particulièrement Robert Rosset et Gilles Bergametti d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Je remercie Sasha Madronich et Olivier Boucher pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie Hervé Le Treut pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Enfin, je tiens à remercier l'ADEME et AIRPARIF pour avoir permis la réalisation de ce travail en le finançant. Mes remerciements s'adressent plus particulièrement à Philippe Lameloise et à Christian Elichegaray pour avoir participé au jury, et à Nathalie Poisson pour son accompagnement au cours de la thèse.

Je remercie également toute l'équipe CHIMERE pour la disponibilité de chacun et leurs conseils scientifiques, mais aussi pour leur bonne humeur et leur gentillesse qui ont rendu ma thèse encore plus agréable et enrichissante. Un merci tout particulier à Bertrand Bessagnet qui m'a fait découvrir le monde merveilleux des aérosols et est resté le témoin de l'avancement de cette thèse tout au long de ces années. Un grand merci également à Laurent Menut qui a partagé mon bureau pendant ces derniers mois de thèse et qui m'a beaucoup apporté par ses encouragements et son soutien et m'a permis de prendre plus de recul. Je remercie les autres membres de l'équipe : Matthias Beekmann, Cécile Honoré, Nadège Léonard, Mohamed Madi, Jean-Louis Monge, Isabelle Pison, Laurence Rouil et Jean Roux.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui, par leur aide technique et scientifique, ont contribué à la réalisation de ce projet. Merci tout particulièrement à Hélène Chepfer, qui malgré son éloignement géographique au Mexique a toujours été disponible et de bons conseils. Merci à Patrick Chazette et à Philippe Goloub pour les précieuses discussions et conseils qui m'ont donné une bonne vision du monde de la télédétection. Merci à Vincent-Henri Peuch pour l'intérêt porté à ce travail.

Je remercie également AIRPARIF pour son active collaboration à ce travail par l'intermédiaire de Mireille Lattuati et Frédérique Moreto. Je tiens à remercier AERONET, le LOA et le CNES pour la mise à la disposition de leurs données

Merci à Eliane Rier, Martine Roux, France-Lise Robin et Stéphane Sportouch pour leur aide précieuse lors des démarches administratives. Merci à Marie-Claire Lanceau pour son travail de recherche bibliographique et sa bonne humeur au quotidien.

Bien sûr, un tel projet n'aurait pu être réalisable sans le support logistique et informatique apporté par Jean-Louis Monge, Christophe Boitel, Raymond Armante, Karim Ramage, Patrick Rabéranteau et Bernard Bonnet.

J'aimerais dire un grand merci à tous ceux qui ont rendu l'ambiance si agréable au LMD, sur qui j'ai pu compter, qui m'ont encouragé quand j'en avais besoin : Nicolas Arnault, Sophie Bastin, Asma Ben Rehouma, Michel Capderou, Marjolaine Chiriaco, Olivier Chomette, Chantal Claud, Juan Cuesta, Abdoulaye Deme, Michel Desbois, Philippe Drobinski, Thomas Dubos, Fadoua Eddounia, Fabien Gibert, André Guillaud, Martial Haefelin, Albert Hertzog, Robert Kandel, Anne Mathieu, Yohan Morille, Flore Mounier, Eric Pequignot, Clémence Pierangelo, Christophe Piétras, Rémy Roca, Claudia Stubenrauch, André Szantai, François Vial, Taï-Feng Yang. Merci à Franck Chopin qui m'a accueilli dans son bureau pendant les travaux.

Tout au long de ma thèse, j'ai pu m'appuyer sur le soutien sans faille et les encouragements sans limites de ma famille et de mes amis. Je remercie tout particulièrement mes chers parents et mon petit frère qui ont toujours été de très bons conseils et d'un optimisme à toute épreuve.

Pour finir, un grand merci à mon cher Grégory qui a partagé cette thèse au quotidien avec moi, et a su m'apporter l'équilibre nécessaire pour me faire oublier les moments difficiles. Quel courage !

Table des matières

1	Introduction générale	9
1.1	Problématiques de la pollution atmosphérique en milieu urbain	9
1.2	L'enjeu de l'étude des aérosols atmosphériques	10
1.3	La réglementation et le dispositif de surveillance	11
1.4	État de la pollution particulaire en Ile-de-France	12
1.5	Vers la modélisation des aérosols de pollution	13
1.6	Objectifs scientifiques de la thèse	15
1.7	Plan de la thèse	17
2	Les aérosols atmosphériques	19
2.1	Propriétés physico-chimiques des aérosols	19
2.1.1	Origine des particules	19
2.1.2	Distribution en taille et mécanismes de formation	21
2.1.3	Composition chimique des aérosols	23
2.1.4	Les propriétés hygroscopiques des particules	26
2.1.5	Le cas particulier de l'aérosol urbain	27
2.2	Les propriétés optiques de l'aérosol	28
2.2.1	Sections efficaces et albédo de diffusion simple	29
2.2.2	Indice de réfraction	30
2.2.3	Coefficient d'extinction	31
2.2.4	Épaisseur optique	33
2.2.5	Influence de l'humidité relative	34
2.2.6	Influence du type de mélange considéré	35
2.3	Modélisation des aérosols : État de l'art	37
2.3.1	Paramétrisation de la composition chimique des particules	38
2.3.2	Paramétrisation de la distribution en taille des particules	41
2.3.3	Performances des modèles actuels et principales sources d'incertitude	46
2.4	Conclusion	49

3 Modélisation des aérosols de pollution avec le modèle CHIMERE	51
3.1 Présentation générale du modèle CHIMERE	52
3.1.1 Le principe de modélisation	52
3.1.2 La géométrie du modèle	53
3.1.3 Données météorologiques d'entrée	56
3.1.4 Le transport	56
3.1.5 Le mécanisme chimique	57
3.1.6 La prise en compte des émissions	57
3.1.7 Les conditions aux limites et initiales	59
3.2 Prise en compte des aérosols	60
3.2.1 Composition chimique et distribution des aérosols	60
3.2.2 Modélisation de la dynamique des aérosols	61
3.2.3 Chimie de l'aérosol	64
3.2.4 Dépôt de particules	66
3.3 Améliorations apportées au cours de la thèse	67
3.3.1 L'équilibre thermodynamique	67
3.3.2 Formation hétérogène du nitrate dans le mode grossier	68
3.3.3 Restitution des propriétés optiques des aérosols	69
3.4 Cadastre d'émission interrégional des particules primaires	69
3.4.1 Les sources de particules primaires	70
3.4.2 Adaptations des émissions brutes au format modèle	71
3.4.3 Bilan des émissions particulières en Ile-de-France	72
3.4.4 Evaluation du nouveau cadastre d'émission des PM	74
3.5 Conclusion	78
4 Évaluation de la distribution spatiale des PM au sol	79
4.1 Introduction	79
4.2 Évaluation statistique du modèle CHIMERE à l'échelle européenne	80
4.2.1 Distribution spatiale des aérosols en Europe	80
4.2.2 Résultats de validation du modèle CHIMERE en Europe	81
4.3 Évaluation statistique du modèle CHIMERE en Ile-de-France	82
4.3.1 Présentation de l'étude	82
4.3.2 Résultats de validation du modèle CHIMERE en Ile-de-France	83
4.3.3 Article 1 : Modélisation des aérosols en Ile-de-France	85
4.3.4 Études de sensibilité complémentaires	99
4.4 Caractérisation simulée de l'aérosol en Ile-de-France	105
4.4.1 Concentrations des PM ₁₀ et PM _{2,5}	105
4.4.2 Composition chimique de l'aérosol	107
4.4.3 Distribution granulométrique de l'aérosol	111
4.5 Conclusion	112

5 Étude de la composition de l'aérosol de pollution en Ile-de-France	113
5.1 Introduction	113
5.2 L'étude de l'aérosol urbain lors de la campagne ESQUIF	114
5.2.1 Les principaux résultats de l'étude	114
5.2.2 Article 2 : Validation du modèle CHIMERE lors de la campagne ESQUIF	117
5.3 Formation hétérogène du nitrate dans le mode grossier	153
5.3.1 Les principaux résultats de l'étude	153
5.3.2 Article 3 : Contribution de la formation hétérogène du nitrate grossier en Europe	155
6 Évaluation de la distribution verticale des aérosols	177
6.1 Introduction	177
6.2 Fonctionnement du Lidar Nuages Aérosols (LNA)	178
6.2.1 Principe du lidar de rétrodiffusion	178
6.2.2 Equation du lidar	179
6.3 Comparaisons LNA / CHIMERE	179
6.3.1 Objectifs de l'étude et méthodologie	179
6.3.2 Principaux résultats de la comparaison	180
6.3.3 Article 4 : Comparaisons LNA/CHIMERE	183
7 Vers une validation à l'aide des données spatiales	203
7.1 Introduction	203
7.2 Observations spatiales POLDER	204
7.3 Étude d'un épisode de pollution à partir des données POLDER-2	205
7.4 Article 5 : Résultats de la comparaison CHIMERE/POLDER-2	207
8 Conclusions et Perspectives	225
8.1 Objectifs et résultats	225
8.1.1 Évaluation statistique des erreurs de modélisation en surface	226
8.1.2 Évaluation de la distribution verticale des aérosols à partir des données de télédétection	227
8.2 Perspectives de ce travail et enjeux scientifiques à venir	229
A Couplage avec le modèle ISORROPIA	233
B Modélisation des aérosols à l'échelle continentale	241

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Problématiques de la pollution atmosphérique en milieu urbain

La pollution atmosphérique liée aux activités humaines n'est pas un phénomène récent. Son origine remonte à l'invention du feu : depuis toujours le chauffage au bois et au charbon est une source majeure de la pollution de l'air dans les espaces confinés. Cette pollution n'a cessé d'évoluer avec les progrès réalisés au cours de l'histoire et dès l'Antiquité, le développement de la métallurgie a conduit à des émissions de plomb dont des traces ont été retrouvées dans les calottes glaciaires (Hong et al. 1994). Toutefois, ce n'est que depuis la révolution industrielle du 19ème siècle que l'industrialisation et l'urbanisation à outrance, accompagnées d'émissions non contrôlées de polluants gazeux et particulaires dans l'atmosphère, ont eu des répercussions préoccupantes sur la santé, l'environnement et le climat.

Les effets de la pollution se font tout d'abord ressentir dans les zones industrialisées et urbanisées. Ainsi, dès les années 30-50, marquées par une série d'épisodes tragiques, les populations prennent conscience des effets nocifs de la pollution sur la santé : en 1930 dans la vallée de la Meuse, puis en 1952, 1956 et 1957 à Londres, l'augmentation brutale des concentrations de dioxyde de soufre et de particules atmosphériques liée à des conditions météorologiques stagnantes et à l'utilisation effrénée des combustibles fossiles est à l'origine d'un fort excès de mortalité (plus de 4000 décès en 1952, Brimblecombe (1987)).

Dans les années 50 apparaissent également les premiers épisodes de pollutions photochimiques à Los Angeles (Haagen-Smit 1952; Haagen-Smit and Fox 1956) : en présence d'un fort ensoleillement, les émissions d'oxydes d'azote et de composés organiques volatiles générées essentiellement par le trafic automobile conduisent à la formation de polluants secondaires tels que l'ozone.

Au cours des années 80, la pollution atmosphérique devient également une préoccupation à l'échelle régionale avec la reconnaissance de son impact sur les écosystèmes forestiers et les eaux de surface. L'acidification des pluies (« pluies acides ») liée à l'oxydation des polluants gazeux dans l'atmosphère tels que le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote sont responsables de l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts en Europe et en Amérique du Nord.

Cette prise de conscience du risque encouru pour l'avenir de notre atmosphère et de la nécessité d'une politique adaptée pour traiter ces problèmes a été renforcée par les études scientifiques menées depuis les années 70, qui ont alerté le grand public sur le développement de la pollution urbaine, mais également sur les effets de la pollution à l'échelle planétaire, avec notamment la destruction de la couche d'ozone et l'augmentation de l'effet de serre. Même si des efforts importants en matière de réductions des émissions industrielles ont été réalisés depuis en Europe et aux Etats-Unis, permettant de limiter considérablement les rejets de polluants gazeux (tels que le dioxyde de soufre), les problèmes de pollutions restent toujours d'actualité, notamment avec la découverte récente des dangers sanitaires liés aux fines particules et aux métaux lourds. D'autre part, la pollution photochimique se régionalise, avec l'apparition d'épisodes extrêmes, comme celui qui a touché l'Europe en été 2003 en raison de conditions climatiques et de températures exceptionnelles.

Ces phénomènes de pollution deviennent particulièrement inquiétants dans les mégalopoles émergentes en Inde, Chine, Amérique Latine ou Afrique où plusieurs dizaines de millions d'habitants subissent continuellement de sévères épisodes de pollution. Les perspectives d'avenir ne sont guère encourageantes avec une urbanisation croissante et non maîtrisée des pays du sud. Selon l'Agence de l'Environnement, d'ici 2030 leur taux d'urbanisation passera de 30 à 70% laissant présager des taux de pollution de plus en plus inquiétants.

Aujourd'hui, cette pollution urbaine est à la fois photochimique et particulaire. Cependant nos connaissances sur les particules d'aérosols, beaucoup plus complexes, sont nettement en retard par rapport à celles des polluants gazeux. En effet, contrairement à d'autres composés atmosphériques, les aérosols ne sont pas constitués par une entité chimique bien définie, mais un mélange hétérogène dont chaque élément est caractérisé par un état, une composition chimique, une granulométrie et une dynamique d'évolution dans l'atmosphère. Leur diversité provient de leur origine et de leur nature. Ainsi, on peut distinguer les particules primaires, d'origine anthropique (ex. industrie, transport, chauffage résidentiel) ou naturelle (ex. volcans, érosion, resuspension des poussières du sol, feux de brousse, embruns marins), émises directement dans l'atmosphère, et les particules secondaires, produites par des réactions chimiques et des processus complexes tels que la nucléation et la condensation. La connaissance de ces particules, de leurs mécanismes de formation et d'évolution, ainsi que leurs interactions et effets sur l'environnement sont encore mal connus et nécessitent de la part de la communauté scientifique des efforts de recherche importants.

1.2 L'enjeu de l'étude des aérosols atmosphériques

L'étude de la pollution particulaire a pris un essor considérable ces dix dernières années. L'intérêt scientifique grandissant pour les aérosols est motivé avant tout par les craintes quant à leurs effets sur la santé publique et le climat terrestre, mis en évidence lors de nombreuses études scientifiques.

A l'échelle globale, les aérosols sont au cœur des préoccupations actuelles sur le changement climatique. Les études récentes ont démontré que la présence d'aérosols dans l'atmosphère mo-

difiait de façon importante le bilan radiatif terrestre, soit en augmentant directement la quantité de lumière réfléchie vers l'espace, soit en intervenant indirectement dans la formation des nuages et des précipitations (Kiehl and Briegleb 1993; IPCC 2001; Anderson et al. 2003). L'absorption et la diffusion du rayonnement solaire incident par les particules conduisent généralement à un refroidissement du système climatique pouvant compenser localement le forçage positif dû aux gaz à effet de serre.

Aux niveaux régional et local, près des grandes agglomérations urbaines et industrielles, les aérosols sont responsables des épisodes de pollution particulaire ayant des répercussions sur la qualité de l'air et la visibilité, et par conséquent sur la santé humaine. De nombreuses études épidémiologiques (Moshammer and Neuberger 2003; Hauck et al. 2004) confirment l'existence d'un lien fort entre les concentrations en aérosol et l'augmentation des maladies respiratoires et cardiovasculaires observée ces dernières années. Ainsi, les particules fines PM_{2,5} (de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm) ont été associées à un surcroît de mortalité d'environ 6500 victimes par an en France (AFSSE 2004), bien que les constituants de l'aérosol responsables de leur toxicité et les mécanismes d'action ne soient pas encore clairement identifiés.

Les aérosols ont également une influence sur la chimie atmosphérique. En raison de leurs effets sur le rayonnement, ils modifient les taux de photolyse et par conséquent la production de l'ozone (Jacobson 1998). Ils peuvent jouer un rôle dans la création ou la destruction d'espèces gazeuses par réactions hétérogènes, en catalysant à leur surface des réactions chimiques (Jacob 2000).

1.3 La réglementation et le dispositif de surveillance

Ces effets néfastes pour l'homme et l'environnement ont motivé la mise en place d'un certain nombre de résolutions et de dispositifs législatifs aux échelles mondiale et européenne, tels que la convention internationale de Genève de 1979 sur la pollution transfrontalière et les directives européennes, visant à lutter activement contre la pollution atmosphérique. Ces dispositifs imposent des actions de surveillance et de prévision des concentrations des polluants, et définissent des politiques de contrôle et de réduction des émissions. En France, la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) du 30 décembre 1996 reconnaît le droit de respirer un air qui ne nuise pas à la santé, et implique la création d'un réseau de surveillance et la mise en place d'une procédure d'information de la population, assurés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). En matière de pollution particulaire, l'application de la directive européenne de 1999 prévoit des seuils annuels et journaliers à ne pas dépasser. Ainsi, pour les PM₁₀, les valeurs limites sont fixées à 40 µg m⁻³ pour 2005 et à 20 µg m⁻³ pour 2010 en moyenne annuelle, tandis que la valeur moyenne journalière de 50 µg m⁻³ ne devrait pas être dépassée plus de 35 fois/an en 2005 et 7 fois/an en 2010.

L'implantation des réseaux de mesure au voisinage des grandes agglomérations a permis de suivre l'évolution spatio-temporelle des concentrations des particules et des autres polluants gazeux. Selon des études récentes (Van Dingenen et al. 2004; Putaud et al. 2004) menées sur une

trentaine de sites en Europe, les concentrations moyennes annuelles des PM₁₀ dans les zones rurales, périurbaines et urbaines varient entre 10 et 40 µg m⁻³ et sont généralement conformes aux objectifs de qualité fixés pour 2005 (40 µg m⁻³). Cette grande variabilité des concentrations et des caractéristiques de l'aérosol entre ces différents sites européens souligne l'importance de la caractérisation locale des aérosols, particulièrement dans de grandes villes où ils résultent aussi bien du transport continental que des sources locales de pollution. C'est le cas notamment de la région parisienne qui fera l'objet de notre étude. Elle est influencée à la fois par des masses d'air polluées provenant des régions de fortes émissions telles que le Benelux ou la Ruhr et chargées en polluants primaires et secondaires, auxquelles viennent également s'ajouter les émissions locales des polluants.

1.4 État de la pollution particulaire en Ile-de-France

La région parisienne a été dotée dès les années 60 de réseaux de surveillance de la qualité de l'air, exploités par les laboratoires de la ville de Paris et de la Préfecture de Police. Depuis 1979, cette surveillance est assurée de façon continue par AIRPARIF, qui a contribué à la modernisation des équipements et à la diversification des polluants mesurés. Les mesures de la pollution particulaire, disponibles depuis plus de 40 ans, ont fortement évolué : l'ancienne méthode de mesure dite des « fumées noires » qui consistait à mesurer le degré de noirceur d'un filtre collecteur pour déterminer la teneur en particules carbonées a été progressivement remplacée par la mesure horaire de la masse totale de particules fines (PM₁₀ et PM_{2,5}). Ainsi, depuis 1997, le réseau comporte 16 points de mesures pour les PM₁₀ et 5 pour les PM_{2,5}, principalement concentrés dans la ville de Paris.

Ces mesures indiquent que la pollution particulaire a considérablement évolué en région parisienne depuis les années 60 (Figure 1.1). La modification de l'activité économique locale, ainsi que l'utilisation croissante du gaz naturel et de l'énergie nucléaire en remplacement du fuel et du charbon, sont à l'origine d'une forte baisse des concentrations des particules atmosphériques. Les teneurs moyennes hivernales des « fumées noires » ont baissé de 80% en quarante ans, passant de plus de 160 µg m⁻³ à environ 20 µg m⁻³ pour les sites de pollution urbaine de fond non influencés directement par le trafic automobile. Les niveaux semblent se stabiliser depuis 1992. Les données de PM₁₀ et PM_{2,5} ne permettent pas encore une analyse significative de leur évolution, mais les niveaux atteints sont en dessous des seuils fixés comme objectif de qualité pour la pollution de fond. Malgré cette très forte diminution des fumées noires ces dernières décennies, grâce aux progrès réalisés dans le domaine des émissions industrielles et du chauffage urbain, les particules restent un problème d'actualité. En effet, la nature de ces particules a changé avec le développement du parc automobile de type Diesel, qui émet des particules très fines pouvant pénétrer facilement dans les voies respiratoires. Les mesures futures de réduction devront ainsi porter à la fois sur la masse et le nombre de fines particules.

Ces mesures de particules permettent un diagnostic local précis des niveaux de pollution et l'étude de leur évolution temporelle. Cependant, même si les capteurs sont placés à des endroits

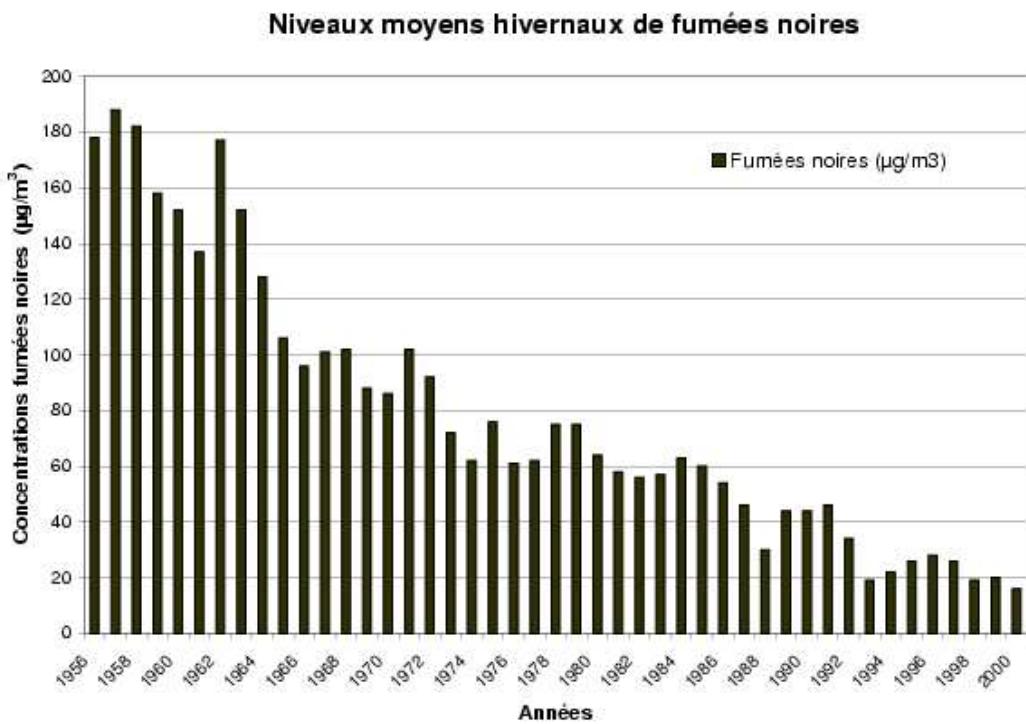


FIG. 1.1 – Évolution de la pollution particulaire à Paris entre 1956 à 2000. Source AIRPARIF.

stratégiques, on peut s'interroger sur la représentativité des mesures ponctuelles sur la pollution d'une région. En effet, en raison de leur faible couverture spatiale notamment en dehors des zones urbaines, l'étude de l'évolution spatio-temporelle des concentrations des particules semble fortement limitée à partir des seules observations au sol. Par ailleurs, les observations de routine portant sur la masse totale des aérosols ne permettent pas une caractérisation de leur composition chimique et de leur distribution granulométrique, paramètres essentiels à la compréhension de leur impact sanitaire. Actuellement, seule la modélisation numérique peut permettre de décrire cette diversité en composition et en taille des aérosols, ainsi que leur évolution dans l'atmosphère résultant d'interactions complexes entre, d'un côté, leurs émissions et transformations chimiques et, de l'autre, les conditions environnementales responsables de leur diffusion.

1.5 Vers la modélisation des aérosols de pollution

Les modèles sont ainsi devenus des outils indispensables pour l'étude de la pollution atmosphérique. Ils offrent une représentation simplifiée des processus atmosphériques complexes, en transcrivant les équations d'évolution des émissions, de la chimie et du transport des polluants dans l'atmosphère. Ils permettent ainsi d'intégrer l'ensemble des connaissances actuelles et de les vérifier en confrontant les simulations numériques et les observations.

A l'origine, les problèmes de pollution concernaient principalement des composés primaires chimiquement peu réactifs (CO et SO₂ près des sources) et les études de modélisation portaient uniquement sur leur transport et leur dispersion dans l'atmosphère à l'aide de modèles météorologiques. Avec l'apparition de la pollution photochimique, des modèles plus complexes ont dû être développés afin de prendre en compte les processus de formation des polluants secondaires tels que l'ozone à partir de leurs précurseurs primaires. Les premiers modèles de chimie-transport dédiés à l'étude de la pollution atmosphérique ont ainsi été développés dans les années 1970 (Reynolds et al. 1973) et étaient consacrés uniquement à l'étude des polluants gazeux.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis (Meng et al. 1998), notamment grâce au développement des moyens de calcul numérique. Les modèles actuels permettent ainsi de simuler de façon « réaliste » le transport et la chimie des principaux polluants photochimiques et commencent à intégrer depuis peu des paramétrisations d'aérosols plus ou moins complexes (Seigneur 2001; Hass et al. 2003; Zhang et al. 2004). Ils fonctionnent à différentes échelles spatio-temporelles : utilisés aussi bien à l'échelle globale (> 200 km de résolution) ou continentale (10 à 100 km de résolution) avec des zooms régionaux sur des zones urbaines (1 à 10 km de résolution), ils permettent d'effectuer des simulations allant de quelques jours pour l'étude des épisodes de pollution, à plusieurs années dans le cas d'élaboration de scénarios climatiques.

Les modèles dédiés à l'étude de la pollution urbaine visent à répondre à la fois aux exigences de surveillance et de prévision de la qualité de l'air et aux objectifs de recherche scientifique. Ils sont des outils opérationnels mis en oeuvre en temps réel pour la prévision des épisodes de pollution permettant d'anticiper les risques liés aux pics de pollution et de mettre en place des mesures de réduction des émissions afin de limiter l'exposition des populations. Ils constituent également une aide précieuse à l'interprétation des observations et permettent une description de la distribution spatio-temporelle des polluants sur les zones faiblement couvertes en observations. C'est particulièrement vrai pour les aérosols dont les mesures sont concentrées dans les zones urbaines et ne contiennent pas d'information sur leur composition. Enfin, les modèles sont des outils de recherche permettant de tester les paramétrisations théoriques et d'étudier les processus influençant la pollution atmosphérique. Leur application dans le cadre de l'élaboration des scénarios de réduction des émissions à long terme est une aide considérable à la prise de décision.

Contrairement à la modélisation des composés gazeux dont les mécanismes d'évolution sont bien connus aujourd'hui, celle des aérosols est en constante évolution et comporte encore de nombreuses incertitudes. Des interrogations subsistent tant au niveau de la prise en compte des émissions anthropiques et naturelles que sur l'évolution et le vieillissement des aérosols dans l'atmosphère, ou encore sur les mécanismes de formation des composés secondaires et leur partition entre les phases gazeuses et particulières (Seigneur 2005). Nos connaissances sont également limitées sur les mécanismes d'interactions entre l'aérosol et les phases aqueuses et gazeuses qui conduisent à une modification de son volume, de sa composition chimique et donc de ses propriétés. Bien que des progrès incontestables aient été réalisés dans la compréhension et la modélisation des processus liés à la physique et à la chimie des aérosols, un certain nombre de questions se posent aujourd'hui quant à l'utilisation de ces modèles de façon opérationnelle :

- *Les modèles actuels arrivent-ils à reproduire de façon réaliste la distribution spatio-temporelle des concentrations d'aérosols dans la basse troposphère ? Qu'en est-il de leur composition chimique et de leur distribution granulométrique ?*
- *Les modèles actuels prennent-ils en compte les principaux processus de formation et d'évolution des aérosols dans l'atmosphère ? Les paramétrisations actuelles sont-elles satisfaisantes pour prévoir les épisodes de pollution ?*
- *Que nous apprennent-ils sur les propriétés des aérosols dans les zones proches ou éloignées des sources (composition, distribution en taille, propriétés optiques) ?*

Ainsi, l'utilisation de modèles d'aérosols nécessite au préalable une évaluation de leurs performances à l'aide des observations, afin de s'assurer de leur capacité à prévoir les concentrations des particules ou encore à fournir une réponse correcte aux scénarios de réduction d'émissions. La validation des modèles constitue donc une étape clé pour l'amélioration de la prise en compte des aérosols et doit être menée conjointement à leur développement.

Le modèle CHIMERE, qui fera objet de cette thèse, a été développé pour répondre à cet objectif de surveillance et de prévision de la pollution atmosphérique. Il est utilisé de façon opérationnelle depuis l'année 2000 pour la prévision de la pollution photo-oxydante aux échelles continentale et régionale, tout d'abord dans le cadre du projet PIONEER (Prévisibilité et Incertitudes de l'OzoNe à l'Echelle Européenne et Régionale) puis au sein de la plate-forme nationale de surveillance de la qualité de l'air PREV'AIR. Sa capacité à simuler correctement les concentrations d'ozone aux niveaux régional et européen a été démontrée à plusieurs reprises et sa sensibilité aux données d'entrée a été identifiée (Schmidt et al. 2001; Vautard et al. 2001; Vautard et al. 2003). Depuis 2002, le modèle CHIMERE intègre également un module d'aérosol développé en collaboration entre l'Institut Pierre Simon Laplace, l'INERIS et le Laboratoire d'Aérologie. Ce module prend en compte des paramétrisations complexes décrivant la chimie multiphasique, la thermodynamique et la microphysique des particules. Il est encore en phase de développement et de validation et ses performances sont testées depuis deux ans en temps réel en mode prévision à l'IPSL.

1.6 Objectifs scientifiques de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de cet effort d'amélioration des modèles numériques de chimie-transport d'aérosols, avec pour principal objectif la mise en place de méthodes de validation permettant une évaluation objective des incertitudes intervenant dans la modélisation des particules au niveau régional. Dans la suite de ce manuscrit, par simplification nous parlerons de « modèles d'aérosols » au lieu de « modèles de chimie-transport d'aérosols ».

Aujourd'hui l'évaluation des modèles d'aérosols est limitée par un certain nombre de problèmes. Elle souffre tout d'abord du manque de données sur la répartition tridimensionnelle des aérosols ne permettant pas de valider et de contraindre les modèles. En effet, les mesures d'aérosol

disponibles de façon continue sont peu nombreuses et principalement localisées dans l'agglomération urbaine, ce qui rend difficile l'évaluation de la distribution spatiale au niveau régional. De plus, ces mesures de routine sont effectuées au sol et ne sont pas représentatives des concentrations simulées en altitude. Seules des mesures indirectes issues de la télédétection active par lidar sont disponibles sur la verticale, mais ne sont pas utilisées pour la validation des modèles car elles ne sont pas directement comparables avec les sorties des modèles. Ainsi, l'absence de mesures directes de particules dans la basse troposphère ne permet pas de valider le mélange vertical des particules dans la couche limite. Par ailleurs, le manque de données sur la spéciation chimique et la distribution granulométrique des particules ne permet pas de valider leurs processus de formation et d'évolution dans l'atmosphère. Seules quelques campagnes de mesures fournissent ces informations de façon ponctuelle. En raison de toutes ces limitations, une question se pose alors : **Comment valider les modèles d'aérosol de façon objective et complète ?**

Pour répondre à cette question, nous nous intéresserons au cours de la thèse aux limites des techniques actuelles de validation des modèles d'aérosols, basées sur l'utilisation des seules données au sol. Pour pallier à ce manque d'observations, nous chercherons également à développer une nouvelle méthode de validation permettant d'exploiter les observations par télédétection active et passive depuis le sol et depuis l'espace. D'autre part, la confrontation avec ces observations permettra l'identification des erreurs et incertitudes de modélisation, mais également un retour positif sur un certain nombre de paramètres clés du modèle. La connaissance de ses limites et de sa sensibilité bénéficiera à son utilisation en opérationnel pour la prévision.

Ces différents points seront abordés au cours de la thèse autour de trois thèmes principaux visant à quantifier et à corriger les erreurs de modélisation, à proposer de nouvelles techniques de validation, et à caractériser les propriétés des aérosols dans une agglomération urbaine telle que Paris.

Évaluation des performances du modèle CHIMERE et amélioration des paramétrisations existantes

Un travail de validation du modèle CHIMERE sera mené tout au long de la thèse en se basant sur l'utilisation conjointe des mesures *in situ* fournies par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, les instruments lidar et photomètre solaire, ainsi que les données satellitaires et les observations aéroportées issues des campagnes de mesure. La confrontation des simulations du modèle avec ces observations permettra de juger de sa capacité à simuler les concentrations et les propriétés des aérosols à l'échelle européenne et plus particulièrement dans une agglomération urbaine telle que Paris. Ces études de validation seront menées aussi bien sur de longues périodes, typiquement saisons estivale et hivernale, que sur des épisodes de pollution comme celui qui s'est produit lors de la canicule de l'été 2003.

Au cours de ces études, nous nous intéresserons aux trois aspects essentiels de la validation, à savoir la qualité des données d'entrée, les paramétrisations du modèle et les observations. Nous chercherons ainsi à quantifier d'une part les incertitudes liées aux données d'entrée du modèle,

telles que les champs météorologiques, les émissions et les conditions aux limites influençant la formation et le transport des particules, et d'autre part les incertitudes intervenant dans les paramétrisations du modèle. Enfin, nous nous interrogerons sur les incertitudes dans les observations utilisées pour la validation, liées aux artefacts de mesure et à leurs interprétations. Ces validations permettront de diagnostiquer les principales erreurs du modèle, que nous tenterons de corriger, et d'identifier certains processus manquants. De nouvelles paramétrisations seront proposées afin d'améliorer la représentation des aérosols dans le modèle. Elles concerneront principalement la prise en compte dans le modèle des mécanismes de formations des nitrates dans le mode grossier.

Développement de nouvelles techniques de validation

Un intérêt particulier sera porté à l'utilisation des données de télédétection disponibles aujourd'hui sur un grand nombre de sites et fournissant des informations complémentaires sur la distribution verticale des aérosols. Nous proposerons ainsi une méthodologie de calcul permettant de traduire les concentrations d'aérosol simulées en sortie de modèle en grandeurs optiques directement comparables avec les mesures. Ceci ouvrira une nouvelle porte vers l'utilisation des observations satellites, qui ont une plus grande extension spatiale et permettent de suivre plus aisément les masses d'air et de valider les modèles.

Caractérisation de l'aérosol urbain

Pour répondre aux objectifs de description et de caractérisation de l'aérosol urbain, une étude phénoménologique sera menée en région parisienne. Elle bénéficiera de la synergie entre les simulations du modèle CHIMERE et les mesures des propriétés chimiques et optiques des aérosols. Nous nous intéresserons ainsi à la composition chimique de l'aérosol et à la distribution spatiale de ses principaux constituants, afin de comprendre l'influence de la production locale des particules par rapport à leur transport à longues distances. L'étude détaillée de la composition et de la distribution granulométrique des aérosols dans l'environnement péri-urbain sera également menée au cours d'un épisode de pollution estivale et s'appuiera sur les observations de la campagne de mesure ESQUIF effectuée dans la région parisienne en été 2000.

1.7 Plan de la thèse

Ce travail est organisé en huit chapitres et deux annexes. Les résultats des études menées sont présentés sous forme de cinq articles dont deux ont été publiés, un a été accepté pour publication et deux ont été soumis dans des journaux scientifiques.

Le chapitre 2 présente le contexte scientifique de l'étude, introduisant les notions essentielles sur les propriétés physicochimiques et optiques des particules atmosphériques, ainsi que les principes généraux de modélisation des aérosols. Une discussion sur les modèles actuels et leurs performances sera également menée et permettra d'identifier les difficultés rencontrées actuellement en matière de modélisation des aérosols. Nous aborderons ces difficultés au cours de la thèse et tenterons d'apporter une contribution.

Le chapitre 3 propose une description du modèle CHIMERE et de son module d'aérosol, objets de cette étude de validation. Un intérêt particulier sera porté aux améliorations apportées au cours de la thèse. Parmi ces améliorations, l'intégration dans le modèle du nouveau cadastre d'émissions des particules primaires en Ile-de-France sera présentée et une validation qualitative de ce cadastre sera effectuée à l'aide des observations.

Dans le chapitre 4, la capacité du modèle à simuler la distribution spatio-temporelle des aérosols sera évaluée à l'échelle européenne, puis dans la région Ile-de-France par confrontation avec les mesures routinières au sol. Lors de cette validation nous chercherons à identifier les principales erreurs du modèle et à tester sa sensibilité aux données d'entrée et à certaines paramétrisations. Une fois le modèle validé, il sera utilisé pour dresser une caractérisation phénoménologique des propriétés de l'aérosol urbain en Ile-de-France incluant la composition et la distribution granulométrique moyennes de l'aérosol.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude spécifique de la pollution particulaire au cours d'un épisode de pollution estivale documenté lors de la campagne ESQUIF en Juillet 2000. L'étude cherchera à évaluer la capacité du modèle à simuler la composition chimique et la granulométrie de l'aérosol urbain, ainsi que son évolution dans le panache de l'agglomération parisienne en se basant sur un dispositif expérimental au sol et en altitude sans précédent en Ile-de-France. De nouveaux mécanismes de formation des aérosols, mis en évidence lors de cette comparaison, seront introduits dans le modèle et leur impact sera testé.

Dans le chapitre 6, la distribution verticale des aérosols dans la basse troposphère simulée par le modèle sera évaluée de façon objective à l'aide des observations lidar et photomètre solaire. La méthode développée pour la restitution des paramètres optiques observés tels que les profils de rétrodiffusion lidar à partir des sorties modèles sera présentée. Les liens entre la composition chimique et la distribution granulométrique de l'aérosol avec sa signature optique seront explorés. Les résultats de la comparaison seront discutés lors d'un épisode de pollution, mais également sur une base annuelle. Nous nous intéresserons également aux limites de l'utilisation des données de télédétection active pour la validation des modèles.

Dans le chapitre 7, la comparaison des propriétés optiques de l'aérosol sera étendue aux données satellites de l'instrument POLDER. Cette étude visera d'une part à évaluer la capacité du modèle à simuler un épisode de pollution extrême survenu en été 2003 grâce à la large couverture spatiale du satellite, et d'autre part elle cherchera à caractériser les processus dominant le signal optique de l'aérosol. L'utilisation simultanée des simulations modèles et des données satellites permettra également de quantifier les incertitudes liées à la restitution des propriétés d'aérosol à partir des données spatiales. Finalement, leur utilisation éventuelle pour la surveillance de la qualité de l'air sera également examinée.

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

Notons également qu'en Annexe B une comparaison sera menée entre les utilisations « off-line » et « on-line » du modèle ISORROPIA pour le calcul des concentrations à l'équilibre thermodynamique des espèces semi-volatiles.

Chapitre 2

Les aérosols atmosphériques

Ce chapitre est dédié à la présentation des notions fondamentales sur les aérosols et leurs propriétés, ainsi qu'à la description des principes généraux de modélisation numérique des particules. Dans la première section (2.1), les différents constituants des aérosols et leurs propriétés microphysiques sont décrits. Ils sont essentiels à la compréhension des interactions entre les aérosols et le rayonnement, présentées dans la deuxième section (2.2). Dans la dernière partie (2.3) de ce chapitre introductif, nous faisons un point sur les connaissances actuelles et les principales avancées en modélisation des aérosols. Les différentes approches de la prise en compte des particules dans les modèles sont décrites en s'appuyant sur une étude bibliographique, et leurs avantages et inconvénients sont discutés.

2.1 Propriétés physico-chimiques des aérosols

Les aérosols sont des constituants majeurs de l'atmosphère au même titre que les polluants gazeux. Cependant, leur diversité en taille et en composition chimique liée à la variété de leurs sources en font l'un des constituants les plus complexes de l'atmosphère. Ils sont définis comme *une suspension de fines particules liquides et/ou solides dans l'air*. Cette définition introduit la notion de système complexe multiphasique. Ainsi, une description complète de l'aérosol passe par la connaissance de sa distribution en taille, de sa composition chimique et de sa morphologie.

2.1.1 Origine des particules

La variabilité des sources d'émission et des processus de formation des particules conduit à une grande variété de types d'aérosols. En fonction de leurs origines, les aérosols peuvent être classés en deux catégories :

- Les *aérosols primaires*, émis directement dans l'atmosphère à partir de sources naturelles ou anthropiques. Les sources naturelles sont liées à l'érosion et à la resuspension des poussières minérales du sol, les poussières volcaniques, les feux de biomasse ou les sels marins.

Les sources anthropiques sont issues principalement des rejets industriels (fumées, poussières,...), des trafics routier et aérien, des combustions (usines, chauffage,...), de l'incinération des ordures ou encore des chantiers de construction ;

- Les *aérosols secondaires*, résultant de réactions chimiques en phase gazeuse (oxydation par l'ozone ou les radicaux hydroxyles) formant des espèces condensables capables de se fixer sur les particules existantes. Les aérosols secondaires peuvent être également formés par la nucléation homogène d'hydrocarbures, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

TAB. 2.1 – Estimation des émissions annuelles (Tg/an) des principaux types d'aérosols pour l'année 2000 (IPCC 2001).

SOURCES	H.Nord	H.Sud	Global	Min-Max
AEROSOLS SECONDAIRES				
Sulfate				
issus de SO ₂ anthropique	106	15	122	69-214
issus des gaz biogéniques	25	32	57	28-118
issus de SO ₂ volcanique	14	7	21	9-48
Nitrate				
issus des NO _x anthropique	12,4	1,8	14,2	9,6-19,2
issus des NO _x biogéniques	2,2	1,7	3,9	1,9-7,6
Carbone organique				
issu des COV anthropiques	0,15	0,45	0,6	0,3-1,8
issu des COV biogéniques	8,2	7,4	16	8-40
AEROSOLS PRIMAIRES				
Matière organique				
Feux de biomasse	28	26	54	45-80
Combustibles fossiles	28	0,4	28	10-30
Débris biogéniques	-	-	56	0-90
Carbone suie				
Feux de biomasse	2,9	2,7	5,7	5-9
Combustibles fossiles	6,5	0,1	6,6	6-8
Poussières industrielles				
Sels de mer	1440	1900	3340	2000-6000
Poussières désertiques	1800	349	2150	1000-3000
Total sources anthropiques	153	18	271	134-403
Total sources naturelles	3320	2326	5704	3097-9393

Le Tableau 2.1 présente la contribution des principales sources d'émissions naturelles et anthropiques estimées au niveau global pour l'année 2000 (IPCC 2001). Il illustre la grande diversité des types d'émissions et les incertitudes liées à leur détermination. Nous remarquons que les sources naturelles sont responsables de plus de 90% des émissions totales de particules, contre seulement 5-10% pour les sources anthropiques. Les sources naturelles sont constituées principalement d'aérosols minéraux (38%) et de sels marins (59%). Quant à la composante anthropique, elle est dominée par les composés inorganiques (sulfates et nitrates) formés par la conversion gaz-particule

de leurs précurseurs, et les particules secondaires (Andreae 1994), telles que le carbone organique résultant de la condensation des composés organiques volatiles. La quasi-totalité des émissions anthropiques sont attribuées à l'hémisphère nord (>90%) en raison de fortes activités industrielles. Ainsi, en France, les émissions anthropiques des particules sont estimées à près de 500 kT pour les PM₁₀ et 270 kT pour les PM_{2,5} pour l'année 2003 (Figure 2.1, CITEPA (2005)). Ces émissions sont principalement attribuées aux activités dans l'industrie manufacturière (en particulier les chantiers de construction), l'agriculture et le secteur résidentiel (combustion) qui représentent plus de 70% des émissions totales de PM en France. Le trafic routier est également une des sources majeures de particules primaires près des grandes agglomérations urbaines (voir section 3.4).

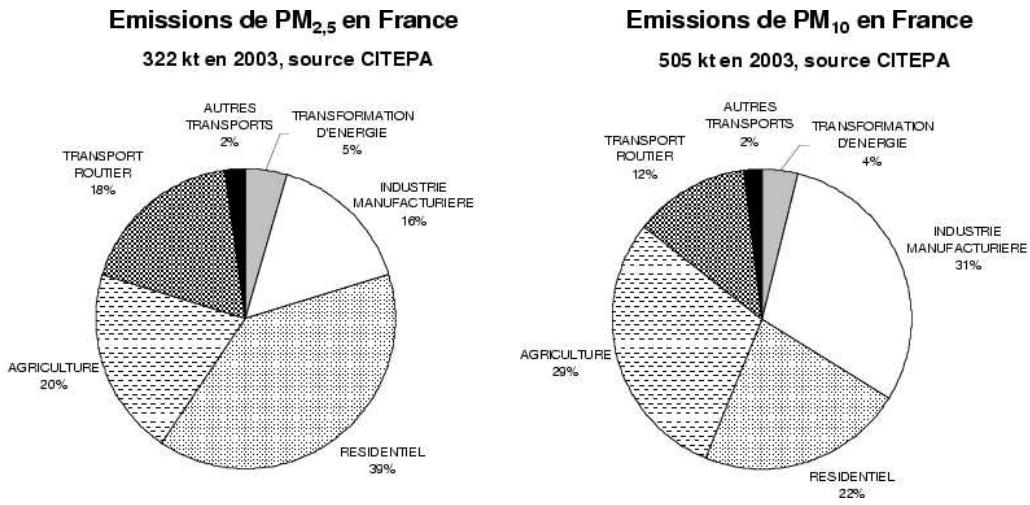


FIG. 2.1 – Émissions anthropiques des PM_{2,5} et PM₁₀ en France pour l'année 2000 (unité Gg=kT). Source (CITEPA 2005).

2.1.2 Distribution en taille et mécanismes de formation

La taille des particules atmosphériques varie de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns et influe sensiblement sur leur temps de séjour dans l'atmosphère, pouvant aller de quelques heures à plusieurs semaines. De plus, les mécanismes de formation des particules, leurs propriétés physiques et optiques, ainsi que leur impact sur l'environnement et la santé varient considérablement en fonction de leur taille. La distribution granulométrique peut être représentée en nombre, en masse, en volume ou en surface. Son évolution est contrôlée par un système complexe de processus physiques. Les mesures expérimentales de distribution spectrale proposées par Whitby (1978) font apparaître trois modes principaux :

- Le *mode de nucléation* contient des particules ultrafines de diamètre inférieur à 0,1 µm, formées principalement par condensation de vapeurs chaudes au cours de procédés de com-

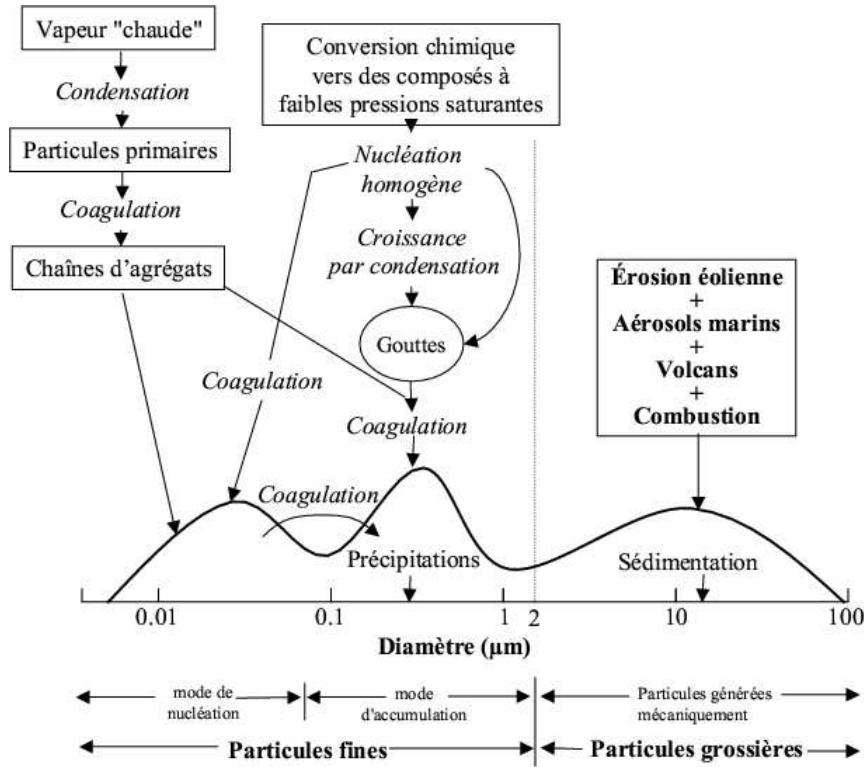


FIG. 2.2 – Représentation schématique de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de déposition. Adapté de Whitby and Cantrell (1976).

bustion à température élevée ou par nucléation homogène lors de leur refroidissement. Ces particules peuvent ensuite grossir par coagulation entre elles ou avec les particules plus grosses et ainsi passer dans le mode supérieur, ce qui constitue la perte principale dans ce mode. Bien que le plus grand nombre de particules atmosphériques apparaisse dans le mode nucléation, ces particules apportent une faible contribution à la masse totale de particules en raison de leur très petite taille.

- Le *mode d'accumulation* contient des particules de diamètre compris entre 0,1 et 2 μm résultant de la coagulation de particules en mode de nucléation et de la condensation de vapeurs sur les particules existantes dont la taille augmente alors dans la gamme. Ce mode contribue de façon majeure à la surface et la masse totale des aérosols dans l'atmosphère. Le mode d'accumulation est appelé ainsi car les procédés d'élimination atmosphérique sont moins efficaces dans cette gamme de tailles. Ces fines particules peuvent rester dans l'atmosphère durant des jours ou des semaines. Les dépôts sec et humide (lessivage par les précipitations) sont les principaux processus par lesquels ces particules sont finalement éliminées de l'atmosphère.

- Le mode de sédimentation ou grossier contient des particules de plus de $2 \mu\text{m}$, généralement formées par des procédés mécaniques tels que l'érosion éolienne, les bris des vagues océaniques, les opérations de broyage dans l'industrie, etc. Ces particules sont efficacement éliminées par décantation sous l'action de la gravité. Leur durée de vie est donc faible, de l'ordre de quelques heures à quelques jours. Elles contribuent peu à la concentration en nombre des particules, mais beaucoup à leur masse totale.

2.1.3 Composition chimique des aérosols

Les divers processus de formation et d'évolution des particules dans l'atmosphère, évoqués précédemment, conduisent à une grande variété de formes et de compositions dans le temps et l'espace. L'aérosol atmosphérique est constitué d'un mélange complexe de matière *organique* (le carbone organique) et *inorganique* (le carbone suie ; les ions inorganiques dont les principaux sont sulfate, nitrate, ammonium, chlore, sodium, calcium ; les poussières minérales ; les métaux tels que magnésium, aluminium, fer ; et l'eau).

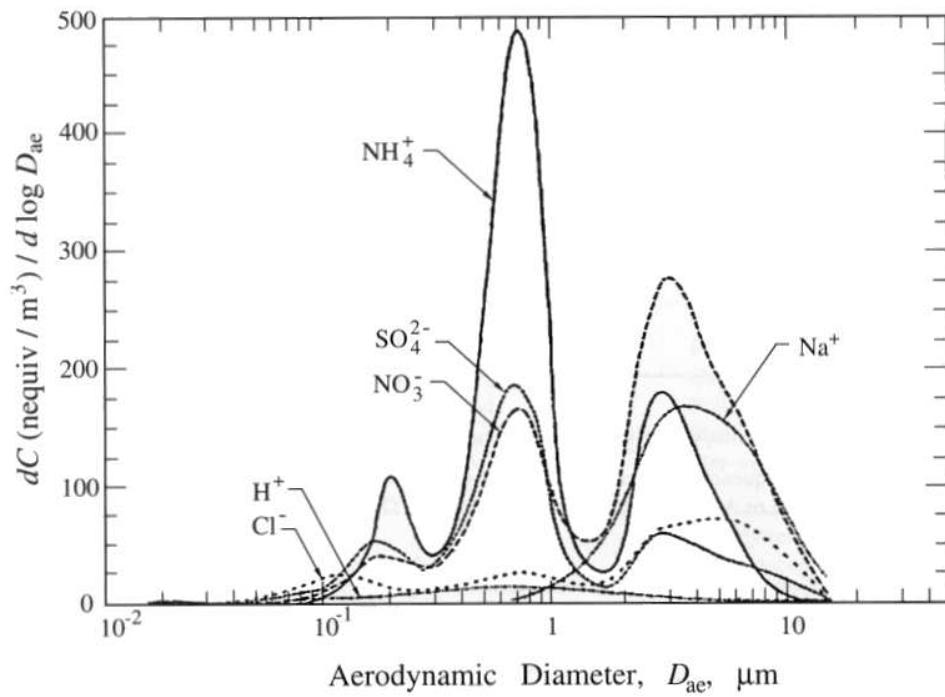


FIG. 2.3 – La distribution en taille $dC/d\log D$ des principaux composés inorganiques de l'aérosol (ions sulfate, nitrate, ammonium, chlorure, sodium et hydrogène), adapté de Wall et al. (1988).

2.1.3.1 La composante carbonée de l'aérosol

Dans les particules d'aérosol, le carbone se trouve sous forme de *carbone élémentaire* (BC), appelé aussi *carbone suie* et de *carbone organique* (OC), émis dans l'atmosphère lors des processus de combustion incomplète dans le trafic, l'industrie et les feux de biomasse (Cachier 1998). Lors de la combustion, les émissions produites contiennent directement du carbone suie ainsi que des gaz, dont certains sont des précurseurs d'aérosols secondaires. Les aérosols carbonés sont constitués généralement d'un cœur de graphite entouré d'une pellicule de composés organiques oxygénés. Quand ces fonctions organiques sont prépondérantes, on parle de carbone organique, alors qu'on parle de carbone suie lorsque le noyau de graphite domine. C'est la qualité de la combustion qui détermine l'abondance relative de chacun des constituants. Ainsi, le rapport OC/BC donne une bonne indication du type de pollution et de la proximité des sources. Dans le cas des aérosols urbains, le rapport OC/BC est compris entre 1,5 et 2 (McDow et al. 1996).

Le carbone suie BC. Le carbone suie provient essentiellement de la combustion de fuels fossiles ou de feux de biomasse. La suie contient 50 à 70% de carbone amorphe, non soluble, dont la structure est proche de celle du graphite, et 30 à 50% d'hydrocarbures partiellement oxydés et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Elle est composée de sphères agglomérées en longues chaînes carbonées, formant de petites particules de 10 nm à 100 nm de diamètre et constituant le noyau de l'aérosol. La formation de particules de suie au cours de la combustion est complexe : elle débute par la formation de particules ultrafines (de 1 à 30 nm de diamètre) par nucléation homogène des HAP, qui s'agglomèrent ensuite pour former des particules de suie plus grosses. Les particules de suie sont caractérisées par un grand rapport surface/masse (près de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et constituent donc un substrat important pour la chimie hétérogène.

Les composantes organiques primaires et secondaires OC. La partie centrale de l'aérosol, constituée de carbone élémentaire, est souvent entourée d'une fine couche (film) amorphe présentant de nombreuses fonctions organiques. Lorsque ces fonctions sont abondantes, on est en présence de carbone organique particulaire. Une partie des espèces organiques (primaires) se fixe dès leur émission sur les particules (alcanes, acides organiques, etc.). Les espèces carbonées secondaires (acides et diacides carboxyliques, aldéhydes, etc.) se retrouvent quant à elles en phase particulaire, suite à l'oxydation des précurseurs organiques gazeux.

Les composés organiques secondaires sont des constituants importants de l'aérosol qui peuvent représenter une fraction significative de sa masse lors des épisodes de pollution et avoir un impact sur la visibilité et la diffusion de la lumière et l'évolution des propriétés physicochimiques de l'aérosol lors du transport. Ils peuvent être d'origine anthropique, formés à partir des composés aromatiques, des alcanes et des alcènes à longue chaîne, ou d'origine biogénique, formés à partir des monoterpènes, des sesquiterpènes et des composés oxygénés (Pun et al. 2000). Il existe une grande incertitude sur l'origine et les modes de formation de ces produits organiques (Gelencser et al. 2000; Zappoli et al. 1999). A ce jour, seule leur formation à partir des pinènes et de quelques monoterpènes est connue. Elle peut se produire en phase gazeuse (Griffin et al. 1999) ou en phase

aqueuse (Aumont et al. 2000). L'aérosol organique secondaire représente une fraction importante du mode d'accumulation.

Notons également qu'on parle souvent de la matière organique particulaire (POM) à la place de carbone organique, qui inclut en plus du carbone, les atomes d'hydrogène et d'oxygène constituant cette matière. La quantité de la POM peut-être déduite de la masse d'OC en appliquant un facteur multiplicateur variant entre 1,2 et 1,7 selon le type d'aérosol (Hegg et al. 1997; Turpin et al. 2000). Dans cette thèse la valeur de 1,3 proposée par Chazette and Liousse (2001) est utilisée.

2.1.3.2 Les aérosols inorganiques

Le sulfate et le nitrate sont des espèces secondaires produites principalement par des réactions chimiques à partir de leurs précurseurs. Ainsi, les radicaux OH peuvent oxyder SO_2 et NO_2 , respectivement en acide sulfurique (H_2SO_4) et en acide nitrique (HNO_3). Le sulfate peut être également produit par l'oxydation du DMS (diméthylsulfure) en régions maritimes. Ces réactions se produisent principalement pendant la journée, mais peuvent aussi avoir lieu la nuit, avec une cinétique beaucoup plus lente. Pendant la nuit, les nitrates sont produits principalement par l'oxydation de NO_2 par O_3 qui conduit à la formation des radicaux NO_3 . Ces derniers réagissent à leur tour avec le NO_2 pour former du N_2O_5 qui peut s'hydrolyser en nitrate.

L'oxydation du SO_2 en sulfate est beaucoup plus rapide en phase aqueuse (brouillard, nuages, etc.), qu'en phase gazeuse. Elle se produit par réaction avec O_3 , H_2O_2 et O_2 . De même, l'hydrolyse de N_2O_5 en nitrate est accélérée en phase aqueuse. Compte tenu de sa pression de vapeur saturante de l'ordre de 10^{-6} hPa, H_2SO_4 se trouve essentiellement en phase particulaire. Il s'associe généralement avec NH_3 pour former du sulfate d'ammonium. Au contraire, le HNO_3 a une pression de vapeur saturante élevée et ne passe en phase gazeuse que par dissolution dans les particules aqueuses, ou en s'associant avec l'ammonium pour former du nitrate d'ammonium dans le mode d'accumulation. Il peut aussi se fixer sur des composés particulaires, tels que les sels marins ou les poussières calcaires du mode grossier par réaction avec Ca^{2+} ou Na^+ (Harrison and Kito 1990; Wakamatsu et al. 1996).

2.1.3.3 Les poussières minérales

L'aérosol minéral d'origine terrigène est formé par l'érosion des sols sous l'action du vent : entraînés par le vent, les gros grains de poussière se mettent à rouler et à rebondir sur le sol (*processus de saltation*), ce qui détruit les agrégats et permet la mise en suspension des particules plus fines qui pourront être transportées sur de longues distances. La vitesse seuil d'érosion qui régule les émissions dépend de la rugosité de la surface, de la taille des grains et de l'humidité des sols (Marticorena and Bergametti 1995). Les principales régions d'émission se situent dans les déserts de l'hémisphère nord. Ainsi, lors des « épisodes sahariens », des quantités importantes de poussières minérales peuvent être soulevées des zones désertiques du continent africain et transportées au-dessus de l'Europe et de l'Atlantique Nord. Les émissions de poussières sont difficiles à évaluer car elles dépendent de facteurs climatiques. Elles représentent l'une des contributions majeures au contenu en aérosol de l'atmosphère, en particulier dans les régions tropicales et subtropicales.

Les estimations des émissions globales indiquent qu'entre 1000 et 3000 Tg/an (IPCC 2001) sont injectées par an dans l'atmosphère avec une très forte variabilité spatiale et temporelle.

Ces particules sont généralement de grande taille : plus de 80% de poussières terrigènes sont situées dans le mode grossier, contre seulement 20% dans le mode d'accumulation. Leur durée de vie est très variable car les plus grosses sont déposées rapidement sous l'effet de leur poids alors que la fraction submicronique peut résider plusieurs semaines dans l'atmosphère. Leur composition varie en fonction de leur origine. Ces particules ont la caractéristique d'être peu hydrophiles.

2.1.3.4 Les sels marins

L'aérosol marin est produit principalement par l'éclatement des bulles d'air emprisonnées à la surface des océans sous l'action du vent (Blanchard and Woodcock 1980; Monahan 1986). Cette production est directement liée à la vitesse du vent de surface, mais dépend également de l'état de la mer et de la température de surface. Deux sortes de gouttelettes sont ainsi projetées dans l'atmosphère : les *gouttes de film* et les *gouttes de jet*. Leur formation se produit principalement dans l'écume provoquée par le déferlement des vagues lorsque la vitesse du vent est supérieure à trois mètres par seconde. Le rayon des aérosols marins est généralement submicronique dans le cas des gouttes de film et compris entre 1 et 5 μm dans le cas des gouttes de jet.

Lorsque le vent dépasse les 15 ms^{-1} , d'autres mécanismes de formation entrent en jeu, tels que l'écrêttement lors du déferlement des vagues, et produisent des particules de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, jusqu'au millimètre. Du fait de leur grande taille, ces particules sont rapidement déposées par sédimentation et n'atteignent que rarement les côtes.

2.1.4 Les propriétés hygroscopiques des particules

Le caractère hydrophile des particules désigne leur pouvoir à absorber l'eau. En présence de fortes humidités, l'eau fixée peut devenir le constituant majoritaire de l'aérosol hydrophile, ce qui peut entraîner la modification de sa composition et par conséquent de ses propriétés optiques (section 2.2). La composante minérale (NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , etc.) est généralement responsable des propriétés hydrophiles de l'aérosol (Saxena et al. 1995). Ainsi, les particules d'origine marine ou les particules à forte teneur en soufre sont fortement hydrophiles. Au contraire, les composés organiques, principalement d'origine primaire, tels que les alcanes, les alcènes et les acides organiques, sont généralement hydrophobes. Cependant, la présence de composés organiques dans l'aérosol peut modifier son pouvoir hygroscopique. D'après Saxena et al. (1995), leur présence dans l'aérosol accroîtrait considérablement la masse d'eau fixée par la particule pour des humidités ambiantes dépassant les 80%.

L'oxydation des composés organiques conduit à une plus grande « oxygénation » des molécules (formation des fonctions alcool R-OH, acide carboxylique R-CHO, hydroperoxyde ROOH,) et donc à des composés moins volatiles et plus hydrophiles. Cette modification des propriétés hydrophiles de l'aérosol entraîne leur grossissement en présence de fortes humidités du fait d'une

plus grande « hydratation ». Les composés organiques nitrés ($R-NO_2$) et aminés ($R-NH_2$) sont également des constituants hydrophobes.

2.1.5 Le cas particulier de l'aérosol urbain

L'aérosol urbain est un mélange de particules primaires émises principalement par le transport et l'industrie (combustion des fuels fossiles), et de particules secondaires formées par les processus de conversion gaz-particule. La distribution granulométrique en masse de l'aérosol urbain est généralement caractérisée par deux modes, le mode d'accumulation et le mode grossier. Ce dernier est constitué de poussières minérales générées mécaniquement par l'érosion des routes, l'usure des pneus ou l'abrasion des freins, et peut contribuer de façon significative à la masse de l'aérosol près des grands axes routiers.

L'étude menée par Putaud et al. (2004) a permis de dresser une caractérisation chimique détaillée de l'aérosol pour différents sites européens (urbains, ruraux, trafic). Une composition assez homogène des $PM_{2,5}$ et PM_{10} a été observée sur les différents sites urbains. Comme illustré sur la Figure 2.4, l'aérosol urbain ($PM_{2,5}$ et PM_{10}) est composé en moyenne de 5 à 10% de carbone suie, 20% de matière organique, 35 à 45% de matière inorganique et 5 à 10% de poussières minérales. Cette prédominance de la matière organique et de la fraction inorganique secondaire dans la composition de l'aérosol atteste de l'importance des processus de formation des particules secondaires et du transport à longue distance. La fraction grossière de l'aérosol est constituée principalement de poussières minérales (>20%) et du sel marin (10%). La fraction non identifiée (« unknown ») de l'aérosol représente entre 17 et 45% de la masse totale, ce qui illustre les difficultés de mesure de la composition des particules, en raison de la grande variété de ses constituants et des limites des instruments de mesure. La différence entre les sites urbains et ruraux réside principalement dans la contribution relative plus importante de nitrates et d'ammonium en zone urbaine, et de sulfates en zone rurale.

D'autre part, l'étude a montré que les principaux épisodes de pollution particulaire ($PM_{10} > 50 \mu g m^{-3}$) se produisent en période hivernale, en raison de situations météorologiques stagneantes empêchant la dispersion des polluants. Lors de ces épisodes, la contribution relative des nitrates à la masse totale devient prépondérante. Ceci s'explique par la plus grande stabilité du nitrate d'ammonium en phase particulaire pendant les périodes froides et la réduction des artefacts instrumentaux liée à la perte de masse par évaporation.

Finalement, l'étude de l'aérosol urbain lors des campagnes de mesure (Mallet et al. 2003; Cauchier et al. 2005; Chazette et al. 2005) a montré qu'il est un bon traceur du panache urbain par l'intermédiaire de ses propriétés optiques. En effet, l'évolution de sa composition chimique (évolution du caractère hydrophile), de ses propriétés structurales (évolution de la granulométrie) ou de sa concentration, se traduisent par une modification de ses propriétés optiques. Ainsi, la connaissance de ces dernières (par l'observation) permet d'en déduire l'origine et l'évolution de l'aérosol. Dans ce qui suit, nous rappelons les notions essentielles concernant les propriétés optiques de l'aérosol.

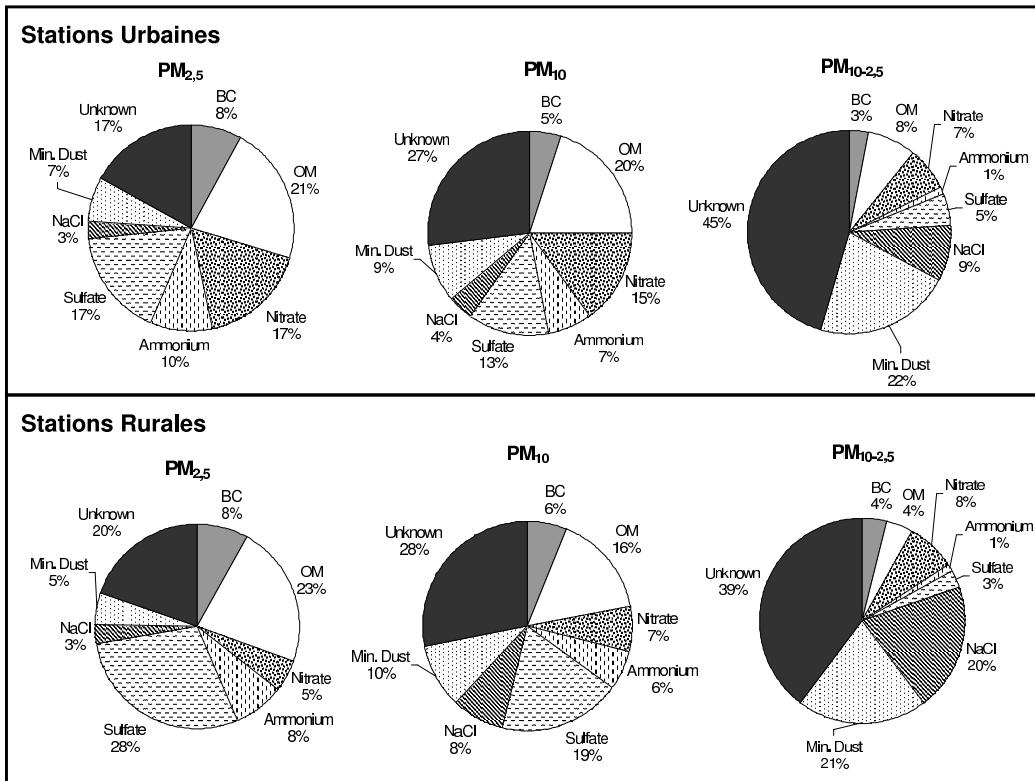


FIG. 2.4 – La composition moyenne annuelle des PM_{2.5}, PM₁₀ et PM_{10–2.5} observée sur plusieurs stations européennes (urbaines et rurales). Adapté de (Putaud et al. 2004).

2.2 Les propriétés optiques de l'aérosol

L'interaction des aérosols avec le rayonnement est conditionnée par leurs propriétés optiques. Ces dernières sont directement liées à la composition chimique de l'aérosol, à sa distribution en taille et à sa forme (section 2.1), ainsi qu'à la longueur d'onde considérée. Dans cette section, nous présentons les principales propriétés optiques des particules, déterminant les processus de diffusion et d'absorption du rayonnement solaire par les aérosols. Celles-ci sont définies par les sections efficaces et les coefficients d'absorption et de diffusion d'une part, et par les indices de réfraction d'autre part. Le formalisme décrit ici sera utilisé dans la suite de la thèse lors du calcul des épaisseurs optiques et des profils de rétrodiffusion lidar. Les longueurs d'onde considérées dans notre étude se situent dans le visible et le proche infrarouge (400-900 nm).

2.2.1 Sections efficaces et albédo de diffusion simple

Au cours de sa propagation dans l'atmosphère, les rayons lumineux interagissent avec les particules et les molécules rencontrées dans le milieu qu'ils traversent. Ainsi, le rayonnement incident est principalement diffusé et absorbé par les particules dont la taille caractéristique est du même ordre de grandeur ou d'un ordre de grandeur supérieur à la longueur d'onde incidente. La *diffusion* correspond à un changement de direction dans la propagation du rayonnement incident, tandis que l'*absorption* désigne la transformation de l'énergie incidente en d'autres formes d'énergies, telles que la chaleur par exemple. Le comportement optique d'un milieu diffusant est étroitement lié aux propriétés des diffuseurs qui le constituent, tels que la taille, la forme, la composition ou l'indice de réfraction dépendant de la longueur d'onde utilisée.

Considérons un flux lumineux incident d'intensité I_0 ($W m^{-2}$). Il subit sur son trajet une *extinction* après interaction avec les diffuseurs atmosphériques, provoquant la diminution de son intensité I ($I < I_0$). La **section efficace d'extinction** C_{ext} (m^2) permet de quantifier l'atténuation de la puissance Φ (W) du faisceau incident par une cible de section efficace πr^2 :

$$C_{ext} = \frac{\Phi}{I_0} \quad (2.1)$$

On en déduit le facteur d'efficacité d'extinction (sans unité) :

$$Q_{ext} = C_{ext}/(\pi \times r^2) \quad (2.2)$$

Cette extinction du rayonnement incident est provoquée par les effets combinés de l'*absorption* et de la *diffusion* de l'énergie incidente. Ainsi, la section efficace d'extinction peut être considérée comme la somme des sections efficaces de diffusion C_{dif} et d'absorption C_{abs} , définies de façon analogue comme étant le rapport entre l'intensité diffusée (respectivement absorbée) et l'intensité du faisceau incident.

La section efficace de diffusion est une valeur globale qui n'indique pas dans quelle direction la diffusion s'effectue. Elle peut s'écrire alors comme l'intégrale sur tout l'espace des sections efficaces de diffusion dans les différentes directions θ :

$$C_{dif} = \int_{4\pi} C_{dif}(\theta) d\theta \quad (2.3)$$

Dans le cadre de notre étude, lors du calcul des profils lidar (section 6), nous nous intéressons plus particulièrement à la diffusion dans la direction opposée à la direction incidente (à π radians), appelée *rétrodiffusion*. Ainsi, la **section efficace de rétrodiffusion** C_π (m^2) peut être définie comme le rapport entre la puissance diffusée à π radians $\Phi(\pi)$ et le faisceau incident I_0 :

$$C_\pi = \frac{\Phi(\pi)}{I_0} \quad (2.4)$$

Le rapport entre les sections efficaces de diffusion et d'extinction est appelé l'**albédo de diffusion simple** défini par :

$$\omega = \frac{C_{dif}}{C_{ext}} = \frac{Q_{dif}}{Q_{ext}} \quad (2.5)$$

Ainsi, ω représente la fraction de l'atténuation lumineuse qui est diffusée par une particule, tandis que $1 - \omega$ représente sa fraction absorbée.

Rappelons que l'hypothèse de diffusion simple dans laquelle nous nous plaçons ici consiste à admettre que chaque rayon lumineux subit au maximum une seule diffusion. Le cas des rayons ayant été diffusés par plusieurs particules (diffusion multiple) est supposé négligeable. Cette hypothèse est généralement vérifiée en atmosphère, excepté en présence de couches d'aérosols ou de nuages très denses.

2.2.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est une propriété optique importante de l'aérosol, car il détermine le pouvoir d'extinction du rayonnement incident par les particules. Il permet de relier la composition chimique de l'aérosol avec ses propriétés optiques. En plus de la composition chimique de l'aérosol, il dépend aussi de la longueur d'onde. Il est défini comme la somme d'une *partie réelle* n , déterminant la vitesse de propagation dans le milieu, et d'une *partie imaginaire* k , liée à l'absorption des aérosols :

$$m = n - ik \quad (2.6)$$

L'indice de réfraction varie de façon importante en fonction de la longueur d'onde. Toutefois dans le domaine visible (400-800 nm) cette variabilité est faible (Volz 1973) et l'indice de réfraction peut être supposé constant. Les valeurs trouvées dans la littérature pour les différents constituants d'aérosols à 550 nm sont présentées dans le Tableau 2.2. La partie réelle est généralement comprise entre 1,33 (aérosol saturé d'eau) et 1,55 (aérosol soluble) et peut atteindre des valeurs de 1,75 en présence de l'aérosol carboné. La partie imaginaire varie entre des valeurs proches de zéro pour les aérosols purement diffusants et 0,44 pour les aérosols très absorbants comme les particules de suie.

TAB. 2.2 – Indice de réfraction pour les principaux composés d'aérosol à 0% d'humidité relative et à la longueur d'onde de 550 nm (source Mallet et al. (2003)).

Type d'aérosol	Indice réel (n)	Indice imaginaire (k)
Particules primaires anthropiques ¹	1,75	0,44
Aérosols organiques secondaires	1,55	0,05
Particules solubles (sulfate, nitrate, ammonium)	1,53	6×10^{-3}
Poussières minérales	1,53	$5,5 \times 10^{-3}$
Sel marin	1,55	10^{-8}
Eau	1,33	0

¹ : Les particules primaires anthropiques regroupent le carbone organique et le carbone suie, ainsi que la matière inorganique non soluble.

Dans l'atmosphère, les particules d'aérosol sont généralement composées de plusieurs constituants. Il est alors nécessaire de déterminer l'indice de réfraction du mélange. En considérant l'hypothèse du mélange homogène, l'indice de réfraction du mélange \bar{m} peut alors être défini comme

la moyenne des indices de chaque constituant individuel m_i pondérée par leur fraction massique f_i (Seinfeld and Pandis 1997) :

$$\overline{m} = \sum_{i=1}^n m_i f_i \quad (2.7)$$

L'hypothèse du mélange homogène n'est bien évidemment pas vérifiée dans l'atmosphère, où les aérosols sont constitués d'agglomérats d'une ou plusieurs espèces solides, entourées d'un film visqueux ou recouvertes des condensats (Seinfeld and Pandis 1997). Toutefois, elle constitue une bonne approximation pour le calcul de l'indice de réfraction du mélange, avec une incertitude inférieure à 20% par rapport à un calcul explicite en mélange hétérogène (Sloane 1983).

Notons également que l'indice de réfraction varie en fonction de l'humidité relative ambiante : la condensation de la vapeur d'eau à la surface de l'aérosol entraîne une diminution de son indice de réfraction qui tend vers celui de l'eau. Cette diminution modifie alors considérablement les propriétés diffusantes et absorbantes de l'aérosol (Hanel 1976). Ce point sera discuté dans la section 2.2.5.

2.2.3 Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction, noté α (m^{-1}), définit l'extinction du faisceau lumineux au cours de son trajet de longueur z dans un milieu diffusant contenant un ensemble de particules. Si le coefficient d'extinction est constant sur la distance z (milieu uniforme), l'évolution de l'intensité sur ce même trajet est donnée par $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$. Comme l'extinction totale résulte d'une part de l'extinction par diffusion et d'autre part de l'extinction par absorption, elle s'écrit :

$$\alpha = \alpha_{dif} + \alpha_{abs} \quad (2.8)$$

Pour une population de particules, le coefficient d'extinction peut être calculé à partir des sections efficaces caractérisant chaque type de particules et en connaissant leur distribution granulométrique, leur composition chimique (indice de réfraction) et leur forme. En fonction de la taille caractéristique des particules deux théories s'appliquent : la *diffusion de Rayleigh* et la *diffusion de Mie* dans le cas des particules sphériques.

2.2.3.1 Diffusion moléculaire de Rayleigh

La diffusion de Rayleigh intervient lorsque la dimension de la particule diffusante est petite devant la longueur d'onde. Dans le visible et le proche infrarouge, l'approximation de Rayleigh s'applique pour des particules dont le rayon est inférieur à $0,1 \mu\text{m}$. Les sections efficaces de diffusion et d'absorption sont alors définies par (Ulaby et al. 1943) :

$$C_{abs} = \frac{\lambda^2}{\pi} \left(\frac{2\pi r}{\lambda} \right)^3 Im(K) \quad (2.9)$$

$$C_{dif} = \frac{2\lambda^2}{3\pi} \left(\frac{2\pi r}{\lambda} \right)^6 |K|^2 \quad (2.10)$$

Avec $K = (m^2 - 1)/(m^2 + 2)$ où m est l'indice de réfraction.

2.2.3.2 Diffusion particulaire de Mie

La théorie de diffusion de Mie est utilisée pour rendre compte de la diffusion par les particules sphériques dont la taille est du même ordre de grandeur ou d'un ordre de grandeur supérieur à la longueur d'onde. Elle décrit la diffusion élastique (sans échange d'énergie) d'une onde plane électromagnétique par une particule sphérique de diamètre D et d'indice de réfraction m . Ainsi, pour un ensemble de particules de diamètre compris entre D_{min} et D_{max} caractérisées à l'altitude z par une distribution en taille $n(D, z)$ ($n(D, z)dD$ représentant le nombre de particules par unité de volume) et une section efficace $C_{ext}(D, m)$, le **coefficent d'extinction** s'écrit :

$$\alpha(z) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} C_{ext}(D, m) n_N(D, z) dD \quad (2.11)$$

Le coefficient d'extinction est fréquemment exprimé en fonction de la distribution en masse des aérosols définie par $n_M(D) = \rho \frac{\pi D^3}{6} n_N(D)$. On en déduit alors :

$$\alpha(z) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{6}{\pi D^3 \rho} C_{ext}(D, m) n_M(D, z) dD \quad (2.12)$$

Une notion couramment utilisé est l'**efficacité d'extinction**, définie par :

$$E_{ext}(D, m) = \frac{6}{\pi D^3 \rho} C_{ext}(D, m) \quad (2.13)$$

Ces propriétés absorbantes et diffusantes des particules sont fortement corrélées à leur taille et à leur composition. Cette dépendance est illustrée sur la Figure 2.5 qui représente l'efficacité d'extinction en fonction du diamètre de la particule à 532 nm pour trois valeurs de l'indice de réfraction, correspondant aux particules solubles (sulfate, nitrate et ammonium), aux aérosols primaires antropiques et à l'eau (voir Tableau 2.2). Cette figure montre que l'efficacité d'extinction est maximale pour les aérosols dont le diamètre est compris entre 0,1 et 2 μm . Ces particules correspondent à celles du mode d'accumulation dont le diamètre sec est compris entre 0,1 et 1 μm et qui peut atteindre 2 μm après hydratation. Cela signifie que ce sont les particules appartenant au mode d'accumulation qui vont interagir principalement avec le rayonnement, et par conséquent ce mode sera optiquement le plus actif. Ceci est d'autant plus vrai que ces particules ont une grande durée de vie dans l'atmosphère (section 2.1).

La variation des propriétés optiques des particules en fonction de leur composition chimique, et donc de leur indice de réfraction associé, est également importante. Ainsi, les valeurs maximales d'extinction pour les espèces considérées sont obtenues pour des diamètres très différents : $D_{(H_2O)} = 0,85 \mu\text{m}$; $D_{(solubles)} = 0,5 \mu\text{m}$; $D_{(primaires)} = 0,2 \mu\text{m}$. La fraction primaire explique l'essentiel du pouvoir absorbant de l'aérosol, tandis que la fraction soluble est responsable

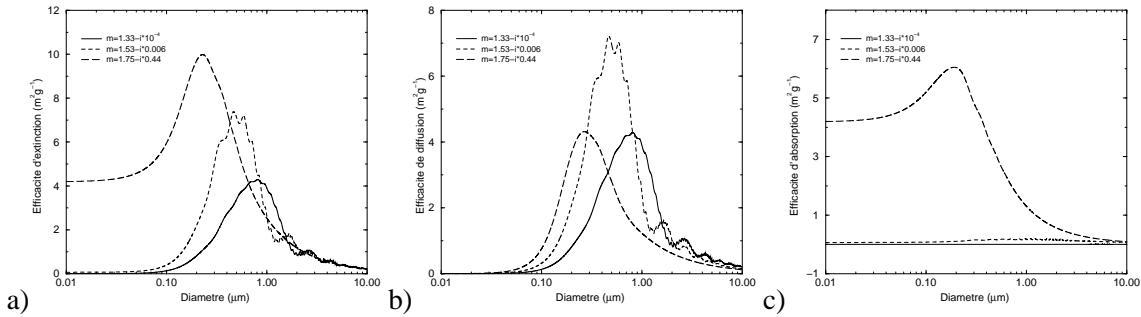


FIG. 2.5 – L'efficacité d'extinction, de diffusion et d'absorption des aérosols. Les calculs sont effectués pour la longueur d'onde de 532 nm.

principalement de ses propriétés diffusantes. En effet, l'extinction par absorption se produit uniquement pour des particules primaires (carbonées) ayant un diamètre inférieur à $0,2 \mu\text{m}$, tandis que l'extinction par diffusion est principalement due aux composés solubles. On peut noter également qu'une diminution de l'indice de réfraction entraîne une augmentation de l'efficacité de diffusion, et surtout, un déplacement du diamètre correspondant au maximum d'extinction par diffusion vers des valeurs plus grandes. Dans ce cas, le pouvoir diffusant de l'aérosol augmente. Ceci signifie également que la présence de l'eau dans la particule est susceptible de modifier sensiblement ses propriétés diffusantes. Ce point est approfondi dans la section 2.2.5.

2.2.4 Épaisseur optique

L'épaisseur optique d'une couche d'aérosols, notée δ , désigne l'extinction du rayonnement incident due à la présence des particules dans cette couche. Elle est définie comme l'intégrale du coefficient d'extinction $\alpha(z)$ sur la hauteur de la couche Δz :

$$\delta(z) = \int_{\Delta z} \alpha(x) dx \quad (2.14)$$

L'épaisseur optique varie avec la longueur d'onde. Dans le visible, l'épaisseur optique des aérosols de pollution contenus dans la colonne atmosphérique (en absence de nuages) peut dépasser 0,5 à 550 nm et 0,3 à 865 nm (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>). Les mesures effectuées pendant la campagne ESCOMPTE montrent que 90% de l'extinction par les particules est due aux aérosols anthropiques, et seulement 10% aux aérosols d'origine naturelle (sels marins et poussières minérales) (Mallet et al. 2003). Les aérosols inorganiques tels que le sulfate d'ammonium sont responsables de plus de 50% de l'extinction, alors que les composés organiques et le carbone suie en expliquent chacun près de 20%. Les nitrates, trouvés essentiellement dans le gros mode (Cachier et al. 2005), ne représentent que 5% de la contribution.

L'épaisseur optique peut être déterminée expérimentalement par l'intermédiaire de la télédétection passive (photomètre solaire, Holben et al. (1998) ou active (lidar, Haeffelin et al. (2005),

Bösenberg et al. (2003)) à partir du sol ou à l'aide des satellites. Elle peut également être calculée par les modèles (Hodzic et al. 2004). La restitution des épaisseurs optiques à partir des sorties modèles et leur comparaison avec les observations font l'objet des Chapitres 6 et 7.

2.2.5 Influence de l'humidité relative

Dans l'atmosphère, les aérosols solubles et hydrophiles grossissent par absorption et condensation de vapeur d'eau lorsque l'humidité relative augmente (Pilinis 1989). Cette modification de leur diamètre moyen et de leur composition chimique se traduit par une modification de leur indice de réfraction et peut avoir un impact significatif sur leur efficacité optique. Ce sont principalement les propriétés diffusantes de l'aérosol qui sont modifiées et dans une moindre mesure ses propriétés absorbantes (Sloane 1983). La prise en compte des effets de l'humidité sur les particules est alors essentielle lors de la restitution des propriétés optiques des aérosols à partir des observations ou des simulations modèles.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en humidité peut être calculée à l'aide des relations d'Hanel (1976). Elles permettent de déduire les indices de réfraction à l'humidité ambiante RH , dits « humides » m_w à partir des valeurs théoriques de l'indice sec m (Tableau 2.2) :

$$m_w = m_{H_2O} + (m - m_{H_2O}) \left(\frac{r_w}{r} \right)^{-3} \quad (2.15)$$

$$r_w = r (1 - RH)^{-e} \quad (2.16)$$

où m_{H_2O} indice de réfraction de l'eau ; r et r_w rayons sec et humide ; e coefficient dépendant du type d'aérosol : $e = 0,285$ pour les particules hydrophiles (Hanel 1976) ; $e = 0,25$ pour la matière organique (Chazette and Lioussse 2001).

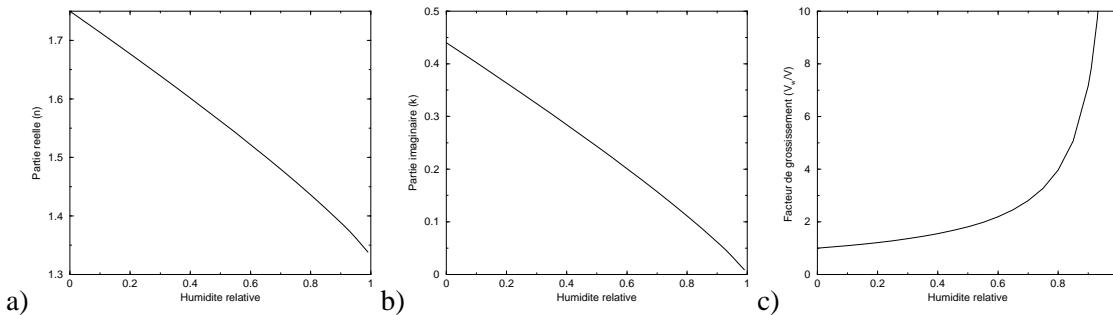


FIG. 2.6 – L'évolution de l'indice de réfraction et du volume de la particule en fonction de l'humidité relative. Le facteur de grossissement représente l'accroissement du volume avec l'humidité : $V_w/V = (1 - RH)^{-3e}$ pour $RH < 1$, où V et V_w volumes de la particule sèche et humide.

L'évolution de l'indice de réfraction, ainsi que la variation du volume moyen de la particule en fonction de l'humidité relative sont illustrées sur la Figure 2.6. On peut noter que la condensation

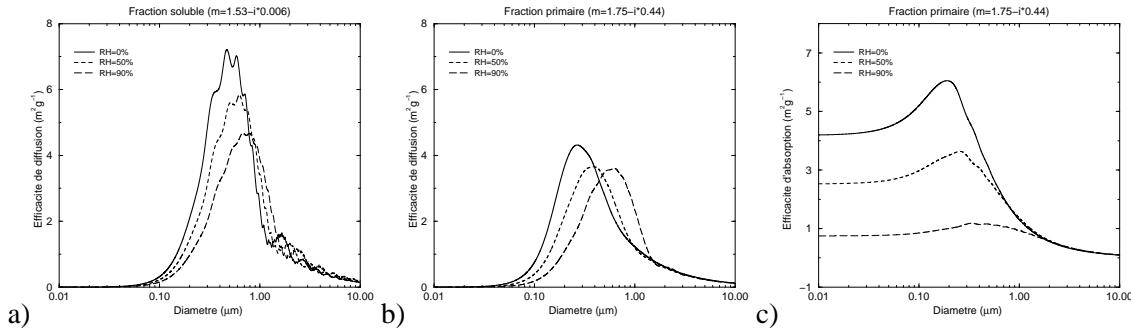


FIG. 2.7 – L'impact de l'augmentation de l'humidité relative (RH variant de 0%, 50% et 90%) sur l'efficacité de diffusion et d'absorption à 532 nm pour un aérosol soluble ($m = 1,53 - i0,006$), et pour un aérosol primaire ($m = 1,75 - i0,44$). L'efficacité d'absorption est négligeable pour les aérosols solubles (non représentée ici).

de la vapeur d'eau à la surface de l'aérosol entraîne une diminution significative de son indice de réfraction qui tend vers celui de l'eau, ainsi qu'une augmentation importante de son volume. Ainsi, pour une humidité avoisinant les 90%, le volume de la particule est augmenté de plus de 6 fois, par rapport au volume de la particule sèche. Ces modifications ont des conséquences sur les propriétés absorbantes et diffusantes des aérosols. En effet, la diminution de la partie imaginaire de l'indice de réfraction avec l'augmentation de l'humidité se traduit par une baisse du pouvoir absorbant de l'aérosol, tandis que l'augmentation de la taille des particules par hydratation accroît la masse de particules dans le mode d'accumulation, optiquement le plus actif et par conséquent augmente la diffusion. Ceci est illustré sur la Figure 2.7 pour deux types d'aérosol : les aérosols solubles et hydrophiles, et les aérosols primaires, caractérisés par leurs indices de réfraction respectifs (Tableau 2.2). Pour les particules primaires, on peut voir une nette baisse de leur efficacité d'absorption avec l'augmentation de l'humidité relative (Figure 2.7c) ; pour les particules solubles l'absorption est négligeable quelle que soit l'humidité. Avec l'augmentation de l'humidité ambiante, l'efficacité de diffusion (grandeur par unité de masse $m^2 g^{-1}$) diminue légèrement et le diamètre correspondant au maximum de diffusion se décale vers des valeurs plus grandes. Par contre, l'extinction par diffusion des particules croît par augmentation de leur masse.

2.2.6 Influence du type de mélange considéré

Comme nous l'avons vu précédemment, l'interaction des aérosols avec le rayonnement dépend fortement de leur composition chimique par l'intermédiaire de l'indice de réfraction. Ainsi, une représentation correcte de la composition lors du calcul des propriétés optiques est essentielle et d'autant plus complexe que les aérosols sont rarement constitués d'un seul composé, mais d'un mélange complexe et multiphasique. La représentation de leur composition lors du calcul des propriétés optiques nécessite alors des hypothèses sur la manière dont ces différents constituants de l'aérosol sont mélangés entre eux.

On distingue deux types de mélange : le *mélange externe* et le *mélange interne*, schématisés sur la Figure 2.8. Le mélange externe suppose que les différents constituants de l'aérosol sont séparés les uns des autres et proviennent d'une même source, autrement dit les différentes espèces sont collées les unes aux autres, sans jamais interagir. Cette hypothèse est vérifiée uniquement près des sources d'émissions où on admet généralement que les aérosols ont une nature chimique caractéristique de la source. En revanche, l'évolution des propriétés physico-chimiques et de la structure interne de l'aérosol lors de son transport favorisent le mélange partiel ou total de ses différents constituants loin des sources d'émission : on parle alors de mélange interne.

Le choix du type de mélange est donc important car il peut modifier les propriétés optiques de l'aérosol (Seinfeld and Pandis 1997) comme illustré sur la Figure 2.9. Considérons un aérosol composé d'un mélange de 50% de carbone suie et de 50% de sulfate d'ammonium. La Figure 2.9 montre que l'extinction par diffusion est plus importante en mélange interne qu'en mélange externe, tandis que l'extinction par absorption est favorisée en mélange interne : le carbone suie augmente sa capacité d'absorption par un facteur deux lorsqu'il est en mélange interne avec le sulfate d'ammonium. Ceci est d'autant plus important que la fraction inorganique (sulfate d'ammonium) est grande. Toutefois, les deux effets se compensent et l'extinction totale ne semble pas significativement modifiée. Ces différences s'expliquent par le fait qu'en mélange interne tous les constituants participent à l'absorption du rayonnement, tandis que dans l'hypothèse du mélange externe, seuls les composés dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction est élevée vont absorber. Dans le cas de la diffusion, la capacité hydrophile de l'aérosol, donc sa croissance avec l'humidité, est plus grande en mélange interne, car tous les composés grossissent, même ceux qui ne sont pas hydrophiles, ce qui augmente le pouvoir diffusant des particules.

Contrairement aux modèles globaux où les aérosols sont généralement supposés en mélange externe non interactif (Chin et al. 2004), les modèles de chimie-transport régionaux (Bessagnet et al. 2004; Cousin et al. 2005) considèrent les particules en mélange interne, ce qui signifie que

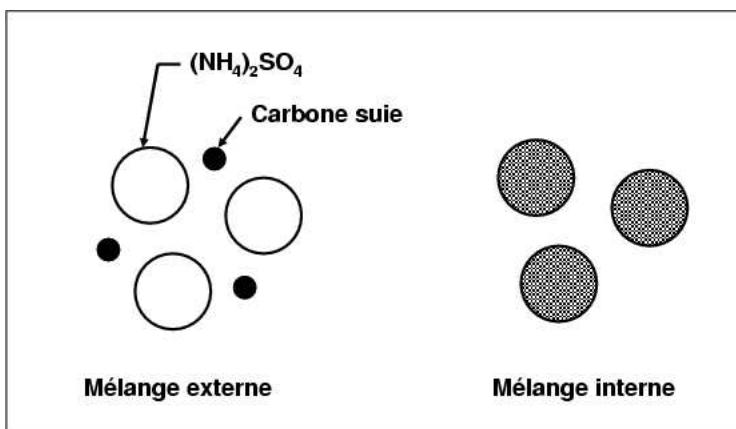


FIG. 2.8 – Représentation schématique des mélanges externe et interne du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et du carbone suie.

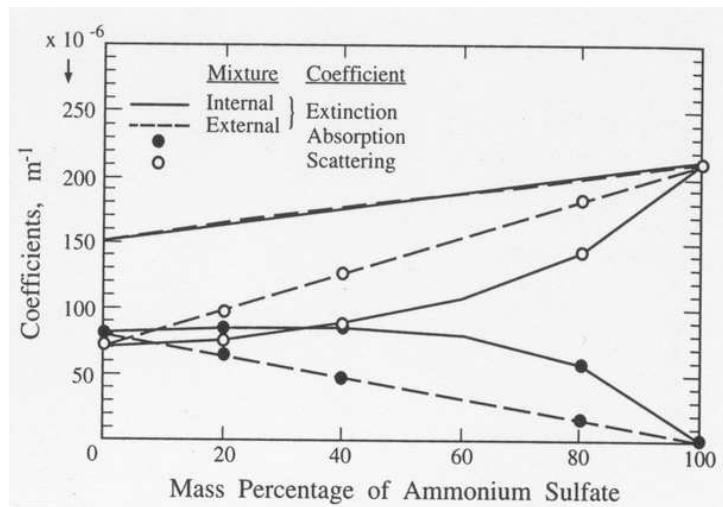


FIG. 2.9 – L'évolution des coefficients d'extinction, de diffusion et d'absorption en fonction du type de mélange considéré (interne ou externe) dans le cas d'un aérosol composé de carbone suie et de sulfate d'ammonium. Source Seinfeld and Pandis (1997).

toutes les particules de même taille ont à tout instant, la même composition. Dans ce dernier cas, les interactions entre les différents constituants de l'aérosol sont prises en compte.

2.3 Modélisation des aérosols : État de l'art

Les modèles actuels de chimie-transport (CTM) dédiés à l'étude de la pollution atmosphérique ont été améliorés pour prendre en compte les processus de formation, de transport et de dépôt des particules d'aérosols. La modélisation des aérosols nécessite des paramétrisations bien plus complexes que celles utilisées pour la chimie gazeuse afin d'intégrer toute la diversité des compositions chimiques et des processus multiphasiques mis en jeu. En raison de cette complexité, de nombreuses approches ont été développées et seront discutées dans ce paragraphe. Les caractéristiques de plusieurs modèles d'aérosols utilisés couramment pour l'étude de la qualité de l'air (LOTOS (Buitjes 1992), EURAD (Hass et al. 1993), Models3/CMAQ (Byun et al. 1995), CMAQ-MADRID (Seigneur 2001), REM3/CALGRID (Stern and Yamartino 2001), WRF-Chem (Grell et al. 2003), CHIMERE (Bessagnet et al. 2004), Méso-NH Chimie (Cousin et al. 2005), EMEP) sont présentés dans le Tableau 2.3. Leurs principales différences résident d'une part, dans leur résolution spatiale allant de quelques kilomètres à l'échelle urbaine à plusieurs dizaines de kilomètres à l'échelle régionale, et d'autre part, dans la prise en compte de la chimie, de la distribution en taille et des processus microphysiques des particules.

D'une façon générale, l'une des difficultés majeures de la modélisation des aérosols réside dans la paramétrisation de leur composition chimique et de leur distribution en taille. Ce choix

est essentiel, car il conditionne le traitement des processus dynamiques des particules et le temps de calcul. Les paramétrisations les moins coûteuses en temps de calcul sont privilégiées dans les modèles opérationnels, tandis que les paramétrisations les plus détaillées sont considérées dans les modèles dédiés uniquement à la recherche. Nous décrivons dans les paragraphes suivants les approches les plus couramment utilisées dans les modèles actuels, ainsi que les principales sources d'incertitudes intervenant dans la modélisation des aérosols et soulignées dans de récentes études (Zhang et al. 1999; Seigneur 2001; Seigneur and Cohen-Solal 2002; Hass et al. 2003; Seigneur 2005).

2.3.1 Paramétrisation de la composition chimique des particules

La modélisation de la composition chimique des aérosols est un problème difficile, car il s'agit d'un système complexe nécessitant l'application de nombreuses hypothèses. Ainsi, la majorité des modèles considèrent que dans une même maille toutes les particules de même taille ont la même composition chimique, ce qui est moins coûteux en temps de calcul : c'est l'hypothèse du *mélange interne*. Seuls quelques modèles tels que GATOR (Jacobson 1997a) et CIT (Meng et al. 1998) permettent de simuler des particules de même taille ayant une composition chimique différente (*mélange externe*). De plus, les traitements des composantes minérale et organique de l'aérosol se font séparément et de façon indépendante. Pour la composante minérale, tous les modèles prennent en compte généralement les sulfates, les nitrates, l'ammonium et l'eau ; certains incluent également le sodium et le chlore pour simuler le sel de mer, et plus rarement les espèces telluriques (potassium, magnésium, calcium, carbonates). Une des difficultés majeures en modélisation des aérosols est le calcul de la concentration à l'équilibre des espèces condensables. Ce calcul se fait de façon différente pour les espèces inorganiques et les espèces organiques. Ici, nous présentons les différentes approches utilisées pour traiter ce problème.

2.3.1.1 Équilibre thermodynamique des espèces inorganiques

Les calculs des équilibres gaz/liquide/solide pour les composés inorganiques sont effectués à l'aide de modèles thermodynamiques. Depuis les années 80, de nombreux modèles ont été développés. Parmi les plus couramment utilisés, on peut citer les modèles MARS-A (Binkowski and Shankar 1995), SEQUILIB (Pilinis and Seinfeld 1987), SCAPE2 (Kim and Seinfeld 1995), EQUISOLV II (Jacobson 1999) et ISORROPIA (Nenes et al. 1998; Nenes et al. 1999).

Le modèle MARS a été développé par Saxena et al. (1986), pour le calcul de l'équilibre thermodynamique du système sulfate-nitrate-ammonium-eau. Son objectif était de permettre le calcul rapide d'équilibres afin de pouvoir être utilisé dans les modèles opérationnels de chimie-transport. Pour minimiser le temps de calcul, les aérosols ont été regroupés en plusieurs types en fonction de leur composition (sulfates riches, sulfates pauvres, ...), ce qui a permis de minimiser le nombre de variables. Toutefois, l'utilisation de ce modèle est limitée, car les valeurs thermodynamiques (coefficient d'activité, constante d'équilibre) sont utilisées à température constante (298,15 K), ce qui fausse le calcul de l'équilibre à d'autres températures. De plus, il ne permet pas la prise en compte du sodium et du chlorure, qui sont les constituants principaux des sels marins. Ces espèces ont été

introduites dans des modèles plus récents, tels que SEQUILIB, SCAPE et EQUISOLV. Des développements récents dans SCAPE2 et EQUISOLV II ont permis de prendre également en compte des espèces telluriques, telles que calcium, carbonates, magnésium et potassium, en augmentant toutefois le temps de calcul.

Une faiblesse majeure de ces modèles réside dans le traitement de la transition entre les phases aqueuse et solide des aérosols. Les particules solides passent en phase aqueuse lorsque l'humidité relative atteint un seuil caractéristique propre à chaque sel, appelé *humidité relative de déliquescence* (DRH). Il a été montré, théoriquement (Wexler and Seinfeld 1990) et expérimentalement (Tang and Munkelwitz 1993), que la DRH d'un mélange salin (appelée MDRH : mutual deliquescence relative humidity) est inférieure à la DRH de chacun des composés du mélange. Lorsque l'humidité relative ambiante est comprise entre la MDRH et la valeur minimale des DRH de chacun des composés, on se trouve dans le régime de déliquescence. Ne pas prendre en compte la DRH du mélange lors du calcul de l'équilibre thermodynamique conduit à une sous-estimation importante du contenu en eau de la particule pour les humidités relatives dans la zone de déliquescence. Ceci peut avoir un impact important sur les propriétés optiques des aérosols (Pilinis et al. 1995). Pour pallier à ces problèmes tout en répondant aux exigences de rapidité de temps de calcul, Nenes et al. (1998) ont développé le modèle ISORROPIA capable de traiter les transitions de phases liquide/solide. Il permet de calculer l'équilibre thermodynamique du système « sulfates-nitrates-ammonium-sodium-chlorures-eau ». L'utilisation d'un nombre réduit d'équations d'équilibre et de tables précalculées pour les coefficients d'activité des différents composés a permis de rendre ce modèle rapide et efficace.

Afin de juger de leurs performances, les résultats de ces modèles ont été intercomparés lors de plusieurs études. Nenes et al. (1998) et Nenes et al. (1999) ont montré un bon accord entre les résultats des modèles ISORROPIA, SEQUILIB et SCAPE. Les différences apparaissent principalement pour les faibles humidités relatives et dans le régime de déliquescence, mais ne concluent pas à la supériorité d'un des modèles. Toutefois, les temps de calcul sont très différents entre ces trois modèles, notamment lorsque l'humidité relative est faible. Ainsi, ISORROPIA est 10 à 440 fois plus rapide en terme de CPU que SCAPE et 14 à 24 fois plus rapide que SEQUILIB Nenes et al. (1999).

Compte tenu de sa rapidité de calcul et de ses résultats satisfaisants, ISORROPIA est aujourd'hui l'un de modèles les mieux adaptés pour le calcul de l'équilibre thermodynamique dans le cas des modèles opérationnels de chimie-transport. C'est également celui le plus utilisé comme le montre le Tableau 2.3.

2.3.1.2 Équilibre thermodynamique des espèces organiques

Contrairement aux composés inorganiques, la fraction organique des aérosols est encore mal connue en raison du grand nombre d'espèces qui la composent (Strader et al. 1999). Leur traitement dans les modèles actuels comporte encore beaucoup d'incertitudes, notamment au niveau de leur mode de formation et d'intégration dans la phase particulaire.

Les aérosols secondaires organiques (SOA) sont produits par oxydation des composés organiques volatiles (COV) en phase gazeuse. Dès leur formation, ces espèces à faible tension de vapeur saturante, et donc fortement condensables, sont partitionnées entre les phases gazeuse et particulaire. Plusieurs mécanismes d'intégration dans la phase particulaire peuvent être envisagés, tels que la nucléation (Kavouras et al. 1998), l'adsorption à la surface des particules (Yamakasi et al. 1982), l'absorption dans une phase organique (Pankow 1994), ou la dissolution dans une phase aqueuse lorsque l'espèce organique est hydrophile (Pun et al. 2002; Griffin et al. 2002). Cependant, la plupart des modèles actuels prennent en compte uniquement l'absorption des composés organiques condensables dans la phase particulaire organique, en se basant sur des résultats expérimentaux en chambre de simulation (Grosjean and Seinfeld 1989; Odum et al. 1996; Griffin et al. 1999). Ainsi, la formation des SOA peut être modélisée selon plusieurs approches de complexité différente.

Rendement de formation des SOA. L'approche la plus simple consiste à estimer directement la quantité de SOA formée en phase particulaire. Elle est basée sur la connaissance du rendement de formation d'aérosols secondaires en fonction de ses précurseurs organiques, définis comme étant le rapport de la masse d'aérosols formés sur la masse de précurseurs organiques ayant réagi (Pandis et al. 1992). Les « coefficients de rendement » sont obtenus expérimentalement en chambre de simulation. Toutefois, ces coefficients sont déterminés dans des conditions particulières de température, d'humidité relative et de concentration des précurseurs fixés et ne sont pas toujours représentatifs des conditions atmosphériques réelles, très variables. D'autre part, cette approche suppose que la totalité des produits formés est sous forme condensée, ce qui ne permet pas de connaître la nature des produits intermédiaires et de prendre en compte la physique du transfert entre les phases gazeuse et particulaire. L'hypothèse selon laquelle la matière secondaire formée est considérée uniquement sous forme condensée n'est pas toujours vérifiée. Certaines de ces espèces ont la caractéristique d'être semi-volatiles. Ainsi, la prise en compte du transfert gaz/particule est essentielle.

Coefficients de partition. L'introduction d'un coefficient de partition permet de représenter ce transfert. Le coefficient de partition du composé i , K_i ($m^3 \mu g^{-1}$) est défini par :

$$K_i = \frac{A_i / OM}{G_i} \quad (2.17)$$

où A_i et G_i sont les concentrations de l'espèce i respectivement en phase particulaire et gazeuse ($\mu g m^{-3}$), OM est la concentration totale de matière organique (primaire et secondaire) en phase particulaire ($\mu g m^{-3}$).

Cette représentation est plus réaliste, bien que les valeurs de ce coefficient sont toujours déterminées expérimentalement (Odum et al. 1997; Griffin et al. 1999). De plus, la variation de ce coefficient en fonction de la température peut être prise en compte dans les modèles selon l'équa-

tion de Sheehan and Bowman (2001) :

$$K_i(T) = K_i^* \frac{T}{T^*} \exp \left[\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (2.18)$$

où $K_i(T^*)$ est le coefficient de partition à la température de référence T^* , R la constante des gaz parfaits ($R = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔH_i l'enthalpie de vaporisation de référence de l'espèce i . Ainsi, la masse d'aérosols secondaires formés prend en compte les variations de la température et de l'humidité relative.

La formation des SOA a été récemment traitée de façon explicite en se basant sur des mécanismes chimiques détaillés, prenant en compte les espèces condensables et leurs produits d'oxydation. Les deux schémas chimiques incluant la formation des aérosols secondaires sont CACM (Griffin et al. 2002) et SAPRC-99 (Carter 2000), qui permettent le traitement de plusieurs dizaines d'espèces organiques. Ils sont actuellement utilisés dans plusieurs modèles d'aérosol (Pandis et al. 1992; Bowman et al. 1995; Zhang et al. 2004).

2.3.2 Paramétrisation de la distribution en taille des particules

2.3.2.1 Choix de la distribution en taille

Pour représenter la distribution en taille des aérosols, plusieurs approches peuvent être utilisées, toutefois les représentations modales et sectionnelles sont les plus couramment employées dans les modèles actuels. Chacune à ses avantages, mais ce choix de la granulométrie est essentiel car il influe sur les performances du modèle.

Dans l'approche modale, la distribution en taille est constituée de plusieurs modes (typiquement, les modes de nucléation, d'accumulation et le mode grossier) représentés par des fonctions analytiques généralement de type log-normale ou gamma (Binkowski and Shankar 1995; Whitby and McMurry 1997). Le principal avantage de cette approche provient de la résolution analytique des équations qui gouvernent l'évolution de la taille des particules, ce qui permet de réduire considérablement le nombre de variables et ainsi de réduire le temps de calcul. Toutefois, l'approche modale ne permet pas de décrire la variabilité des aérosols en fonction de leur taille, les propriétés des aérosols étant supposées uniformes dans chaque mode (Zhang et al. 2002).

Dans l'approche sectionnelle, la distribution en taille est approximée par un nombre fini de sections ou intervalles (Warren, 1986). Dans une maille donnée du modèle, les particules appartenant à la même section ont la même composition chimique et les mêmes propriétés dynamiques. Le nombre de sections peut varier de 2 à quelques dizaines, sachant que la précision augmente avec le nombre de sections, mais aussi le temps de calcul. Pour permettre une prise en compte correcte des processus dynamiques des aérosols, un minimum de 6 à 8 sections est recommandé (Zhang et al. 2002). L'approche sectionnelle est bien adaptée à l'étude détaillée des processus d'aérosols, tandis que l'approche modale (comprenant généralement 2 à 3 modes) convient mieux à la modélisation à l'échelle globale qui nécessite une plus grande rapidité de calcul.

D'autre part, les modèles doivent prendre en compte les processus qui influencent la distribution en taille des aérosols. Les principaux sont la *nucléation*, qui crée de nouvelles particules en augmentant significativement leur nombre et peu leur masse car les particules formées sont très petites ; la *condensation* et l'*absorption*, qui augmentent la masse des particules et conservent leur nombre ; la *coagulation*, qui diminue le nombre de particules, mais conserve la masse ; et le *dépôt* qui évacue les particules de l'atmosphère. Zhang et al. (1999) ont effectué une évaluation des différentes paramétrisations utilisées dans les modèles et ont conclu à l'existence de nombreuses incertitudes, concernant notamment le traitement de la nucléation. Ici, nous présentons les principaux algorithmes pour le traitement des processus de nucléation, de coagulation et de condensation.

2.3.2.2 Paramétrisation de la nucléation

Le processus de nucléation correspond à la formation de nouvelles particules d'aérosol par agrégation de molécules gazeuses condensables. Il se produit lorsque les pressions partielles des espèces susceptibles de se condenser deviennent supérieures aux pressions de vapeurs saturantes associées et peut conduire à une forte augmentation du nombre de particules ultrafines (diamètre entre 1 et 10 nm), l'augmentation de la masse restant faible. Bien que plusieurs études aient mis en évidence l'existence de ce processus pour des espèces organiques d'origine biotique au dessus des fôrets (Mäkelä et al. 1997; Kavouras et al. 1998), à ce jour, seules les paramétrisations de la nucléation de l'acide sulfurique existent (Pandis et al. 1994; Wexler et al. 1994; Fitzgerald et al. 1998).

Plusieurs approches peuvent être utilisées pour calculer le taux de production de nouvelles particules par nucléation dans les modèles (Pandis et al. 1994; Wexler et al. 1994; Fitzgerald et al. 1998; Harrington and Kreidenweis 1998; Kulmala et al. 1998). Bien qu'ils aboutissent à des résultats très différents (Zhang et al. 1999), ces algorithmes sont basés sur la même théorie de la nucléation homogène du système H₂SO₄-H₂O et sur les résultats expérimentaux de Jaecker-Voirol and Mirabel (1989). Ainsi, le taux de nucléation est déterminé en fonction de la concentration initiale de l'acide sulfurique, de la température et de l'humidité relative. Les différences obtenues résultent principalement du traitement numérique de la nucléation dans les modèles qui peut être simulée avant, après ou simultanément avec le processus de condensation.

Par ailleurs, les données expérimentales (Woo et al. 2001) montrent que le processus de nucléation dépend fortement des conditions météorologiques. Ainsi, un temps froid et humide (Wexler et al. 1994), associé à de fortes concentrations d'acide sulfurique favorise la nucléation. Une fois les molécules d'acide sulfurique formées, elles sont soit absorbées par les particules existantes, soit agglomérées dans de nouvelles particules. De façon générale, en milieu urbain pollué, la quantité de matière en suspension est suffisante pour favoriser l'absorption de l'acide sulfurique dans les particules, le processus de nucléation n'intervenant que ponctuellement et pouvant être négligé dans les modèles de qualité de l'air (Zhang et al. 1999).

2.3.2.3 Paramétrisation de la coagulation

Le processus de coagulation correspond à l'agglomération des particules suite à leur collision. Ce processus conserve donc la masse des particules, mais en diminue le nombre. Il affecte particulièrement le nombre de particules ultrafines. Le taux de coagulation $J_{i,j}$ (s^{-1}) entre deux particules de diamètre respectif D_i et D_j , s'écrit :

$$J_{ij} = K_{ij} N_i N_j \quad (2.19)$$

Avec K_{ij} ($cm^3 s^{-1}$) coefficient de coagulation entre les particules i et j , N_i et N_j (cm^{-3}) les concentrations en nombre de particules.

Les particules d'aérosols en suspension dans l'atmosphère peuvent entrer en collision par différents processus physico-chimiques, liés à leur mouvement brownien, au flux turbulent, à la sémentation de grosses particules par gravitation ou encore à leur structure (forces de Van der Waals, forces de Coulomb). Pour les petites particules, de diamètre inférieur à $1 \mu m$, on suppose la prédominance de la coagulation par mouvement brownien, appelée aussi « coagulation thermique », tandis que pour les plus grosses particules, le processus de sémentation est considéré comme le plus efficace, en particulier lorsqu'il concerne des particules ayant des diamètres très différents. Dans les modèles, le processus de coagulation est généralement bien simulé quelle que soit la distribution en taille considérée. Dans l'approche sectionnelle, l'équation de coagulation peut s'écrire (Gelbard 1979; Seinfeld and Pandis 1997) :

$$\frac{dN_l(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{L-1} K_{i,l-1} N_i(t) N_{l-1}(t) - \sum_{i=1}^L K_{i,l} N_i(t) N_l(t) \quad (2.20)$$

Elle décrit la formation de nouvelles particules dans la section l par coagulation de plus petites particules (le premier terme) et de particules de la même section (second terme). Les coefficients sectionnels $K_{i,l}$ tiennent compte de la fréquence de collision entre les particules et dépendent de leur diamètre et de la température.

2.3.2.4 Paramétrisation de la condensation et du transfert gaz/particules

Les processus de condensation, d'absorption ou d'adsorption désignent les mécanismes de fixation d'une espèce semi-volatile sur ou dans une particule d'aérosol. Ce transfert de masse des espèces condensables entre la phase gazeuse et la phase particulaire va modifier considérablement la composition chimique de l'aérosol et sa distribution en taille. Le traitement de ces processus se fait de façon analogue dans les modèles. Ainsi, pour déterminer l'évolution de la masse et de la composition de l'aérosol, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique entre les phases gaz/particules des espèces volatiles est couramment admise. Cette hypothèse est vérifiée pour les

particules de petite taille, pour lesquelles le temps nécessaire de mise à l'équilibre est suffisamment petit (Meng and Seinfeld 1996). Toutefois, l'équilibre ne peut pas toujours être considéré pour les grosses particules (à l'exception de l'eau liquide) et la cinétique du transfert doit être prise en compte.

Trois approches de modélisation, illustrées par la Figure 2.10 peuvent être envisagées pour traiter le transfert de masse entre les phases gaz et particules :

Approche dite « d'équilibre ». Cette méthode est basée sur l'hypothèse d'un équilibre instantané entre la phase gaz et l'ensemble des constituants de la phase particulaire. Toutes les particules sont à l'équilibre avec la même phase gazeuse :

$$G_l^{eq} = G^g, \quad l = 1, \dots, L \quad (2.21)$$

Avec G^g la concentration de l'espèce en phase gazeuse, G_l^{eq} sa concentration à l'équilibre à la surface de la particule.

Par conséquent, les particules appartenant aux différentes sections ont la même composition chimique. Pour les composés inorganiques, la composition à l'équilibre est calculée en utilisant un modèle thermodynamique (section 2.3.1.1), décrit précédemment, tandis que pour les composés organiques un calcul empirique est effectué (section 2.3.1.2). La matière transférée entre les phases est ensuite redistribuée sur l'ensemble des sections en fonction de la surface des particules dans chaque section. Cette approche simplifiée, peu coûteuse en temps de calcul, est limitée en présence de grosses particules chimiquement actives, telles que chlorures et carbonates, pour lesquelles l'hypothèse d'équilibre n'est pas vérifiée (Pilinis and Seinfeld 1987; Lurmann et al. 1997). Cette approche simplifiée est encore largement utilisée dans les modèles (ex. Models3-CMAQ, Binkowski and Shankar (1995)).

Approche dynamique. Cette approche permet de simuler explicitement le transfert de masse pour chaque section en résolvant l'équation de flux entre les phases gaz et aérosol, les deux phases n'étant pas obligatoirement à l'équilibre. Ainsi, le flux de masse F_l ($\mu\text{g m}^{-3}\text{s}^{-1}$) de l'espèce gazeuse se condensant sur la surface de la particule appartenant à la section l s'écrit :

$$F_l = \frac{1}{\tau} (G^g - G_l^{eq}) \quad (2.22)$$

où G^g ($\mu\text{g m}^{-3}$) est la concentration de l'espèce en phase gazeuse (loin de la particule), G_l^{eq} est sa concentration à l'équilibre à la surface de la particule dans la section l et τ le temps caractéristique du transfert. Le temps τ croît proportionnellement à la surface disponible pour le transfert de matière (surface de contact). Les concentrations à l'équilibre sont calculées comme précédemment à l'aide des modèles thermodynamiques. L'approche dynamique est la plus satisfaisante théoriquement pour représenter la partition des espèces semi-volatiles, mais elle est également la plus coûteuse en temps de calculs. Elle est utilisée dans de nombreux modèles (Meng et al. 1998; Bessagnet et al. 2004; Cousin et al. 2005).

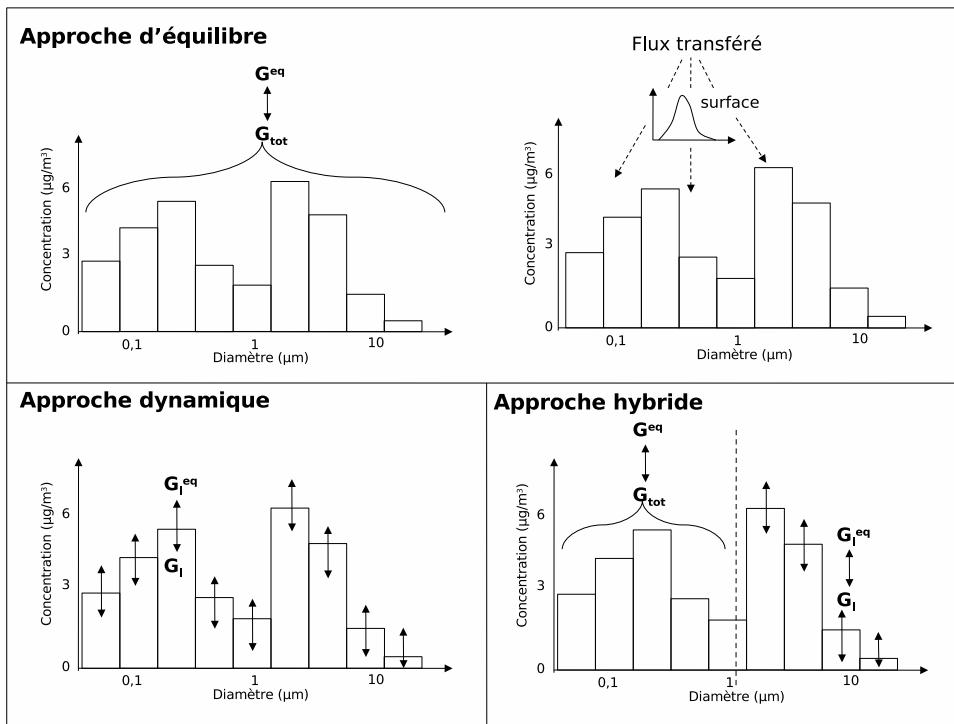


FIG. 2.10 – Représentation schématique des différentes approches utilisées pour la prise en compte du transfert gaz/particules dans les modèles de chimie-transport.

Approche hybride. Proposée par (Capaldo et al. 2000), elle permet de combiner les avantages des deux approches précédentes. Pour les grosses particules, le transfert de masse est traité explicitement en se basant sur l'approche dynamique, tandis que pour les petites particules l'équilibre gaz/particules est supposé instantané (approche d'équilibre). Cette approche fournit ainsi un bon compromis entre la précision des résultats et la vitesse de calcul. Elle est utilisée dans CMAQ-MADRID et permet d'avoir un nombre important de sections (Zhang et al. 2004). La difficulté majeure réside dans le choix de la section de coupure. En milieu urbain, des diamètres de coupure entre 1 et 2,15 µm ont été recommandés par Zhang et al. (2004).

D'autre part, le transfert intersectionnel de particules (entre les sections subjacentes : $l-1, l, l+1$) lié à leur croissance par condensation doit également être pris en compte. Parmi les techniques utilisées dans les modèles sectionnels, on note les méthodes semi-lagrangiennes qui permettent de calculer le flux de masse (nombre) transféré entre deux sections (Bott 1989) ; les méthodes lagrangiennes qui calculent le déplacement des bornes de la section lors du grossissement des particules qui la composent (Lurmann et al. 1997) ; et les méthodes du « centre mobile » dans lesquelles le diamètre représentatif de la section varie avec la croissance des particules (Jacobson 1997b). D'après Zhang et al. (1999), la technique du « centre mobile » est la plus précise car elle

ne produit quasiment pas de diffusion numérique.

Finalement, le choix de l'approche pour le calcul de l'équilibre dans les modèles représente un compromis entre les performances souhaitées et le temps de calcul. Zhang et al. (1999) ont montré que pour une configuration de modèle comprenant 8 sections, l'approche dynamique pouvait être jusqu'à 50 fois plus coûteuse en temps de calcul que les approches hybride et d'équilibre. De plus, en présence de chlorure et/ou de carbonate, le temps de calcul peut être multiplié par un facteur variant de 5 à 100 dans le cas de l'approche dynamique (les grosses particules atteignent l'équilibre plus lentement), alors qu'il ne varie quasiment pas dans les deux autres approches.

TAB. 2.3 – Les caractéristiques des principaux modèles utilisés pour la simulation des aérosols à l'échelle régionale.
Les configurations des modèles sont celles utilisées lors des projets EUROTRAC 2 et CITY-DELTA.¹NWP : modèle météorologique de l'Institut Norvégien de Météorologie ; ²MADE : module d'aérosol développé par Ackermann et al. (1998).

Modèles	Résolution	Météo.	Distribution	Thermodyn.	Schéma SOA	Espèces
CHIMERE France	5km	off-line	6 sections	ISORROPIA (tabulé)	simplifié	SO ₄ ,NO ₃ ,NH ₄ ,
	50km	MM5	10nm-40μm			SOA,PPM,
	8 :0-5,5km	CEPMMT				Dust,(NaCl)
CMAQ-MADRID USA	5km	off-line	8 sections	ISORROPIA	SORGAM	SO ₄ ,NO ₃ ,NH ₄
	15 niv.	MM5				SOA,OC,BC,NaCl
UNI-AERO, EMEP Norvège	50km	off-line NWP ¹	3 modes	ESQAM	(Schell et al. 2001)	SO ₄ ,NO ₃ ,NH ₄ ,
EURAD (MADE ²) Allemagne	30km 15 niv.	off-line MM5	3 modes			SOA,OC,BC,NaCl
LOTOS Pays-Bas	5-10km	off-line	2 modes	ISORROPIA	SORGAM	SO ₄ ,NO ₃ ,NH ₄
	30km	NWP ¹	PM _{2,5}			SOA
	3 :0-3,5km		PM _{2,5-10}			
Méso-NH Chimie (ORISAM),France	3km 40 :0-2,5km	on-line Méso-NH	8 sections	ISORROPIA	simplifié	SO ₄ ,NO ₃ ,NH ₄
Models3/CMAQ USA	5km 15 niv.	off-line MM5	3 modes			SOA,OC,BC,NaCl BC,SOA
REM3-CALGRID Allemagne	2km	off-line	2 modes	ISORROPIA	pas de SOA	SO ₄ ,NO ₃ ,NH ₄ ,
	30km 4 :0-2,5km	Diagnostique	PM _{2,5} PM _{2,5-10}			OC,BC, NaCl
	3km,9km 35 niv.	on-line WRF	2 modes			
WRF-Chem (MADE ²),USA				MARS	SORGAM	

2.3.3 Performances des modèles actuels et principales sources d'incertitude

L'évaluation des performances des modèles d'aérosols constitue une étape essentielle avant leur utilisation. Elle est d'autant plus difficile que la modélisation des particules comporte de nombreuses incertitudes liées à leur prise en compte dans les modèles (paramétrisation des pro-

cessus), mais également aux données d'entrée (émissions, données météorologiques, conditions aux limites) et aux observations utilisées pour leur validation (erreurs instrumentales, représentativité de la mesure). Plusieurs études récentes ont cherché à intercomparer les performances des modèles actuels à simuler les concentrations et la composition des aérosols sur de longues périodes à l'échelle européenne, mais elles restent plus rares à l'échelle urbaine.

L'étude menée par Seigneur (2001) sur la ville de Los Angeles lors d'un épisode de pollution de l'été 1987 a montré la capacité de cinq modèles américains (UAM-AERO, GATOR, CIT, UAM-AIM, SAQM-AERO) à simuler correctement les concentrations moyennes journalières des composés inorganiques (nitrate, sulfate, ammonium) avec un biais de $\pm 50\%$ et des erreurs normalisées comprises entre 15 et 70%. De meilleurs résultats ont été obtenus pour la concentration totale des PM_{2,5} (erreur de 30-50%), soulignant la possibilité de compensations d'erreurs entre les différents constituants des aérosols.

En Europe, la première étude d'intercomparaison a été conduite par Hass et al. (2003) dans le cadre du projet GLOREAM/EUROTRAC 2 afin d'évaluer les performances statistiques à l'échelle régionale de six modèles européens de complexité différente : DEM, EURAD (Hass et al. 1993), EUROS, LOTOS (Builtjes 1992), MATCH, REM3-CALGRID (Stern and Yamartino 2001). Les simulations de la concentration des principaux composés inorganiques de l'aérosol ont été comparées avec les observations au sol des stations du réseau EMEP au cours de l'été 1995. La grande variabilité des résultats de comparaison (biais compris entre -20 et +50% pour les sulfates, -30 et +110% pour les nitrates, et -45 et +90% pour l'ammonium) souligne la complexité de la modélisation de la fraction inorganique de l'aérosol et le nombre important d'incertitudes liées à la formation de ces composés. Les coefficients de corrélations varient entre 0,3 et 0,7 pour les différents composés et indiquent que les modèles reproduisent difficilement la variabilité temporelle des observations. L'étude a été reconduite pour les années 1997, 1999 et 2001 (Van Loon 2004) en prenant en compte de nouvelles stations de mesure et deux nouveaux modèles, CHIMERE (Bessagnet et al. 2004) et EMEP. Des résultats similaires ont été obtenus pour les composés inorganiques. De plus, une sous-estimation générale de la masse totale de PM₁₀ variant de 30 à 50% a été constatée, suggérant la non prise en compte dans les modèles de certains processus de formation des particules.

Plus récemment, une intercomparaison (CITY-DELTA) portant sur les principaux modèles européens a été menée à l'échelle urbaine dans le cadre du projet européen CAFE (Clean Air For Europe), initié en 2002 par JRC-IES (Joint Research Center, Institute for Environment and Sustainability). Les capacités des modèles à simuler les concentrations des aérosols ont été évaluées sur plusieurs grandes agglomérations européennes ayant une topographie et une météorologie différentes, telles que Paris, Berlin, Milan et Prague. Bien que l'objectif de l'exercice était d'étudier l'impact de la politique européenne de réduction des émissions sur la qualité de l'air des grandes villes européennes, un intérêt particulier a été porté sur la modélisation des aérosols (PM₁₀). Les résultats de l'étude, présentés dans le Tableau 2.4 pour l'été 2000 ont confirmé la tendance des modèles à sous-estimer la masse totale des PM₁₀. Finalement, ces intercomparaisons montrent que plusieurs paramétrisations peuvent être utilisées pour représenter les aérosols et les processus associés, et les plus complexes ne mènent pas forcément aux meilleurs résultats.

TAB. 2.4 – Intercomparaison des modèles pour les concentrations des PM₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$) en Europe dans le cadre de l'exercice CITY-DELTA en été 2000 (<http://rea.ei.jrc.it/netshare/thunis/citydelta>). Les résultats tiennent compte à la fois des simulations à 5 km et à 50 km de résolution.

Ville	Biais		RMS erreur		Corrélation	
	min/max	(ens.)	min/max	(ens.)	min/max	(ens.)
<i>Paris</i>						
Station urbaine	-2/-24	(-13)	15/25	(17)	0,3/0,7	(0,65)
Station péri-urbaine	-4/-20	(-10)	10/23	(14)	0,4/0,7	(0,65)
<i>Berlin</i>						
Station urbaine	-5/-20	(-12)	13/23	(16)	0,5/0,8	(0,75)
Station rurale	-4/-12	(-7)	10/15	(11)	0,5/0,8	(0,70)
<i>Milan</i>						
Station urbaine	-11/-19	(-15)	18/21	(20)	0,3/0,6	(0,5)
<i>Prague</i>						
Station urbaine	-15/-20	(-18)	19/26	(22)	0,3/0,4	(0,4)
Station rurale	-4/-7	(-5)	7/9	(7)	0,4/0,7	(0,7)

Compte tenu de ces résultats d'intercomparaison, des progrès importants restent à réaliser dans la représentation des aérosols dans les modèles. Les principales sources d'incertitudes intervenant dans la modélisation des aérosols résident d'une part dans les hypothèses de modélisation et la connaissance limitée de certains processus, et d'autre part dans les données d'émissions et de météorologie utilisées en entrée des modèles (Seigneur and Cohen-Solal 2002). D'après de récentes publications (Pun et al. 2003; Seinfeld and Pankow 1997), de fortes incertitudes existent dans le traitement de la composante organique dans les modèles, et l'amélioration des mécanismes chimiques constitue une priorité afin de mieux représenter la formation des aérosols organiques secondaires. Le couplage des modèles thermodynamiques des composés inorganiques avec ceux des composés organiques doit aussi être envisagé afin de prendre en compte les interactions entre ces différents composés de l'aérosol (Clegg et al. 2003).

Bien que la composante inorganique des aérosols soit correctement représentée dans la plupart des modèles, il est nécessaire d'inclure la chimie aqueuse des sulfates, ainsi que la chimie hétérogène de l'acide nitrique et des nitrates (Jacob 2000; Schaap et al. 2004). De plus, la non prise en compte de certains composés minéraux tels que les sels marins et les poussières minérales dans la plupart des modèles, contribue également à la sous-estimation de la masse totale des PM₁₀, notamment près des zones côtières et dans le sud de l'Europe.

Selon Hass et al. (2003), cette sous-estimation de la masse de particules peut être également due à une mauvaise paramétrisation du mélange vertical des aérosols ou aux sources manquantes dans les inventaires d'émission. En effet, de fortes incertitudes existent sur les émissions de particules. Elles ont été estimées pour l'inventaire régional du TNO (2001) à 20% pour les TSP, 5% pour les PM₁₀ et 8% pour les PM_{2,5} et peuvent atteindre des valeurs bien plus élevées au niveau local, par exemple 30 à 50% pour les PM_{2,5}. Le transport vertical des aérosols est un paramètre

important car il conditionne leur dispersion dans la couche limite. Cependant, la répartition verticale des aérosols et leur mélange vertical dans la basse troposphère sont rarement évalués en raison du faible nombre de mesures verticales d'aérosols. Par ailleurs, la représentation dans les modèles des principaux puits des aérosols, tels que les dépôts sec et humide, doit être améliorée. En effet, ces processus de dépôt sont des paramètres clés contrôlant notamment le transport et la durée de vie des particules dans l'atmosphère. Cependant, les paramétrisations actuelles comportent encore de nombreuses incertitudes liées à la fois à la détermination expérimentale des vitesses de dépôt pour les différentes tailles de particules et à une mauvaise prise en compte des interactions des particules avec les nuages et les précipitations.

Enfin, les mesures de PM comportent aussi des incertitudes, liées notamment à la perte de masse due à l'évaporation des composés volatils lors du chauffage des filtres. Van Loon et al. (2003) ont montré que la masse totale des PM_{10} mesurée par les instruments équipant les stations de mesure de qualité de l'air TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) est généralement sous-estimée de 20 à 50% selon la saison et le site considérés.

Compte tenu du nombre important d'incertitudes, le développement des modèles d'aérosols doit être mené conjointement avec leur validation et des tests de sensibilité à ces paramètres doivent être effectués afin de quantifier les incertitudes.

2.4 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit les principales propriétés des aérosols troposphériques, ainsi que les différentes approches de modélisation permettant leur prise en compte dans les modèles de chimie-transport. Nous avons vu que les particules d'aérosols en suspension dans l'atmosphère sont une entité polyphasique complexe, résultant d'un grand nombre de sources d'émissions et de processus atmosphériques. Chaque élément de ce mélange hétérogène est caractérisé par un état, une composition chimique, une granulométrie et une dynamique d'évolution dans l'atmosphère. Cette diversité de composition et de taille leur confère des propriétés microphysiques et optiques très différentes, rendant difficile leur mesure et leur prise en compte dans les modèles.

Contrairement à la chimie gazeuse, la modélisation des aérosols n'est encore qu'à ses débuts et des progrès importants doivent être réalisés quant à la compréhension et à la paramétrisation des processus gouvernant l'évolution des aérosols. De nombreux modèles incluant des paramétrisations de complexité différente ont été développés aux échelles continentale et régionale afin de permettre la surveillance et l'étude des particules intervenant dans la qualité de l'air. Ils comportent néanmoins de nombreuses incertitudes et doivent être continuellement améliorés et validés à l'aide des mesures. Les études d'intercomparaison des modèles menées dans le cadre de projets européens, tels que EUROTAC ou CITY-DELTA, ont révélé une sous-estimation importante de la masse des PM_{10} , principalement due aux incertitudes dans les données d'émissions qui n'incluent pas les poussières minérales, mais également à la prise en compte des composés secondaires organiques dont les processus de formation sont mal connus. Ces études montrent le rôle essentiel

de la validation dans l'amélioration des outils de modélisation et dans la compréhension de leurs limites.

Dans la suite de cette thèse nous chercherons donc à identifier et à quantifier les incertitudes intervenant dans la prise en compte des aérosols dans le modèle CHIMERE avec l'objectif d'améliorer les paramétrisations des processus ainsi que les données d'entrée, en s'appuyant sur les mesures de divers instruments.

Chapitre 3

Modélisation des aérosols de pollution avec le modèle CHIMERE

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement et de la validation du module d'aérosols (Bessagnet et al. 2004) ajouté récemment dans le modèle de chimie-transport CHIMERE. Initialement, ce modèle fut développé à l'Institut Pierre-Simon Laplace, puis en collaboration avec le Laboratoire d'Aérologie (LA) et l'Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS). Il est aujourd'hui utilisé de façon opérationnelle pour la prévision des principaux polluants gazeux (ozone, oxydes d'azote) et particulaires (PM_{10} , $PM_{2,5}$) au niveau national dans le cadre de la plateforme PREV'AIR (<http://www.prevair.org/fr>) et au niveau régional au sein de plusieurs associations de qualité de l'air.

Dans ce chapitre, nous proposons une description détaillée de la version aérosol du modèle CHIMERE utilisée dans cette étude. Il s'agit de la version 200501, correspondant à la version opérationnelle et disponible sur le site Internet <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>. Après une description générale du modèle et de ses différentes paramétrisations utilisées pour la chimie et le transport, nous nous intéresserons plus particulièrement à la prise en compte des aérosols et des processus microphysiques associés. Nous nous focaliserons ensuite sur les améliorations apportées au cours de la thèse. Elles concernent principalement l'intégration du nouveau cadastre d'émission des particules en Ile-de-France, le couplage avec le modèle thermodynamique ISORROPIA, la prise en compte de la chimie hétérogène des nitrates, ainsi que la restitution des paramètres optiques à partir des sorties modèles. Un historique répertoriant les principaux changements intervenus entre les versions successives du modèle CHIMERE-Aérosol utilisées au cours de la thèse est également présenté. Enfin, une description détaillée du nouvel inventaire d'émissions des particules en Ile-de-France est proposée, accompagnée d'une première évaluation du cadastre à l'aide des observations et par comparaison avec l'inventaire européen.

3.1 Présentation générale du modèle CHIMERE

3.1.1 Le principe de modélisation

CHIMERE est un modèle tridimensionnel de chimie-transport s'appuyant sur un schéma d'advection eulérien. Il permet de calculer l'évolution spatio-temporelle des concentrations d'un grand nombre d'espèces gazeuses et particulières en chaque point de grille. L'équation dynamique décrivant l'évolution de l'espèce k de concentration Q_k à l'instant t est donnée par la relation :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial Q_k(x, t)}{\partial t} = & - \operatorname{div}[u(x, t) Q_k(x, t)] && \text{advection} \\
 & + \operatorname{div}[K(x, t) \nabla Q_k(x, t)] && \text{diffusion turbulente} \\
 & + V_d(x, t) \nabla Q_k(x, t) && \text{dépôt} \\
 & + \chi_k(T, L, I, x, t) && \text{production/destruction chimique} \\
 & + E_k(x, t) && \text{émissions} \\
 & + [\partial Q_k(x, t) / \partial t]_{\text{aérosols}} && \text{dynamique des aérosols}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Où x est le vecteur définissant la position sur la grille considérée, u est le vecteur vitesse du vent, K le tenseur de diffusivité turbulente, T le champ de température, L le contenu en eau liquide, I le taux de photolyse. Les différents termes de production et de perte présents dans cette équation sont liés au transport, aux réactions chimiques, aux émissions, au dépôt et à la dynamique des aérosols (Figure 3.1). Ils sont présentés dans la suite de ce chapitre.

Le modèle a été développé pour être utilisé aussi bien pour la prévision opérationnelle que pour l'analyse de cas, ce qui impose deux contraintes : la rapidité du temps de calcul numérique et l'accèsibilité des données d'entrée. Le choix d'un calcul « off-line » des variables météorologiques permet de satisfaire à ces exigences. Ainsi, le modèle prend en entrée les données météorologiques issues des modèles numériques de prévision du temps, et calcule à partir d'un jeu d'émissions de polluants le transport, la chimie et les dépôts sec et humide de ces polluants. Seuls quelques calculs diagnostiques météorologiques sont effectués (variables pertinentes pour le dépôt et l'atténuation du rayonnement par les nuages), à partir des variables météorologiques d'entrée, ce qui entraîne un faible coût numérique. L'inconvénient majeur de cette approche est qu'elle ne permet pas de prendre en compte la rétroaction des polluants sur les paramètres météorologiques, ce qui peut se révéler important dans le cas des aérosols qui ont un impact sur les taux de photolyse et sur la stabilité de la couche limite.

Le temps de calcul approximatif sur un PC (sous LINUX) pour une simulation d'une journée (24h) sur l'Europe dans la configuration standard du modèle décrite ici, est de l'ordre de 5 minutes lorsque seule la chimie gazeuse est considérée, et passe à 30 minutes lorsque les aérosols sont pris en compte, ce qui permet de simuler rapidement des années entières à l'aide d'une configuration de « clusters » de PC. La différence de temps de calcul entre les versions gaz et aérosol du modèle

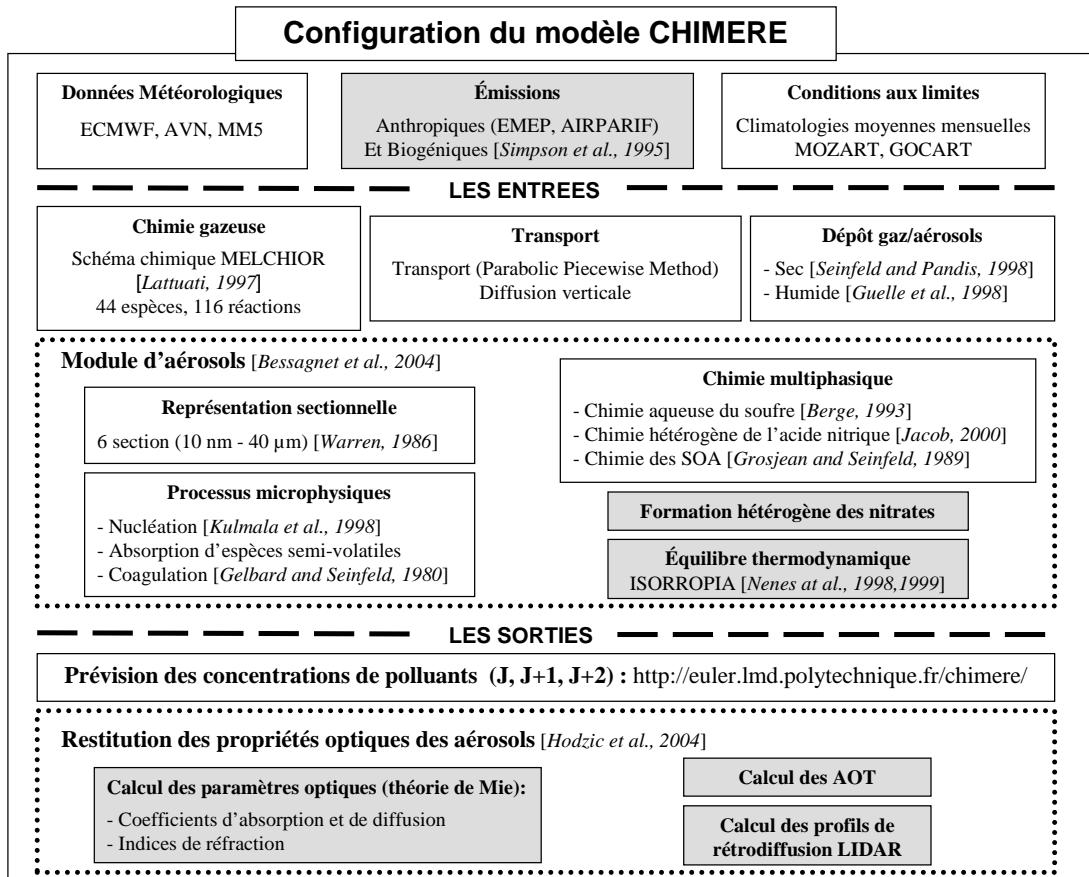


FIG. 3.1 – L'architecture du modèle CHIMERE. Les développements réalisés au cours de la thèse concernent les parties grisées.

s'explique par un nombre plus important d'espèces, mais surtout par le coût numérique élevé du traitement des processus d'absorption et de coagulation des aérosols.

3.1.2 La géométrie du modèle

CHIMERE est un modèle multi-échelle fonctionnant au niveau continental et régional selon le principe des domaines d'aire limité emboîtés. L'utilisation de « one-way nesting » rend possible une résolution accrue du calcul sur une région urbaine. Ainsi, plusieurs domaines régionaux sont utilisés actuellement (centrés sur les villes de Paris, Marseille, Berlin, Londres, Milan, etc.), forcés aux limites par la version continentale du modèle.

3.1.2.1 CHIMERE continental

La géométrie du modèle continental est un maillage régulier de 0,5 degré de résolution horizontale. Comme représenté sur la Figure 3.2, le domaine couvre l'Europe de l'Ouest (de 10°W à 22°E et de 35°N à 57°N) et comporte 67x46 mailles. La résolution choisie correspond aux données d'émissions et est proche de la résolution effective des modèles de prévisions météorologiques utilisés.

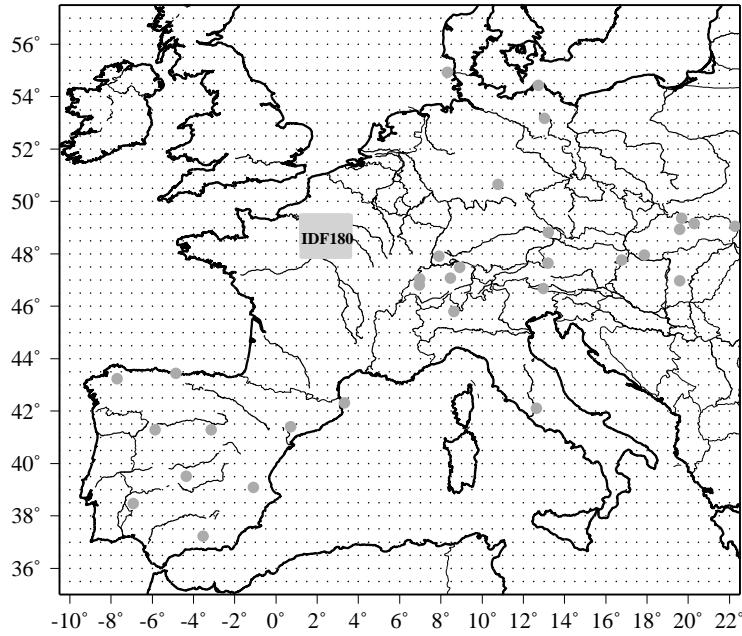


FIG. 3.2 – Domaine de simulation du modèle CHIMERE continental avec sa grille horizontale. Les stations de mesure de particules du réseau EMEP utilisées lors de la validation du modèle sont également représentées.

Verticalement, le modèle comprend 8 niveaux inégalement répartis du sol jusqu'à 500 hPa, et couvrant l'ensemble de la couche limite et de la basse troposphère (Tableau 3.1). Le premier niveau a une hauteur de 50 mètres, et l'épaisseur des autres augmente avec l'altitude. Les niveaux sont calculés en coordonnées hybrides sigma-pression.

3.1.2.2 CHIMERE régional en Ile-de-France

Pour l'étude des polluants en Ile-de-France, une version régionale du modèle CHIMERE est utilisée. Sa formulation physique est identique à celle du modèle continental. Les seuls changements concernent le pas de temps d'intégration numérique (divisé par 4), la géométrie et les données d'entrée, ainsi que l'ajout d'une couche d'émission supplémentaire. Dans le cadre de notre étude un nouveau domaine, plus large, a été défini sur la région Ile-de-France correspondant au nouveau cadastre d'émissions d'AIRPARIF (Figure 3.3). Centré sur Paris, ce domaine a une

TAB. 3.1 – La hauteur approximative des 8 niveaux verticaux du modèle CHIMERE.

Niveau	Hauteur (m)	Niveau	Hauteur (m)
1	50	5	840
2	115	6	1530
3	240	7	2800
4	460	8	5500

extension spatiale de 180x180 km² et une résolution horizontale de 6 km. La résolution verticale est de 8 niveaux comme pour la version continentale, avec en plus une « couche d'émission » ayant pour but d'empêcher une dispersion trop rapide des émissions. Dans le cas particulier de la simulation des profils lidar à partir des sorties modèles (Chapitre 6), la résolution verticale du modèle a été augmentée à 20 niveaux.

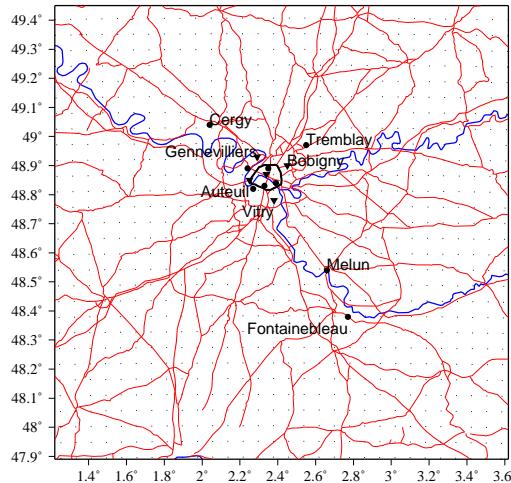


FIG. 3.3 – Domaine de simulation du modèle CHIMERE en Ile-de-France. La ville de Paris est au centre du domaine. L'emplacement des stations de mesure des PM du réseau AIRPARIF utilisées dans cette étude est indiqué.

Quant aux données météorologiques d'entrée, elles sont issues des modèles de méso-échelle ou tout simplement interpolées à partir des données continentales sur la grille du modèle régional (voir section 3.1.3). De même, les données d'émissions proviennent de l'inventaire régional d'émissions. Sur les zones non couvertes ou en l'absence de ce dernier, elles sont interpolées à partir des émissions continentales (section 3.1.6). Enfin, pour les conditions aux limites, la version régionale utilise les valeurs simulées par la version continentale interpolées aux bornes du domaine.

3.1.3 Données météorologiques d'entrée

Le modèle CHIMERE requiert en entrée des données de plusieurs variables météorologiques telles que la pression de surface, le vent horizontal, la température, l'humidité spécifique, le contenu en eau liquide et les précipitations. Ces données peuvent provenir de différents modèles numériques de prévision du temps. Généralement, elles sont issues du modèle du CEPMMT (Centre Européen de Prévisions Météorologiques à Moyen Terme), avec une résolution de 0,5 degré ou encore du modèle à méso-échelle MM5 (Dudhia 1993).

Au cours de la thèse, nous avons utilisé les données du modèle MM5, mieux adaptées à des applications à l'échelle régionale en raison de leur meilleure résolution spatiale. Ainsi, les simulations météorologiques sont effectuées selon le principe d'interaction bidirectionnelle (« two-way nesting ») sur deux grilles emboîtées, de respectivement 15 et 5 kilomètres de résolution. Les données sont ensuite interpolées linéairement sur la grille du modèle CHIMERE. Les simulations continentales sont forcées par les champs météorologiques de MM5, avec une résolution de 36 kilomètres.

3.1.4 Le transport

3.1.4.1 Le transport horizontal

Le transport horizontal est traité au moyen du schéma numérique d'ordre 3 « PPM » (Parabolic Piecewise Method) développé par Colella and Woodward (1984), qui a l'avantage de conserver la masse et d'être très peu diffusif. Toutefois, il est assez coûteux en temps de calcul. Pour cette raison, seules les espèces lentes sont transportées avec ce schéma, les autres étant transportées avec le schéma classique « amont » d'ordre 1. Dans le cas des aérosols, ce schéma est utilisé pour transporter ses différents composés.

3.1.4.2 Le transport vertical et la diffusion

Le transport vertical est calculé afin de compenser la convergence ou la divergence des flux de masse horizontaux. Ainsi, lorsque dans la couche de surface le bilan de masse est positif (plus de matière entrante que sortante), un vent vertical ascendant est créé entre la couche de surface et la couche suivante. Ce nouveau transport vertical est intégré au bilan de masse de la couche suivante et le processus est répété jusqu'au sommet du modèle, où les polluants sont définitivement évacués ou bien importés depuis la troposphère libre. Cette méthode présente l'avantage évident de conserver la masse et de créer un transport vertical cohérent avec le transport horizontal.

Le transport vertical s'effectue également avec la turbulence dans la couche limite. Le calcul de la diffusivité turbulente verticale K est basé sur la paramétrisation de Troen and Mahrt (1986). Cette approche permet de calculer un profil de diffusivité $K(z)$ dans chaque colonne du modèle, à partir d'un facteur d'échelle w_s et de la hauteur de mélange h :

$$K(z) = k w_s z (1 - z/h)^2 \quad (3.2)$$

La hauteur de la couche limite h peut être soit directement fournie par le modèle météorologique (dans le cas de l'utilisation de MM5) ou soit recalculée dans CHIMERE. Dans ce dernier cas, elle est déterminée comme étant la hauteur maximale entre la hauteur obtenue par la paramétrisation de Troen and Mahrt (1986) basée sur le nombre de Richardson (valeur seuil $Ri = 0.5$) et celle calculée dans le cas convectif (Cheinet 2002). Sur les zones urbaines, une hauteur minimale de la couche limite peut être fixée afin de prendre en compte les flux de chaleur anthropiques liés au chauffage urbain. Ce point particulier est discuté dans la section 4.3. Il est à noter également que la diffusion horizontale est négligée.

3.1.5 Le mécanisme chimique

Le schéma chimique utilisé dans le modèle CHIMERE au cours de cette thèse est le mécanisme chimique MELCHIOR (Modèle d'Etude Lagrangienne de la CHImie de l'Ozone à l'échelle Régionale), développé au Service d'Aéronomie (Lattuati 1997; Hov et al. 1985). MELCHIOR gère le rapport entre émissions d'oxydes d'azote, composés organiques volatils (COV) et pollution photo-oxydante à l'échelle régionale. Il est applicable à la fois à une atmosphère très polluée en précurseurs d'ozone (NO_X et COV) près des sources d'émissions et à une atmosphère relativement propre. La chimie des hydrocarbures est similaire à celle utilisée dans le mécanisme en phase gazeuse du modèle EMEP (Simpson 1992). Les constantes de vitesses ont été actualisées selon Atkinson et al. (1997) et De Moore et al. (1994). Dans sa version réduite, il contient un total de 44 espèces gazeuses et 116 réactions en phase gazeuse. La réduction est basée sur le concept d'*opérateurs chimiques* (Carter 1990). Des réactions supplémentaires (en phases gazeuse, aqueuse et hétérogène) ont été introduites dans ce mécanisme pour décrire la chimie des aérosols. Elles sont présentées dans le paragraphe 3.2.3.

3.1.6 La prise en compte des émissions

Le modèle CHIMERE nécessite en entrée les émissions de 22 espèces représentatives des principaux composés gazeux et aérosols requis par son mécanisme chimique MELCHIOR.

3.1.6.1 Émissions anthropiques

Les émissions anthropiques portent sur les différents composés : $\text{PM}_{2,5}$, $\text{PM}_{10-2,5}$, $\text{PM}_{>10}$, NO_x , CO, SO_2 , NH_3 et COVNM (incluant Ethane, n-Butane, Ethène, Propène, Isoprène, o-Xylène, Formaldéhyde, Acétaldéhyde, Méthyle-Ethyle-Cétone). Pour les simulations à l'échelle européenne, les émissions anthropiques des principaux constituants gazeux proviennent de la base de données EMEP (Mylona 1999), disponible pour la période 1999-2001 (<http://www.emep.int>). Les émissions des particules primaires sont issues quant à elles de l'inventaire européen du TNO (Netherlands Organization for Applied Scientific Research, <http://www.air.sk/tno/cepmeip>). Toutes ces données sont spatialement interpolées sur la grille du modèle.

Concernant les émissions régionales en Ile-de-France, seul l'inventaire des espèces gazeuses était initialement disponible. Réalisé par AIRPARIF pour l'année 1998 sur un domaine d'environ

150x150 km² et avec une résolution spatiale de 3x3 km², il souffrait de l'hétérogénéité des années de référence pour les différentes sources de données et surtout de l'absence des émissions de particules primaires.

Ainsi, pour les besoins de la modélisation des aérosols, le cadastre de particules disponible à l'échelle européenne a dû être adapté dans un premier temps à la résolution de notre domaine d'étude (Hodzic et al. 2004), car l'utilisation des émissions avec une résolution de 50 km est inappropriée pour l'étude de la pollution urbaine. Pour ce faire, les émissions de particules d'aérosols en Ile-de-France ont été déduites des rapports annuels de PM/NO_x, calculés à l'échelle européenne pour chaque secteur SNAP (Selected Nomenclature for sources of Air Pollution, EMEP/CORINAIR 1997) à partir des inventaires de TNO et d'EMEP, puis, appliqués aux émissions locales de NO_x de l'inventaire d'AIRPARIF. L'utilisation des NO_x plutôt qu'une autre espèce gazeuse pour la spatialisation des émissions des PM au niveau régional, est justifiée par le fait que la majeure partie des aérosols en zone urbaine est constituée de petites particules provenant essentiellement de la combustion automobile.

Depuis janvier 2004, nous disposons d'un nouvel inventaire d'émission réalisé par AIRPARIF pour l'année de référence 2000. Ce dernier a permis de réactualiser les bases de données d'émission pour les espèces gazeuses et d'inclure les émissions des particules primaires. L'inventaire s'accompagne également d'une différenciation des particules en fonction de leur granulométrie. Ainsi nous disposons des émissions des TSP (Total Suspended Particulates), des PM₁₀ (diamètre < 10 µm) et des PM_{2,5} (diamètre < 2,5 µm). Toutefois, la spéciation chimique des aérosols n'est pas fournie. Les caractéristiques de ce nouveau cadastre d'émission, ainsi que l'adaptation des données brutes d'émissions au format modèle sont décrites dans la section 3.4

3.1.6.2 Émissions de COV biogéniques

Ce terme désigne les émissions des COV par la végétation, principalement par les couverts forestiers. Les principaux COV émis sont l'isoprène et le terpène (α -pinène). Dans le modèle, les émissions biogéniques sont paramétrisées par des flux du type $F_i = \epsilon_i D \gamma_i$ (Günther 1997) dépendant du potentiel de l'espèce ϵ_i et de la densité foliaire D (Simpson 1999). Le facteur γ_i tient compte de la dépendance des émissions en température et en insolition. La distribution spatiale et la classification des types d'arbres sont déterminées selon la méthodologie proposée par Simpson (1999).

Les émissions anthropiques de NO par les sols liées à l'épandage des engrains sont également prises en compte. Elles sont cependant traitées selon le principe des émissions biogéniques car elles dépendent fortement de la température (Stohl et al. 1996).

3.1.6.3 Émissions de particules par les mécanismes d'érosion et de resuspension

Dans cette version du modèle, d'autres processus d'émissions de particules peuvent également être pris en compte, comme les émissions de poussières minérales par érosion locale des sols ou

encore le soulèvement de particules déposées sous l'action du vent et de la turbulence. Une paramétrisation simplifiée de ces processus a été introduite récemment dans le modèle CHIMERE par Vautard et al. (2005). Ces flux d'émission sont directement dépendants des conditions météorologiques et sont calculés en fonction de la vitesse du vent et des paramètres du sol. Ainsi, le flux des particules ($g m^{-2}s^{-1}$) émises par érosion est donné par la relation (White 1979) :

$$F = \alpha C u_{*s} (u_{*s}^2 - u_{*t}^2) \quad (3.3)$$

Où u_{*s} est la vitesse de friction dépendante de la rugosité de surface et de la vitesse du vent, u_{*t} est la vitesse seuil d'érosion dépendante de l'humidité du sol, α est le coefficient de « sandblasting » et C est le coefficient de surface. Notons également que 50% de la masse émise par érosion est affectée aux $PM_{>10}$, 45% aux $PM_{2,5-10}$ et 5% aux $PM_{2,5}$ (Vautard et al. 2005).

Le flux de particules produites par le processus de resuspension est donnée par la relation (Vautard et al. 2005) :

$$F = P f(w) u_*^{1,43} \quad (3.4)$$

Avec $f(w)$ une fonction du contenu en eau du sol et P une constante ajustée afin de compenser la masse manquante des PM_{10} . Notons que 1/3 de la masse émise par resuspension est attribuée aux $PM_{2,5-10}$ et 2/3 aux $PM_{2,5}$. Cette paramétrisation simplifiée du processus de resuspension est très incertaine.

3.1.6.4 Émissions de sel marin

La version du modèle incluant les sels marins nécessite la connaissance de leurs émissions. La production de l'aérosol marin est calculée à partir de la vitesse du vent de surface selon la formulation de Monahan (1986). Ainsi, le flux de particules émises ($m^{-2}s^{-1}\mu m^{-1}$) est donné par :

$$\frac{dF_n}{dr} = 1,373 U^{3,41} r^{-3} (1 + 0,057 r^{1,05}) \cdot 10^{1,19 \exp -B^2} \quad (3.5)$$

Avec U la vitesse du vent à 10 mètres (ms^{-1}), $B = [0,38 - \log(r)]/0,65$ et r le rayon de la particule à 80% d'humidité relative. Cette relation est basée sur des données expérimentales et est vérifiée pour des particules inférieures à 10 μm de diamètre et un vent inférieur à 15 ms^{-1} (Hoppel et al. 2002).

3.1.7 Les conditions aux limites et initiales

La prise en compte des concentrations de polluants gazeux et particulaires importés dans le domaine d'intérêt s'effectue à l'aide des conditions aux limites fournies par des modèles globaux. Le critère de rapidité de temps de calcul ne permet pas actuellement d'utiliser le modèle CHIMERE en mode couplé avec un modèle global. Les conditions aux limites pour le domaine continental

du modèle CHIMERE sont alors issues de la climatologie mensuelle du modèle global de chimie-transport MOZART (Horowitz et al. 2003) ou LMDZ/INCA (Hauglustaine et al. 2004) pour les espèces gazeuses, tandis que les données de climatologie mensuelle du modèle GOCART (Ginoux et al. 2001) sont utilisées pour certaines espèces aérosols telles que les poussières désertiques, les sulfates, le carbone organique et le carbone élémentaire (Vautard et al. 2005). Notons toutefois que l'utilisation de données moyennes mensuelles reste très limitée dans le cas des espèces à courte durée de vie comme les aérosols dont les concentrations peuvent varier de plusieurs ordres de grandeurs d'un jour à l'autre (notamment pour les poussières minérales dans le cas d'un épisode saharien). Les concentrations calculées lors de la simulation continentale sont ensuite utilisées pour forcer aux limites les domaines régionaux imbriqués, avec un pas de temps horaire. Les simulations aux échelles continentale et régionale sont effectuées avec une initialisation préalable (« spin-up ») de 5 jours, permettant au modèle de se mettre à l'équilibre à partir des conditions aux limites.

3.2 Prise en compte des aérosols

Le module d'aérosols a été introduit dans le modèle CHIMERE (Bessagnet et al. 2004) afin de décrire l'évolution spatio-temporelle des concentrations des aérosols résultant des processus d'émission, de transport, de chimie et de microphysique des particules, comme illustré sur la Figure 3.1. Les aérosols sont caractérisés par leur distribution en taille et leur composition chimique.

3.2.1 Composition chimique et distribution des aérosols

Pour représenter la population des aérosols, l'approche sectionnelle a été considérée dans le modèle (Gelbard and Seinfeld 1980). Elle permet de faire l'approximation d'une distribution continue en taille par un nombre fini de sections selon la méthode décrite par Warren (1986). Les particules appartenant à une même section l ont la même composition chimique et sont caractérisées par leur diamètre moyen d_l . Ainsi, la distribution massique $q(x)$ d'une population d'aérosols de concentration totale Q ($\mu\text{g m}^{-3}$) peut être définie par :

$$q(x) = \frac{dQ}{dx} \quad (3.6)$$

où x représente le logarithme de la masse d'une particule ($x = \ln(m)$).

La distribution massique $q(x)$ étant supposée constante dans une même section l (entre x_l et x_{l+1}), la concentration massique totale Q_l dans cette section est la somme des concentrations respectives Q_l^k des différents composés d'aérosols contenus dans la section :

$$Q_l = \int_{x_l}^{x_{l+1}} q(x) dx = \sum_k Q_l^k \quad (3.7)$$

Dans sa configuration standard, le modèle CHIMERE comporte 6 sections pour des diamètres de particules compris entre 10 nm et 40 μm , suivant une suite géométrique. Les particules sont

supposées en mélange interne, ce qui signifie qu'à un instant t , toutes les particules d'une même section ont la même composition. Le modèle prend en compte actuellement huit espèces, indiquées dans le Tableau 3.2. Les espèces primaires d'origine anthropiques (pPPM) contiennent non seulement le carbone élémentaire et organique, mais également les poussières industrielles. Les espèces primaires telles que pPPM et pNH₃ proviennent de l'inventaire d'émission (section 3.1.6), tandis que les émissions de pNa et pCl (sel de mer) sont calculées à partir des données du vent de surface. Pour les études menées au niveau de la région d'Ile-de-France, le sel de mer n'est généralement pas pris en compte dans les simulations en raison de sa faible contribution à la masse totale de l'aérosol et de l'augmentation importante du temps de calcul.

TAB. 3.2 – *La composition des aérosols dans le modèle CHIMERE.*

Notation modèle	Nom de l'espèce	Type
pPPM	Particules primaires anthropiques	Primaires
pSOA	Secondaires organiques anthropiques et biogéniques	Secondaires
pNH ₃	Ammonium ¹	Primaires
pH ₂ SO ₄	Sulfates ¹	Secondaires
pHNO ₃	Nitrates ¹	Secondaires
pNa	Sodium ¹	Primaires
pCl	Chlore ¹	Primaires
pWATER	Eau	

¹ : L'espèce modèle prend en compte l'ensemble des espèces chimiques en solution (ions, molécules, précipités, etc.).

3.2.2 Modélisation de la dynamique des aérosols

Dans ce paragraphe, nous proposons une description détaillée de l'ensemble des processus microphysiques pris en compte dans le modèle (Bessagnet et al. 2004). Le module de particules s'insère dans un ensemble complexe de modules gérant les processus dynamiques et chimiques comme le montre la Figure 3.1.

3.2.2.1 Formation de nouvelles particules par nucléation

Dans le modèle, la paramétrisation de la nucléation est basée sur l'approche de Kulmala et al. (1998). Elle permet de prendre en compte la nucléation binaire du mélange H₂SO₄/H₂O. Le flux de masse d'acide sulfurique particulaire formé par le processus de nucléation peut être défini par la relation :

$$\left(\frac{dQ_l^{H_2SO_4}}{dt} \right)_{nucl.} = \frac{X_{al}}{X_{al} + (1 - X_{al}) \cdot \frac{18}{98}} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D^3 \rho J \quad (3.8)$$

avec X_{al} la fraction molaire de H_2SO_4 dans le cluster nucléé ; J le taux de particules nucléées ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) ; ρ la masse volumique de la particule nucléée (ici $\rho = 1,5 \text{ g cm}^{-3}$) ; D le diamètre typique des particules nucléées (voisin de 2 nm).

La masse de particules créées par la nucléation est ajoutée dans la première section du modèle (10-40 nm). Les variables X_{al} et J sont déterminées de façon empirique à partir des concentrations de l'acide sulfurique et de l'eau, ainsi que des paramètres météorologiques tels que l'humidité relative et la température.

3.2.2.2 Croissance par coagulation

Le processus de coagulation conduit à l'agglomération de particules suite à leur collision. Il est représenté dans le modèle par la paramétrisation de Gelbard and Seinfeld (1980). Soit Q_l^k la concentration du composé k dans la section l et L le nombre total de sections du modèle. L'équation de coagulation multi-constituants est donnée par la relation :

$$\left(\frac{dQ_l^k}{dt} \right)_{coag.} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{l-1} [{}^{1a} \beta_{i,j,k} Q_j^k Q_i + {}^{1b} \beta_{i,j,l} Q_i^k Q_j] - \sum_{i=1}^{l-1} [{}^{2a} \beta_{i,l} Q_i Q_l^k - {}^{2b} \beta_{i,l} Q_l Q_i^k] - \frac{1}{2} [{}^3 \beta_{l,l} Q_l Q_l^k] - Q_l^k \sum_{i=l+1}^L {}^4 \beta_{i,l} Q_i \quad (3.9)$$

où ${}^{1a} \beta$, ${}^{1b} \beta$, ${}^{2a} \beta$, ${}^{2b} \beta$, ${}^3 \beta$, ${}^4 \beta$ sont des coefficients de coagulation issus du calcul off-line (tabulation) des fréquences de collision des particules et dépendant de leur diamètre et des conditions météorologiques.

3.2.2.3 Croissance par condensation

Les processus de condensation et d'absorption des espèces semi-volatiles dans les particules d'aérosols sont traités de façon analogue dans le modèle. Nous détaillons ici le formalisme utilisé pour le traitement sectionnel de la condensation (Warren 1986). Le taux de croissance $H_l^s (\text{s}^{-1})$ de la particule d'aérosol appartenant à la section l , par condensation de l'espèce semi-volatile s , est donné par la relation :

$$H_l^s = \frac{12 \cdot \lambda \cdot c_s}{\rho_l \cdot D_l^2 \cdot RT \cdot \left(1 + \frac{8\lambda}{a_s D_l}\right)} (G_s - G_s^{eq}) \quad (3.10)$$

Avec λ le libre parcours moyen, ρ la masse volumique de la particule de diamètre D_l , c la vitesse moléculaire moyenne de l'espèce transférée, a son facteur d'accommodation, G et G^{eq} ses concentrations en phase gazeuse et à l'équilibre.

Ainsi, le gain de masse dans la section l se produit par condensation d'espèces semi-volatiles s , représenté par le flux massique $H_l Q_l$ sur la Figure 3.4, mais également par migration de particules de la section inférieure $l - 1$ suite à leur grossissement par condensation (flux I_l). De même, une partie des particules de la section l peut passer dans la section supérieure $l + 1$, conduisant ainsi à une perte de masse dans la section l (flux I_{l+1}). Ainsi, l'évolution de la masse totale d'une espèce semi-volatile k de la section l , s'écrit :

$$\left(\frac{dQ_l^k}{dt} \right)_{cond.} = H_l^s Q_l^k + \sum_{semi-volatiles} (I_l^{sk} - I_{l+1}^{sk}) \quad (3.11)$$

Avec I_l le flux intersectionnel défini par :

$$Condensation : \quad I_{l+1}^{sk} = \frac{H_l^s Q_l^k}{1 - e^{-(x_{l+2} - x_l)/2}} \quad (3.12)$$

$$Evaporation : \quad I_l^{sk} = \frac{H_l^s Q_l^k}{1 - e^{-(x_{l+1} - x_{l-1})/2}} \quad (3.13)$$

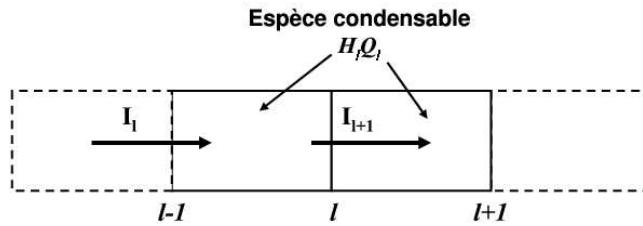


FIG. 3.4 – Représentation sectionnelle de la condensation.

Comme nous l'avons vu précédemment (section 2.3), la difficulté majeure dans le traitement de l'absorption et de la condensation réside dans le calcul des concentrations à l'équilibre (G^{eq}). Pour les espèces inorganiques, ce calcul est fait par le modèle thermodynamique ISORROPIA (Nenes et al. 1998; Nenes et al. 1999) ; pour les espèces organiques, les concentrations à l'équilibre sont données par la relation :

$$G_k^{eq} = \frac{A_k}{K_k \cdot M} \quad (3.14)$$

Où K_k ($m^3 \mu g^{-1}$) est le coefficient de partition de l'espèce k entre les phases gazeuse et particulaire, A_k sa concentration en phase particulaire et M la concentration totale de la matière absorbante dans la particule ($\mu g m^{-3}$). Le coefficient de partition est défini par la relation de Pankow (1994) :

$$K_k = \frac{760 R T}{10^6 M_W \zeta_i p_{L,i}^0} \quad (3.15)$$

Avec R la constante des gaz parfaits ($8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la température (K), M_W la masse molaire moyenne de la masse absorbante (g mol^{-1}), ζ_i le coefficient d'activité de i dans la phase organique et $p_{L,i}^0$ la pression de vapeur saturante du composé i pur (en atm). Dans la version actuelle du modèle, le coefficient d'activité est supposé constant et égal à un. L'équilibre est résolu pour chaque section d'aérosols avec un pas de temps de 10 minutes. L'interaction entre les composés organiques et inorganiques n'est pas prise en compte dans le modèle CHIMERE.

3.2.3 Chimie de l'aérosol

La prise en compte de la chimie aqueuse du soufre et de la formation hétérogène des nitrates constitue les modifications majeures apportées au schéma chimique MELCHIOR afin de décrire la chimie des aérosols.

3.2.3.1 Chimie aqueuse du soufre

Le sulfate particulaire est produit à partir du dioxyde de soufre SO_2 par des réactions en phases gazeuse, aqueuse et particulaire. La production de sulfate par l'oxydation de SO_2 à l'aide du radical OH en phase gazeuse est donnée par les réactions suivantes :



La chimie en phase aqueuse est responsable de plus de la moitié de la production totale de sulfate et joue un rôle primordial en présence de fortes humidités (Berge 1993; Hoffman and Calvert 1985; Lee and Schwartz 1983). En effet, le dioxyde de soufre émis est rapidement dissous dans les gouttelettes d'eau nuageuse ou dans le brouillard, puis dissocié en HSO_3^- et SO_2^{aq} :



Les constantes de dissociation et de Henry sont données en Annexe B.

Le SO_2 dissous réagit alors avec l'eau oxygénée, l'ozone et le dioxyde d'azote en phase aqueuse. A leur tour, HSO_3^- et SO_3^{2-} réagissent avec l'ozone dissous pour former de l'acide sulfureux aqueux (Seinfeld and Pandis 1997) :



3.2.3.2 Chimie hétérogène des nitrates

Les nitrates sont formés en phase gazeuse par oxydation du dioxyde d'azote selon la réaction :



Cependant, la chimie hétérogène sur les surfaces (sol et particules d'aérosols) contribue de façon significative à la production des nitrates (Jacob 2000) :



Les constantes de réaction en milieu hétérogène sont obtenues par l'équation (3.31). Elles dépendent du coefficient de captation γ , de la vitesse moléculaire de l'espèce $\mu(m s^{-1})$, et de la surface totale A_l des aérosols dans la section l .

$$k = \sum_l \left(\frac{d_l}{2D_g + \frac{4}{\mu\gamma}} \right)^{-1} A_l \quad (3.31)$$

D'autres réactions en phase hétérogène sont également prises en compte dans le modèle. Ainsi, la paramétrisation proposée par Aumont et al. (2003) est utilisée pour la réaction de production de HONO en phase hétérogène sur le sol selon l'équation (3.32). Cette réaction peut avoir un impact significatif sur les concentrations du dioxyde d'azote et de l'ozone, notamment en période hivernale (Hodzic 2002).



Avec f_s la fraction du dépôt de NO_2 convertie en $HONO$ (ici, $f_s = 0,5$), V_d la vitesse de dépôt de NO_2 , h la hauteur de la couche de surface.

3.2.3.3 Chimie des espèces organiques secondaires (SOA)

Un schéma simplifié de formation des SOA par oxydation des précurseurs anthropiques et biogéniques semi-volatils est considéré dans le mécanisme chimique MELCHIOR. Il prend en compte la chimie de trois classes de COV primaires tels que les alcanes à chaînes longues, les composés aromatiques et les monoterpènes, susceptibles de former du SOA. Les rendements de production

des SOA sont basés sur des résultats expérimentaux obtenus en chambre de simulation, rapportés par Grosjean and Seinfeld (1989) pour les espèces anthropiques et par Pankow et al. (2001) pour les espèces biogéniques. Par conséquent, ces derniers ne sont pas toujours représentatifs des conditions atmosphériques réelles (section 2.3.1.2).

3.2.4 Dépôt de particules

3.2.4.1 Dépôt sec

Le dépôt sec est le mécanisme selon lequel les particules d'aérosol sont transportées, en absence de précipitations, depuis l'atmosphère vers la surface et la végétation, où elles sont absorbées. Le flux de dépôt est fonction de la concentration des particules Q , de la vitesse de dépôt V_d et de la hauteur H de la couche de surface du modèle :

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = - \frac{V_d}{H} Q \quad (3.33)$$

Les principaux facteurs qui gouvernent le dépôt sont le degré de turbulence atmosphérique, les propriétés chimiques de l'espèce considérée, la nature des sols et de la végétation. Ces processus complexes sont regroupés dans la vitesse de dépôt, assimilée par analogie à une résistance (Seinfeld and Pandis 1997) :

$$V_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_a r_b V_s} + V_s \quad (3.34)$$

Où r_a est la résistance aérodynamique, r_b la résistance à travers la couche laminaire et V_s la vitesse de sédimentation déterminée par la loi de Stokes.

Il est à noter que la vitesse de dépôt varie fortement en fonction de la taille des particules notamment pour des diamètres compris entre 0,1 et 2 μm où les variations peuvent atteindre plusieurs ordres de grandeurs. Ainsi, l'utilisation de vitesses de dépôt moyennes pour chaque section du modèle augmente les incertitudes.

3.2.4.2 Dépôt humide

Le dépôt humide correspond au lessivage des particules de l'atmosphère par les hydrométéores (eau nuageuse, pluie, neige). Plusieurs processus peuvent être envisagés, comme *la captation de particules par l'eau nuageuse et le lessivage par les précipitations*.

Captation par l'eau nuageuse. Dans le nuage, les particules servent de noyaux de condensation pour la formation de gouttelettes d'eau. Ce processus de captation des particules par l'eau nuageuse est un puits non continu très efficace pour les aérosols. Les particules peuvent être également déposées suite à la collision avec les gouttelettes d'eau nuageuse ou avec les gouttes précipitantes dans le nuage. Le flux de dépôt est fonction du taux de précipitations P_r dans la maille du

modèle ($g \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), de la hauteur de la maille H (cm), du contenu en eau liquide w_l ($g \text{ cm}^{-3}$) et de la concentration des particules (Tsyro 2002; Guelle et al. 1998) :

$$\left(\frac{dQ_l^k}{dt} \right)_{incloud} = -\frac{\epsilon_l P_r}{w_l H} \cdot Q_l^k \quad (3.35)$$

Où ϵ est le facteur d'efficacité de captation dépendant de la composition de la particule et de sa solubilité (variant de 0 à 1).

Lessivage par les précipitations sous le nuage. Lors de leur chute, les gouttes d'eau entrent en collision avec les particules rencontrées sur leur chemin et les entraînent avec elles. Ce processus est irréversible. Le flux de dépôt est alors proportionnel au taux de précipitations p ($g \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) dans la maille du modèle considérée et à la concentration des particules (Tsyro 2002) :

$$\left(\frac{dQ_l^k}{dt} \right)_{subcloud} = -\frac{a p E_l}{u_g} \cdot Q_l^k \quad (3.36)$$

Où a est un coefficient empirique, E le coefficient d'efficacité de collision entre les particules de la section l et les gouttes de pluie ayant une vitesse de chute u_g ($cm \text{ s}^{-1}$). E dépend de la taille des particules et des gouttes précipitantes et les valeurs utilisées dans le modèle sont issues de (Berge 1993).

La modélisation du dépôt humide comporte de nombreuses incertitudes liées à la détermination des coefficients d'efficacité de captation et de collision, mais surtout aux difficultés de représentation des précipitations dans les modèles météorologiques actuels car le dépôt humide est principalement contrôlé par l'occurrence et l'intensité des précipitations.

3.3 Améliorations apportées au cours de la thèse

Pour permettre une meilleure prise en compte des aérosols dans le modèle CHIMERE des développements complémentaires ont été réalisés. Ils concernent principalement l'équilibre thermodynamique des aérosols inorganiques, la chimie hétérogène des nitrates, le cadastre d'émission de particules primaires, ainsi que le calcul des propriétés optiques des aérosols. Ces développements sont présentés dans cette section, à l'exception du cadastre d'émission qui fait l'objet de la section suivante.

3.3.1 L'équilibre thermodynamique

Afin de modéliser correctement le transfert de masse entre les phases gazeuse et particulaire, un soin particulier doit être apporté au calcul des concentrations à l'équilibre des espèces condensables. Comme nous l'avons vu précédemment (section 3.2.2.3), dans le modèle CHIMERE ce calcul est effectué par le modèle thermodynamique ISORROPIA (Nenes et al. 1998; Nenes et al. 1999) qui permet de modéliser le système multiphasique « sulfate-nitrate-ammonium-sodium-chlorure-eau ». Le modèle ISORROPIA est utilisé actuellement en mode « non interactif » afin

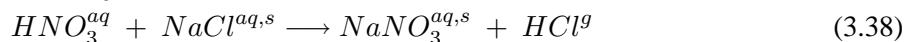
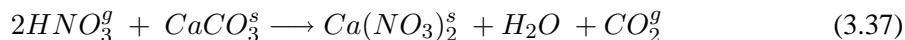
de satisfaire à la contrainte de rapidité de temps de calcul numérique imposée dans CHIMERE : les concentrations à l'équilibre des espèces inorganiques sont précalculées pour les différentes concentrations initiales de ces espèces et des conditions atmosphériques (température et humidité relative) variables. En raison des limites numériques, la tabulation prend en compte uniquement les espèces nitrates, sulfates, ammonium et l'eau.

Nous avons cherché à quantifier les incertitudes liées à l'utilisation de la tabulation sur les concentrations des particules. Pour cela, le modèle ISORROPIA a été couplé avec CHIMERE afin de permettre un calcul interactif des concentrations à l'équilibre des espèces condensables. Le couplage a permis un calcul plus précis des concentrations à l'équilibre notamment au voisinage de la zone de déliquescence. Les différences entre ces deux modes de calcul ont été évaluées au cours de l'année 2001 pour les différents composés inorganiques de l'aérosol et les résultats sont présentés en Annexe A. La comparaison a montré que les erreurs sur les concentrations en phase particulaire, liées à l'utilisation de la tabulation ne sont pas très significatives. Elles concernent principalement le calcul de l'eau et des nitrates. Le couplage a permis d'inclure également le calcul des concentrations à l'équilibre pour le sodium et le chlorure, et constitue donc une étape clé pour l'introduction des sels marins dans le modèle.

3.3.2 Formation hétérogène du nitrate dans le mode grossier

Le nitrate est un constituant important de l'aérosol en Europe (Schaap et al. 2004). Il est généralement présent dans le mode d'accumulation sous forme de nitrate d'ammonium, mais peut également se retrouver dans le mode grossier (« coarse nitrate ») fixé sur des particules de sels marins ou des poussières calcaires, notamment en été (Parmar et al. 2001; Artiñano et al. 2003; Putaud et al. 2004; Cachier et al. 2005). Si sa formation en phase gazeuse est aujourd'hui bien connue, il reste encore de nombreuses incertitudes sur celle en phase hétérogène.

Le nitrate grossier est formé principalement par des réactions hétérogènes de l'acide nitrique avec le carbonate de calcium dans les régions du sud de l'Europe influencées par le transport des poussières minérales (Wolff 1984; Mamane and Gottlieb 1992) ou encore avec le chlorure de sodium près des zones côtières (Savoie and Prospero 1982; Kerminen et al. 1997) :



Bien que la contribution des nitrates grossiers à la masse totale des nitrates puisse dépasser les 50% en été (Henning et al. 2003; Hodzic et al. 2005, c), leur formation est rarement prise en compte dans les modèles d'aérosols, ce qui peut conduire à une sous-estimation importante des concentrations totales de la fraction inorganique de l'aérosol.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes alors intéressés aux mécanismes de formation hétérogène des nitrates sur des poussières minérales, et nous avons cherché à évaluer leur impact sur

les concentrations des composés gazeux et aérosols. Pour cela, les processus de formation hétérogène des nitrates grossiers sur les poussières minérales provenant de l'érosion et du transport des poussières désertiques ont été introduits dans le modèle CHIMERE, en se basant sur des résultats expérimentaux. En raison des incertitudes importantes sur les constantes de réactions, plusieurs paramétrisations (Goodman et al. 2000; Hanisch and Crowley 2001) ont été testées dans le modèle en comparaison avec les mesures des stations européennes du réseau EMEP (voir section 5.3). Les résultats ont été également validés avec les mesures détaillées de la campagne ESQUIF. La prise en compte de la chimie hétérogène des nitrates dans le modèle a permis de réduire considérablement la sous-estimation de leurs concentrations en été.

3.3.3 Restitution des propriétés optiques des aérosols

La validation des modèles d'aérosol à partir des mesures est une étape essentielle lors de leur développement. Elle est aujourd'hui basée essentiellement sur les données de surface fournies par les réseaux de qualité de l'air, ce qui ne permet pas une validation tridimensionnelle des modèles. Le manque d'information sur la distribution verticale des particules dans la couche limite constitue une source importante d'incertitudes sur le mélange vertical des aérosols et donc sur leurs concentrations au sol.

Pour obtenir davantage d'informations, il est donc nécessaire d'utiliser d'autres types de données. Nous nous sommes alors intéressés au cours de la thèse aux données de télédétection active (lidar) et passive (photomètre solaire et radiomètre) des aérosols, disponibles aujourd'hui sur un grand nombre de sites et par voie satellitaire. Ces données verticalement résolues ou intégrées sur la colonne atmosphérique permettent de caractériser les propriétés optiques des aérosols et donc de valider les modèles. Elles ne sont toutefois pas directement comparables avec les concentrations des particules calculées en sortie de modèle.

Pour cela une interface de calcul a été développée dans le modèle CHIMERE permettant la restitution des propriétés optiques des aérosols à partir de leur concentration et de leur distribution simulées par le modèle (Hodzic et al. 2004). Afin de permettre une comparaison directe avec les observations brutes et d'éviter ainsi toute hypothèse sur les mesures, nous avons cherché à simuler avec le modèle CHIMERE les observables lidar et photomètre solaire. Ceci a permis une validation objective du modèle à partir de sources de données indépendantes. La détermination des propriétés optiques des aérosols en fonction de leur concentration et de leur taille a également permis d'étendre les études de validation du modèle CHIMERE aux données satellites sur les zones dépourvues de stations de mesures (Hodzic et al. 2005, b).

3.4 Cadastre d'émission interrégional des particules primaires

Le cadastre d'émission est un élément essentiel pour la modélisation des polluants atmosphériques. Ainsi, disposer d'un cadastre adapté et connaître les incertitudes et les lacunes qu'il comporte constitue le point de départ pour toute étude de modélisation. Au cours de ce travail de thèse,

un intérêt particulier a été porté sur la mise en place de la base de données d'émissions des particules primaires et sur son intégration dans le modèle. Comme souligné précédemment, la région d'Ile-de-France était initialement dépourvue de cadastre d'émission de particules primaires. Pour pallier à ce manque un premier jeu d'émissions régionales a été construit à partir des données d'émissions à l'échelle européenne et basé sur la variabilité spatiale des NO_x. Utilisé dans les études effectuées jusqu'en 2004, il a depuis été remplacé par le nouveau cadastre interrégional d'AIRPARIF. Ce cadastre a été conçu sur un domaine rectangulaire de 441x468 km² centré sur l'Ile-de-France et englobant complètement les régions voisines, à savoir la Haute Normandie, la Picardie, Champagne-Ardenne, la Bourgogne et le Centre. Le maillage projeté sur ce domaine a une résolution de 1x1 km².

Après avoir exposé quelques généralités sur le principe de calcul des émissions particulières, nous nous intéresserons aux caractéristiques du nouvel inventaire, notamment à la contribution des différents secteurs d'activité aux émissions des particules, ainsi qu'à la distribution spatiale de ces émissions en Ile-de-France. Les différentes étapes d'adaptation des données brutes d'émissions au format modèle seront également décrites et une validation de l'inventaire par comparaison avec les observations sera proposée afin d'identifier et de quantifier les incertitudes associées à cette nouvelle base de données d'émissions de particules.

3.4.1 Les sources de particules primaires

La réalisation d'un cadastre d'émission est une tâche complexe car elle nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres. Elle requiert l'identification des sources émettrices (localisation, extension spatiale), la connaissance de la quantité de particules émises par ces sources, de leur évolution temporelle (journalière et annuelle), ainsi que de leur évolution liée aux progrès techniques et aux changements d'habitudes de consommation. Selon des considérations géométriques, les émissions sont généralement classées en trois grandes catégories :

- *Les grandes sources ponctuelles (GSP)* qui regroupent les installations fixes dont les rejets excèdent un certain seuil. Dans le cadre du présent inventaire, le critère retenu a été de considérer comme GSP l'ensemble des sources dont la puissance est supérieure à 20 MW ou dont les émissions annuelles de SO₂, de NO_x (équivalent NO₂) et de COV excèdent 150 tonnes, ainsi que les installations de traitement des déchets ;
- *Les sources linéaires* qui regroupent les émissions du trafic routier, du trafic ferroviaire et du trafic fluvial ;
- *Les sources surfaciques* qui représentent les sources d'émissions qui n'ont pas été comptabilisées dans les autres types de sources.

Chaque activité génératrice d'émissions est également classifiée selon la nomenclature SNAP (Selected Nomenclature for sources of Air Pollution, EMEP/CORINAIR 1997) développée par l'Union Européenne dans le cadre du programme CORINAIR. Cette nomenclature comporte 11 niveaux (Tableau 3.4), chacun étant lui-même divisé en sous-niveaux.

Les informations sur la contribution des différentes sources à l'émission des particules en fonction du secteur d'activité sont contenues dans les « facteurs d'activité » des sources, décrivant

par exemple la consommation de combustibles dans le cas des activités de production d'énergie ou encore les kilomètres parcourus ou les heures de fonctionnement s'il s'agit de véhicules. Ainsi, les émissions de particules sont calculées en connaissant d'une part les données d'activité des sources considérées et d'autre part les facteurs d'émissions permettant de relier cette activité à la quantité de particules émises par la source :

$$E_{(\text{émissions})} = A_{(\text{activité})} \cdot F_{(\text{facteur d'émission})} \quad (3.39)$$

En plus de la détermination du flux massique de l'émission de particules primaires, il est important également d'inclure dans les inventaires des informations sur la distribution granulométrique et la composition chimique des particules, afin de permettre une meilleure description de leurs propriétés.

Il est à noter que pour les émissions liées au trafic routier un calcul spécifique est réalisé. Il tient compte des données de trafic, de la composition du parc roulant, de la température ambiante, des caractéristiques des carburants et des facteurs d'émissions. En Ile-de-France, la détermination des volumes de trafic horaire et des vitesses moyennes pour les différents tronçons de voirie est effectuée grâce aux travaux de caractérisation du trafic, entrepris dans le cadre du projet européen Heaven (AIRPARIF 2001).

3.4.2 Adaptations des émissions brutes au format modèle

Dans l'inventaire interrégional d'AIRPARIF, les émissions sont données par pas horaire en fonction du mois et du jour de la semaine pour chaque secteur d'activité. Pour cela, les émissions annuelles (en tonnes/an) ont été préalablement désagrégées en émissions horaires en appliquant des profils de modulations mensuelle, journalière et horaire à chacune des activités de la nomenclature SNAP (AIRPARIF 2001), à l'exception du trafic routier (SNAP 07). Pour ce dernier, des profils de modulation spécifiques ont été calculés en Ile-de-France, basés sur des résultats opérationnels du système de calcul des émissions routières en temps réel développé par AIRPARIF. Le cadastre a été construit pour deux mois de l'année (juillet et décembre) et selon trois types de jours : jours ouvrables, samedi, dimanche. Les profils de modulation temporelle utilisés ont été définis à partir de sources européennes (GENEMIS), de références bibliographiques et d'éléments fournis par les industriels. Les polluants présents dans l'inventaire en fonction des secteurs d'activités peuvent être regroupés en trois catégories, à savoir : les polluants faisant l'objet d'une surveillance (NO , NO_2 , NO_x , CO , SO_2 , TSP , PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, NH_3) ; les principaux gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O) ; et les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) qui interviennent en tant que précurseurs de la chimie photo-oxydante. Concernant ces derniers, il n'existe pas de données directes d'émission pour chacun des composés organiques volatils considérés. Ils ont été estimés à partir de la quantité totale de COVNM émise par une activité SNAP à l'aide des matrices de spéciation développées à l'université de Stuttgart (IER) dans le cadre du programme GENEMIS.

Toutefois, les émissions brutes issues du cadastre ne sont pas directement utilisables par le modèle. Une interface a été appliquée afin de mettre ces émissions sur la grille modèle et de regrouper

les espèces émises en « composés modèles ». Les principales adaptations concernent les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) qui ont été regroupés en 345 classes de composés de réactivité similaire, puis agrégés dans les « composés modèles », en utilisant la méthode de Middleton et al. (1990). Par ailleurs, les émissions des particules primaires disponibles pour trois classes de taille : $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et $PM_{>10}$ ont été réparties dans les différentes sections du modèle en appliquant une distribution log-normale sur le spectre d'aérosols. Ainsi, les émissions ont été distribuées dans trois modes définis par leur diamètre moyen D_p et par un écart type de la distribution σ , présentés dans le Tableau 3.3.

TAB. 3.3 – *Distribution des émissions primaires de PM dans le modèle basée sur les profils classiques d'émission de combustion (Seinfeld and Pandis 1997).*

Emissions	$D_p (\mu m)$	σ
$PM_{2,5}$	0,1	1,6
$PM_{2,5-10}$	5	1,4
$PM_{>10}$	25	1,4

De plus, la distinction entre le carbone élémentaire et le carbone organique n'est pas effectuée dans le modèle car l'inventaire d'émission ne fournit pas de spéciation chimique pour ces espèces. Finalement, les émissions ont été projetées sur un domaine carré de 180x180 km² centré sur Paris (domaine « IDF180 ») et ayant une résolution horizontale de 6 km (Figure 3.6a).

3.4.3 Bilan des émissions particulières en Ile-de-France

3.4.3.1 Répartition des émissions selon les secteurs d'activité

Intéressons nous maintenant à la répartition selon les principaux secteurs d'activité des émissions de particules d'aérosols en Ile-de-France. Les émissions totales de particules sur la région Ile-de-France s'élèvent à plus de 52,1 kT de TSP en 2000, 22,1 kT de PM_{10} et 16,2 kT de $PM_{2,5}$ pour les activités prises en compte dans le présent inventaire (Tableau 3.4). Concernant la répartition granulométrique des particules, les PM_{10} et les $PM_{2,5}$ représentent respectivement 42% et 31% des émissions totales considérées (TSP).

D'après la Figure 3.5, on peut distinguer les quatre secteurs d'activité les plus émetteurs, responsables de plus de 90% des émissions totales de particules en 2000. Il s'agit du transport routier (46,2%), des procédés de production (23,2%), des combustions hors (17,1%) et dans l'industrie (6,3%). En effet, le transport routier est le plus gros émetteur de TSP avec 24,1 kT par an (46,2% des émissions totales), dont 6,9 kT de $PM_{2,5}$ (28,5%) et 8 kT de PM_{10} (33,2%). Ces émissions sont dues principalement aux émissions diffuses issues de l'usure des pneus, des plaquettes de freins et des routes, ce qui explique qu'elles sont constituées majoritairement de grosses particules (diamètre > 10 μm) représentant 38,8% des TSP de ce secteur. Les procédés de production sont la deuxième source émettrice de particules totales avec 12,1 kT par an (23,2%) dont 4 kT de PM_{10} et 1,4 kT de $PM_{2,5}$. Les sources fixes sont à l'origine également d'une grande partie des émissions

TAB. 3.4 – Emissions (kT/an) en 2000 des principaux polluants atmosphériques au niveau 1 de la nomenclature SNAP en Ile de-France

Secteurs d'Activité	Emissions en Ile-de-France (kT/an)									
	NO _x	CO	SO ₂	COVNM	PM _{2,5}	PM ₁₀	TSP	NH ₃	CH ₄	CO ₂
01 Transformation d'énergie	15,6	4,5	27,5	0,7	1,7	2,0	3,3	0	3,5	5806,2
02 Combustion hors industrie	19,3	69,0	28,5	13,4	4,9	6,3	8,9	0,4	22,7	22884,6
03 Combustion industrie	7,4	1,0	6,7	0,5	0,2	0,5	1,1	0	0,3	2820,5
04 Procédés de production	0,3	0	0,3	1,8	1,3	4,0	12,1	0	0	10,2
05 Extraction de combustibles fossiles	0	0	0	6,6	0	0	0	0	0	0
06 Utilisations de solvants	0	0	0	73,3	0	0	0	0	0	0
07 Transport routier	84,2	306,3	2,3	52,5	6,9	8,0	24,1	1,3	2,6	14383,8
08 Autres sources mobiles	14,7	15,1	0,5	4,0	0,6	0,7	0,7	0,01	0,04	1478,7
09 Traitement des déchets	7,4	2,3	1,7	1,7	0,5	0,5	0,6	0	81,2	2183,7
10 Agriculture, sylviculture	12,4	0	0	0	0	0,1	1,3	5,0	1,8	0
11 Sources biogéniques	0	0	0	24,0	0	0	0	0	0	0
TOTAL	161,4	398,4	67,6	178,5	16,3	22,1	52,1	6,7	112,2	49567,6

de particules. La majorité des émissions issues des sources fixes est liée à la combustion hors industrie (17,1%), provenant essentiellement de la combustion dans le secteur résidentiel. Cette contribution est plus importante pour les particules fines : 30,1% pour les PM_{2,5} et 28,3% pour les PM₁₀. Vient ensuite la combustion dans l'industrie avec une contribution de 6,3% des TSP, 10,7% des PM_{2,5} et 9,2% des PM₁₀. Finalement, la combustion dans l'industrie manufacturière ne représente que 2,1% des TSP, 1,5% des PM_{2,5} et 2,2% des PM₁₀.

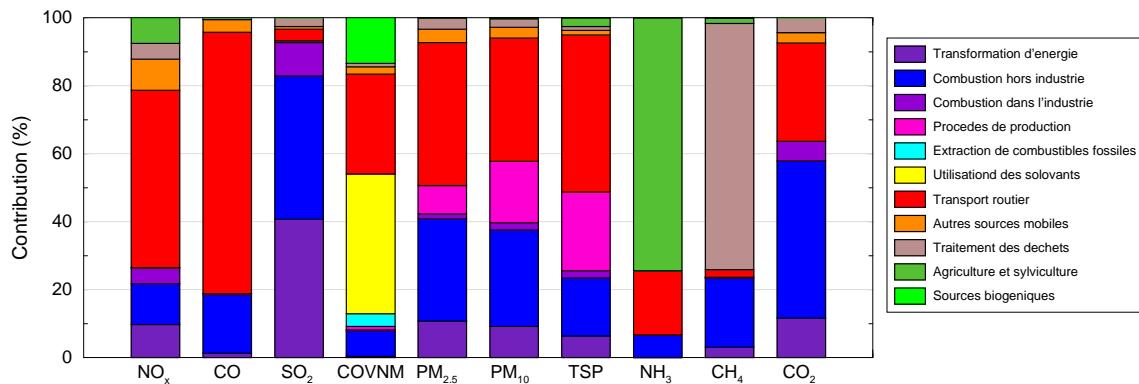


FIG. 3.5 – Contribution des différents secteurs d'activité aux émissions de polluants atmosphériques en Ile-de-France

3.4.3.2 Distribution spatiale des émissions

La Figure 3.6a montre la répartition spatiale des émissions de PM₁₀ sur le domaine Ile-de-France du modèle CHIMERE. Cette cartographie révèle que les plus fortes densités d'émissions de particules primaires se situent dans l'agglomération parisienne. Toutefois, il est important de noter qu'autour de certaines grandes sources industrielles, d'importants noeuds de circulation routière ou de grandes plate-formes aéroportuaires d'Ile-de-France, des densités d'émission peuvent avoisiner celles observées dans la ville de Paris. La Figure 3.6 montre également la variabilité saisonnière des émissions avec des valeurs plus fortes en hiver qu'en été en raison d'une consommation d'énergie plus importante.

La comparaison avec les émissions de PM₁₀ de l'ancien inventaire (Figure 3.6b), obtenues par « scaling » des émissions continentales de NO_x (section 3.1.6), montre des densités d'émission comparables avec toutefois des valeurs un peu plus fortes au centre de Paris dans le nouvel inventaire. Ce dernier permet également une meilleure représentation des sources d'émission en dehors de l'agglomération parisienne. La comparaison montre que l'ancien inventaire utilisé dans plusieurs études jusqu'en 2004 fournit une approximation correcte des émissions de PM en région Ile-de-France.

3.4.4 Evaluation du nouveau cadastre d'émission des PM

Une description satisfaisante des données d'émissions pour la modélisation des particules nécessite à la fois une estimation correcte des quantités totales émises et de leurs distributions spatio-temporelles dans l'inventaire d'émission. Dans ce paragraphe, nous effectuons une évaluation qualitative du nouvel inventaire en le comparant dans un premier temps avec le cadastre d'émission européen d'EMEP, puis en le confrontant avec les observations des stations au sol du réseau d'AIRPARIF.

3.4.4.1 Comparaison avec les émissions européennes

La comparaison des quantités totales de PM émises sur l'agglomération parisienne montre que les émissions locales estimées par AIRPARIF sont 2 à 3 fois plus faibles en moyenne annuelle que celles de l'inventaire européen d'EMEP. Ainsi, les émissions totales annuelles de PM₁₀ sur le Bassin Parisien avoisinent les 69,3 kT/an dans l'inventaire d'EMEP contre seulement 22,1 kT/an dans l'inventaire local. Il en est de même pour les PM_{2,5} (44,2 kT/an contre 16,3 kT/an au niveau local) et dans une moindre mesure pour les NO_x (230 kT/an contre 161,4 kT/an localement). Ces différences considérables résultent probablement de la méthodologie utilisée au niveau européen afin de redistribuer les émissions totales françaises sur la grille d'EMEP. Elle est basée principalement sur la densité de population (Vestreng 2003), ce qui explique que les émissions totales en Ile-de-France estimées par EMEP représentent près de 20% des émissions nationales, contre seulement 5 à 10% pour l'inventaire local qui fournit une estimation plus précise des émissions. Ces incohérences entre l'inventaire local et celui européen illustrent les difficultés rencontrées lors

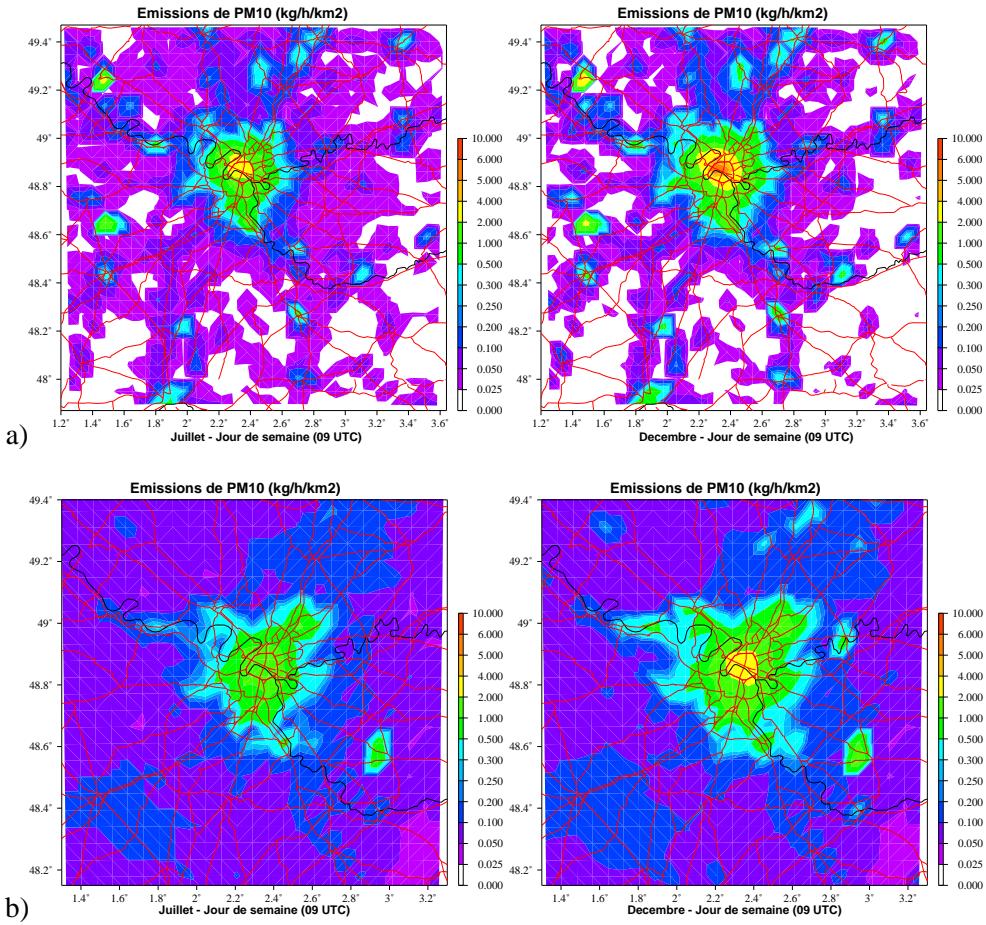


FIG. 3.6 – Distribution spatiale des émissions de PM₁₀ en Ile-de-France issues de l'inventaire inter-régional d'AIR-PARIF pour 2000 (a) et déduites des émissions continentales de NO_x d'EMEP pour 1998 (b). Dans ce dernier cas le domaine considéré est plus petit (150x150 km²).

de la réalisation des cadastres, ainsi que les incertitudes qui peuvent exister dans les bases de données d'émission.

3.4.4.2 Comparaison avec les observations

Une évaluation plus précise des émissions de PM₁₀ en Ile-de-France a été menée par comparaison avec les observations au sol entre avril 2003 et avril 2004 (Figure 3.7). Afin de s'affranchir des erreurs éventuelles liées à la dynamique, les rapports PM₁₀ /NO_x observés par les stations urbaines d'AIRPARIF et estimés dans l'inventaire local pour les mois de juillet et de décembre ont été comparés en chaque point de grille du domaine IDF180. Il est à noter qu'en hiver, les PM₁₀ mesurés sont chimiquement quasi inertes car constitués majoritairement de particules pri-

maires issues d'émissions anthropiques, tandis qu'en été la présence des espèces secondaires rend la comparaison moins fiable.

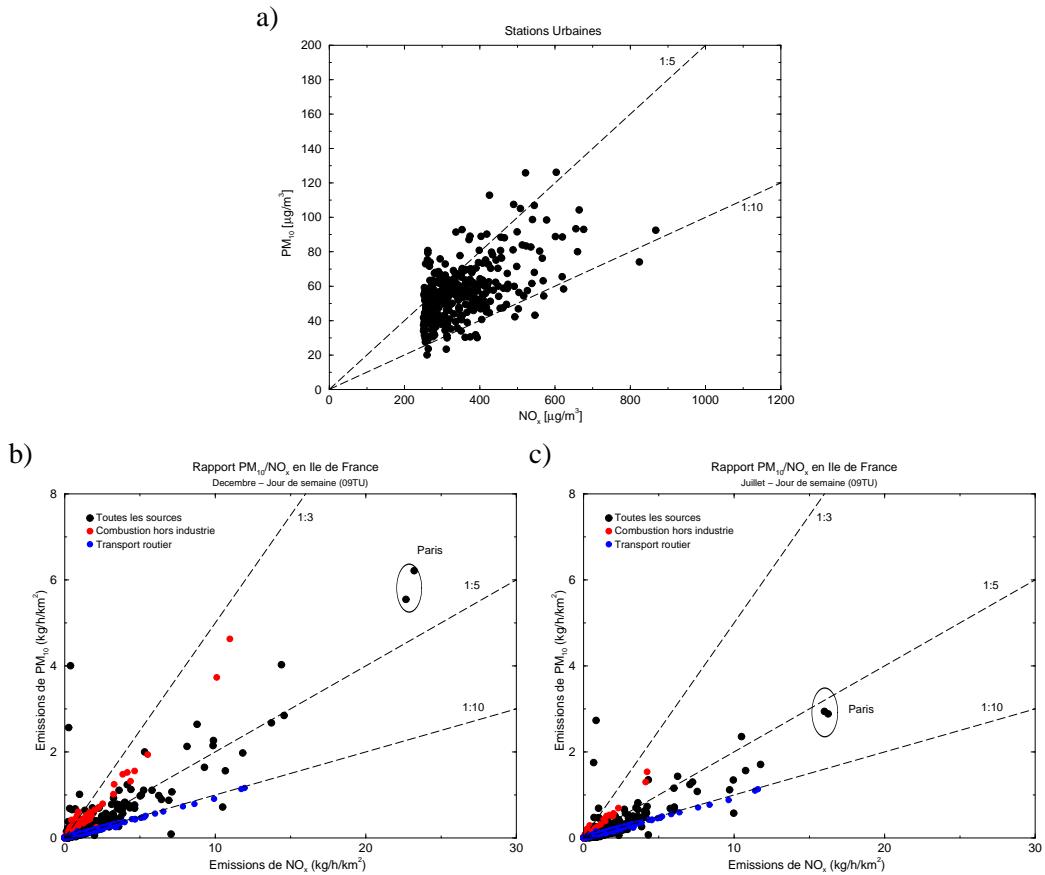


FIG. 3.7 – Rapports $\text{PM}_{10}/\text{NO}_x$ observés par les stations urbaines d'AIRPARIF entre 2003-2004 (a) et estimés en Ile-de-France dans le nouveau cadastre d'émissions pour un mois d'hiver (b) et un mois d'été (c).

La Figure 3.7 montre que pour les fortes valeurs de PM, les rapports $\text{PM}_{10}/\text{NO}_x$ sont plus forts dans les données d'émissions (compris entre 1/4 et 1/6) que dans les observations (entre 1/5 et 1/10). C'est notamment le cas dans Paris, où les rapports des émissions avoisinent les 1/4, ce qui indique que les émissions de PM_{10} sont probablement trop fortes dans la ville. Nous avons cherché à identifier les secteurs d'activités conduisant à ces fortes émissions. Il s'agit du secteur d'activité lié aux combustions hors industrie (principalement le chauffage résidentiel) et expliquant près de 80% des émissions surfaciques des PM_{10} à Paris, contre moins de 20% pour le trafic routier. Cette contribution anormalement élevée laisse présager une surestimation des émissions des PM en hiver. En été, le problème est moins prononcé, même si la combustion hors industrie représente près de 50% des émissions de PM_{10} à Paris, ce qui peut paraître exagéré en l'absence de chauffage urbain.

Ces incohérences avec les observations suggèrent que les émissions de PM dans la ville de Paris sont surestimées de façon importante, notamment en hiver en raison d'une mauvaise répartition des émissions liées aux combustions hors industrie. Il faut savoir qu'actuellement, les émissions totales dues au secteur résidentiel sont redistribuées spatialement de façon proportionnelle au nombre de logements, sans toutefois tenir compte du nombre d'occupants. Cette méthodologie n'est pas très judicieuse car selon l'INSEE (Institut National de la Statistique et des Études Économiques) 136 000 logements sont inoccupés dans la capitale, soit 1 logement sur 10. Les incertitudes liées aux émission de particules et leur impact sur les simulations des PM en Ile-de-France sont discutés dans le Chapitre 4 (Hodzic et al. 2005, a).

TAB. 3.5 – Evolution des versions du code CHIMERE depuis 2003. Les principales modifications entre les versions successives du modèle concernant les aérosols sont indiquées, ainsi que les versions utilisées pour les différentes études menées au cours de la thèse.

Versions	Modifications concernant les aérosols	Etude concernée	Chapitre
V200501	- Introduction des sels marins (option)	- Campagne ESQUIF (Hodzic et al. 2005, c) - Version opérationnelle sur PREV'AIR	Chapitre 5.2
V200410	- Corrections du mélange vertical urbain - Conditions aux limites pour les gaz du modèle LMDZ/INCA	- Comparaison avec POLDER (Hodzic et al. 2005, b) - Etude des « coarse nitrates » (Hodzic et al. 2005, b) - Couplage avec ISORROPIA	Chapitre 7 Chapitre 5.3 Annexe A
V200408	- Nouvel inventaire d'émission des particules - Conditions aux limites GOCART - Définition du domaine IdF 180x180	- Distribution horizontale des aérosols (Hodzic et al. 2005, a)	Chapitre 4
V200402	- Emissions de poussières minérales par érosion et/ou resuspension		
V200310	- ISORROPIA on-line (option)	- Distribution verticale des aérosols (Hodzic et al. 2004) - Validation en Europe (Bessagnet et al. 2004)	Chapitre 6 Annexe B
V200302	- Introduction des aérosols dans CHIMERE (Bessagnet et al. 2004)		

3.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter de façon détaillée la version aérosol du modèle CHIMERE, principal outil de cette thèse. Le module d'aérosols a été récemment intégré dans le modèle afin d'étudier l'évolution des particules atmosphériques et est aujourd'hui encore en développement. Il comporte des paramétrisations complexes de la physique et de la chimie des particules atmosphériques reflétant les connaissances actuelles en matière de modélisation des aérosols. Nous avons détaillé ces paramétrisations, ainsi que les développements effectués au cours de la thèse. Les améliorations apportées visent une meilleure prise en compte des données d'émissions de particules primaires grâce à l'intégration d'un nouveau cadastre d'émissions en Ile-de-France, ainsi que l'introduction de nouveaux processus de formations de particules. Par ailleurs, la restitution des propriétés optiques des aérosols à partir des sorties modèles constitue une étape importante dans l'amélioration du modèle car elles permettent de contraindre davantage les simulations à partir des mesures de télédétection au sol et satellitaires.

Le modèle CHIMERE étant en constante évolution, plusieurs versions ont été utilisées au cours de la thèse. Les études de validations présentées dans la suite sont organisées de façon thématique et ne correspondent pas forcément à la chronologie des développements effectués dans le modèle CHIMERE. Le Tableau 3.5 présente un récapitulatif des principaux changements intervenus entre les différentes versions du modèle.

Dans la suite de cette thèse, nous chercherons à évaluer et à améliorer les performances de ce module d'aérosol en le confrontant avec un grand nombre d'observations provenant de sources indépendantes.

Chapitre 4

Évaluation de la distribution spatiale des PM au sol

4.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'évaluation de la distribution spatiale des aérosols simulés par le modèle CHIMERE et observés par les stations au sol des réseaux de qualité de l'air à la fois à l'échelle européenne et au sein de la région Ile-de-France. L'objectif de l'étude est d'une part de tester les performances du modèle CHIMERE en les confrontant avec les observations et d'autre part de caractériser l'évolution spatio-temporelle des aérosols sur de longues périodes.

Les questions suivantes seront abordées dans ce chapitre :

- Comment les aérosols sont-ils répartis sur le continent européen et sur l'agglomération parisienne ? Quelles sont les principales zones polluées ?
- Le modèle CHIMERE permet-il de simuler correctement la masse totale des aérosols et de ses principaux composés, ainsi que leur variabilité saisonnière ? Quelle est l'influence des données d'entrée sur les performances du modèle ?
- Quelles sont les caractéristiques chimiques et granulométriques de l'aérosol parisien et ses principaux processus de formation ?

Pour répondre à ces questions une évaluation statistique du modèle a tout d'abord été effectuée pour l'année 1999 à l'échelle continentale (section 4.2) en s'appuyant sur les observations des stations EMEP. Elle a permis d'identifier les principales sources d'erreur. Puis, l'étude a été reconduite au niveau de la région Ile-de-France (section 4.3) pour l'année 2003 en utilisant les mesures au sol d'AIRPARIF afin d'évaluer la capacité du modèle à simuler la masse totale des aérosols et de tester sa sensibilité aux principaux processus. Finalement, dans la dernière section (4.3.4) de ce chapitre, une caractérisation des propriétés de l'aérosol parisien est proposée pour deux périodes de l'année, centrées sur l'été et l'hiver.

4.2 Évaluation statistique du modèle CHIMERE à l'échelle européenne

La validation de la version continentale du modèle CHIMERE a été menée par Bessagnet et al. (2004) sur l'année 1999. Le travail de thèse a contribué à cette étude de validation par l'intermédiaire des développements effectués dans le module d'aérosol, notamment au niveau de la mise en place et de l'évaluation du modèle de thermodynamique (voir Annexe A). Lors de cette étude, les valeurs moyennes journalières des PM_{10} et $PM_{2,5}$, ainsi que des principaux composés minéraux de l'aérosol simulés par le modèle ont été comparées avec les mesures au sol des stations EMEP pendant deux périodes de l'année : estivale (Avril - Septembre) et hivernale (Janvier - Mars et Octobre - Décembre). La configuration du modèle utilisée pour l'étude est celle décrite dans le Chapitre 3. La comparaison a été effectuée sur 23 stations EMEP situées dans les différents pays européens. Les résultats de l'étude présentée en Annexe B de la thèse, sont rappelés brièvement dans ce paragraphe (Tableau 4.1).

4.2.1 Distribution spatiale des aérosols en Europe

Les simulations du modèle indiquent que les plus fortes concentrations de PM_{10} se situent au nord de l'Italie, avec des moyennes annuelles avoisinant les $50 \mu g m^{-3}$, en raison de conditions météorologiques stables et de fortes émissions. De fortes concentrations de nitrates, présents sous forme de nitrate d'ammonium, sont simulées sur cette région en raison de fortes émissions d'ammoniac se produisant dans les zones d'élevage intensif dans la vallée du Po en Italie. Pour des raisons similaires, les pays de l'Europe de l'est enregistrent de forts niveaux de concentrations, principalement liés aux fortes émissions de PM primaires et à la formation de sulfates.

Une deuxième zone polluée ($PM_{10} > 30 \mu g m^{-3}$) s'étend de la France au Benelux et à l'Allemagne de l'ouest, caractérisée par de fortes concentrations de particules primaires et de nitrate d'ammonium. Malgré de fortes émissions particulières au Portugal, au Royaume Uni et en Bretagne, les concentrations restent faibles en raison de conditions météorologiques marquées par des pluies et des vents fréquents. Les résultats obtenus pour les nitrates et les sulfates sont en accord avec l'étude menée par Schaap et al. (2002) montrant les maxima de nitrates et de sulfates sur les Pays-Bas et la Suisse pour la période 1994-1997 et de fortes concentrations de sulfates dans les pays de l'Europe de l'est.

Les simulations du modèle indiquent également de fortes concentrations de SOA sur le nord de l'Italie en raison de fortes émissions anthropiques. Une contribution significative de la fraction biogénique des SOA peut être observée sur la Forêt Noire en Allemagne et sur les pays de l'Europe centrale. Les fortes concentrations de l'eau dans les particules sont observées dans les régions humides et très polluées. Sur ces régions, la présence de l'eau dans les particules peut causer des erreurs dans les mesures lors de l'échantillonnage et le conditionnement des données.

4.2.2 Résultats de validation du modèle CHIMERE en Europe

L'évaluation statistique du modèle a été menée tout d'abord sur des moyennes journalières de PM₁₀ pour les différentes stations du réseau EMEP. Les résultats montrent la capacité du modèle à reproduire correctement la variabilité spatio-temporelle des concentrations de PM₁₀ en Europe avec des erreurs normalisées de l'ordre de 30-90% et des corrélations dépassant les 0,5. Une sous-estimation systématique des concentrations de PM₁₀ est observée sur la majorité des stations, notamment en été, et explique les biais relativement élevés du modèle (30-50%). De nombreuses raisons peuvent être responsables de cette sous-estimation.

Tout d'abord, les fortes incertitudes sur la formation des SOA conduisent à penser qu'ils sont probablement sous-estimés par le modèle en été. De plus, les forts biais négatifs du modèle obtenus sur les sites d'Europe du sud, suggèrent que la non prise en compte des poussières minérales provenant de la re-suspension et du transport à longues distances des particules contribue fortement à la sous-estimation du modèle. Cette hypothèse a été vérifiée par Vautard et al. (2005). En partant de la même configuration du modèle, l'étude a montré que la sous-estimation des PM₁₀ est considérablement réduite notamment sur le sud de l'Europe lorsque les concentrations des poussières désertiques sont introduites aux bords du domaine et lorsque le soulèvement des poussières minérales sous l'action du vent est considéré dans le modèle.

Finalement, les forts biais négatifs, accompagnés de faibles corrélations, obtenus sur les sites côtiers en hiver indiquent que les sels marins absents dans le modèle contribuent fortement aux concentrations des PM.

Les résultats de comparaison obtenus pour les composés inorganiques sont plus mitigés. Pour les sulfates, les erreurs normalisées varient entre 30-150% et les corrélations sont comprises entre 0,3 et 0,7, ce qui indique que la chimie aqueuse du soufre reste difficile à simuler, notamment en hiver où les concentrations sont fortement surestimées. La formation aqueuse du sulfate est pH-sensible et de faibles erreurs sur la valeur du pH dans le modèle peuvent engendrer des modifications importantes dans les champs de concentration des sulfates.

Les nitrates sont généralement sous-estimés par le modèle en été (biais -20 à -70%). De meilleurs scores sont obtenus en hiver avec des erreurs normalisées comprises entre 60-100% et des corrélations variant entre 0,4 et 0,7. Cette variabilité saisonnière des erreurs indique que le modèle a tendance à « sur-évaporer » les nitrates en été, ce qui peut être dû aux erreurs sur les variables météorologiques, comme la température et l'humidité qui gouvernent le transfert gaz/particules. L'absence des espèces terrigènes dans le modèle telles que le calcium peut accentuer la sous-estimation des nitrates en phase particulaire en raison de la non prise en compte de la chimie hétérogène (voir section 5.3). Quant aux concentrations d'ammonium, elles sont généralement surestimées par le modèle, même si les corrélations restent satisfaisantes (0,3-0,8).

Cette première étude menée à l'échelle continentale a permis d'évaluer la capacité du modèle à simuler la masse et la composition des aérosols, ainsi que d'identifier les faiblesses du modèle. Cependant, une validation à l'échelle urbaine est plus appropriée pour tester la sensibilité du modèle aux principaux processus gouvernant l'évolution des aérosols et aux paramètres d'entrée, et permet d'améliorer les paramétrisations utilisées.

TAB. 4.1 – Statistiques d’erreurs de comparaison entre les simulations modèles et les observations de PM_{10} à l’échelle continentale, calculées pour l’été et l’hiver 1999 par Bessagnet et al. (2004). L’unité des concentrations est en $\mu g/m^3$.

Composés	Eté				Hiver							
	Biais N. (%) (-)	Biais N. (%) (+)	Erreur N. (%) (-)	Erreur N. (%) (+)	Corrélation (-)	Corrélation (+)	Biais N. (%) (-)	Biais N. (%) (+)	Erreur N. (%) (-)	Erreur N. (%) (+)	Corrélation (-)	Corrélation (+)
PM_{10}	-82,7	+16,9	30,7	84,8	0,09	0,67	-79,5	+41,4	34,0	79,5	0,08	0,75
pH_2SO_4	-57,7	+33,0	32,5	81,7	0,35	0,73	-63,0	+109	41,1	147	0,31	0,73
$pHNO_3$	-71,1	+30,2	67,1	99,5	0,23	0,59	-29,4	+749	56,2	782	0,39	0,70
pNH_4	-39,7	+427	54,1	455	0,27	0,65	+5,9	+419	67,0	428	0,40	0,79

4.3 Évaluation statistique du modèle CHIMERE en Ile-de-France

La validation de la version régionale du modèle CHIMERE a été effectuée en Ile-de-France par Hodzic et al. (2005, a) pour l’année 2003. L’évaluation statistique du modèle a été menée par comparaison avec les observations au sol des PM_{10} et $PM_{2,5}$ issues des stations du réseau AIRPARIF. Les résultats de l’étude, présentés dans ce paragraphe sous forme d’un article intitulé « Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations » ont été publiés dans le journal *Atmospheric Environment*. Un résumé de l’article est proposé dans la suite rappelant les objectifs et les principaux résultats de l’étude. Des études de sensibilité supplémentaires sont également proposées afin de compléter les résultats discutés dans l’article.

4.3.1 Présentation de l’étude

La présente étude a pour objectif d’évaluer la capacité du modèle CHIMERE à simuler l’évolution spatio-temporelle des concentrations de PM en région parisienne. Les simulations du modèle sont comparées avec les observations quotidiennes des stations au sol au cours de la période allant du 1er avril 2003 au 31 mars 2004. L’évaluation du modèle est présentée sous forme d’indicateurs statistiques pour les différentes stations (urbaines, péri-urbaines et rurales) et les périodes estivale et hivernale sont distinguées.

La version du modèle utilisée pour cette étude est décrite dans le Chapitre 3. Elle inclut les améliorations apportées par (Vautard et al. 2005) permettant de prendre en compte les conditions aux limites pour les aérosols à partir des climatologies moyennes mensuelles du modèle global GOCART (Ginoux et al. 2001), ainsi que les émissions de poussières minérales par érosion des sols. Les poussières minérales sont ajoutées dans la fraction primaire des particules (pPPM). De plus, lors de cette étude, le nouvel inventaire d’émission inter-régional d’AIRPARIF pour les principaux composés gazeux et aérosols a été utilisé pour la première fois pour forcer le modèle.

4.3.2 Résultats de validation du modèle CHIMERE en Ile-de-France

Après une brève présentation du modèle CHIMERE et de son module d'aérosol, une description du réseau de surveillance d'AIRPARIF est proposée et les erreurs liées à la mesure des PM sont discutées. Les incertitudes sur les observations, dues au conditionnement des échantillons de mesure, constituent un problème important lors de la validation des modèles d'aérosols et la quantification de ces incertitudes est essentielle à l'interprétation des résultats.

Les résultats de la comparaison montrent la capacité du modèle à reproduire correctement la distribution spatiale des PM au sol, ainsi que la variation temporelle des concentrations au niveau des différentes stations de mesures. En été, les moyennes journalières de PM_{10} sont correctement prévues par le modèle sur toutes les stations avec des coefficients de corrélation dépassant 0,67, un biais moyen ($< 2,5 \mu\text{g m}^{-3}$) et une erreur normalisée ($< 27\%$) relativement faibles. Les biais négatifs obtenus sur une majorité de stations suggèrent que les niveaux de fond de PM_{10} pourraient être sous-estimés par le modèle. En hiver, les différences entre le modèle et les observations sont plus importantes, en particulier sur les stations urbaines où plusieurs pics forts de PM, non observés, sont simulés. Par conséquent, le coefficient de corrélation décroît à 0,59 pour les sites urbains et les concentrations de PM_{10} sont surestimées de plus de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ avec des erreurs normalisées dépassant les 55%. Il est à noter également que les erreurs du modèle sont plus fortes au centre de Paris, comme illustré sur la Figure 4.1.

Les études de sensibilité ont montré que les divergences entre les simulations et les observations de PM_{10} peuvent être dues à plusieurs facteurs, tels que (i) la sous-estimation de la mesure des PM_{10} par l'instrument TEOM, estimée à environ 35% en hiver et provoquée par l'évaporation du nitrate d'ammonium, (ii) la sous-estimation du mélange vertical calculé par le modèle au niveau de la zone urbaine et (iii) la surestimation des émissions locales des PM.

Afin d'améliorer les performances du modèle, des corrections ont été apportées au niveau de la détermination de la hauteur de la couche limite en zone urbaine. Le nitrate d'ammonium a également été soustrait des concentrations de PM_{10} simulées par le modèle, afin de les rendre directement comparables avec les observations. Ces modifications ont permis d'améliorer de façon significative les statistiques de comparaison sur les stations urbaines en hiver : le biais moyen ($< 2 \mu\text{g m}^{-3}$) et l'erreur normalisée ($< 30\%$) ont été considérablement réduits, tandis que le coefficient de corrélation a augmenté jusqu'à 0,64 en moyenne.

L'étude a également mis en évidence une contradiction entre la surestimation des concentrations des PM_{10} en zone urbaine avec la sous-estimation des concentrations de fond particulièrement visible en hiver. L'analyse statistique du biais du modèle effectuée sur l'ensemble des stations urbaines indique que la sous-estimation des niveaux de fond est en grande partie compensée par leur surestimation locale, due à une surestimation des émissions anthropiques de PM, évaluée à 30% en moyenne au centre du domaine.

En été, le manque de masse sur les stations de fond peut être expliqué par des concentrations trop faibles des aérosols organiques secondaires dans le modèle. Ceci est confirmé par la comparaison de la composition moyenne annuelle de l'aérosol parisien avec celle obtenue sur d'autres

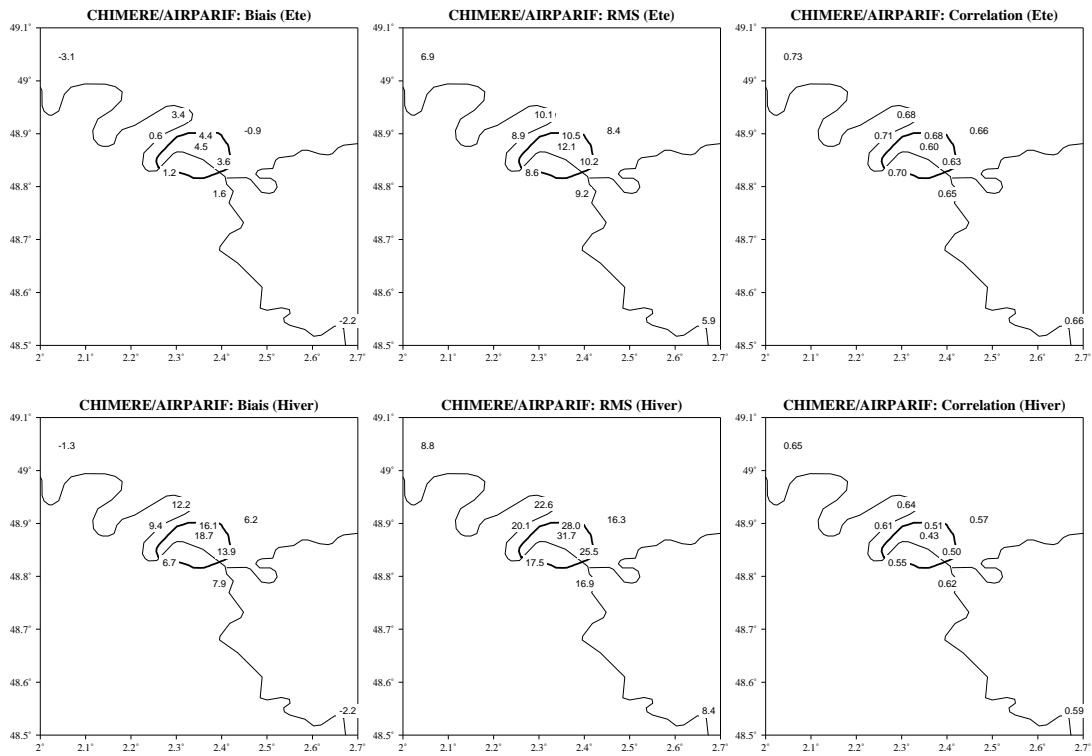


FIG. 4.1 – Répartition spatiale des erreurs statistiques en Ile-de-France.

stations européenne (Hueglin et al. 2005; Putaud et al. 2004). Elle révèle que la contribution relative des SOA à la masse totale des PM₁₀ est sous-estimée d'un facteur 3 dans le modèle. L'augmentation artificielle de la concentration des SOA (facteur 3) permet évidemment d'améliorer les scores.

Finalement, il est important de noter que la compensation d'erreurs entre les différents composés de l'aérosol peut être à l'origine de ces bons résultats obtenus sur la masse totale des PM₁₀ par le modèle. Toutefois, l'absence de ce type de données sur de longues périodes temporelles en région parisienne et plus généralement en France ne permet pas d'étendre cette évaluation sur les principaux constituants de l'aérosol.

4.3.3 Article 1 : Modélisation des aérosols en Ile-de-France



Available online at www.sciencedirect.com



Atmospheric Environment 39 (2005) 5851–5864

**ATMOSPHERIC
ENVIRONMENT**

www.elsevier.com/locate/atmosenv

Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations

A. Hodzic^{a,*}, R. Vautard^a, B. Bessagnet^b, M. Lattuati^c, F. Moreto^c

^aLaboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre-Simon Laplace, 91128 Palaiseau Cedex 1, France

^bInstitut National de l'Environnement Industriel et des Risques, INERIS, Verneuil en Halatte, France

^cAIRPARIF, 75004 Paris, France

Received 6 January 2005; received in revised form 2 June 2005; accepted 13 June 2005

Abstract

The ability of chemistry-transport models (CTMs) to accurately simulate particulate matter in urban areas is still to be demonstrated. This study presents a statistical evaluation of the performances of a mesoscale aerosol CTM over the Paris area, calculated over a long time period. Model simulations are compared to measured particulate matter PM₁₀ and PM_{2.5} levels at monitoring ground stations. In summer, the PM₁₀ daily mean levels are fairly well predicted by the model at all stations with correlation coefficients exceeding 0.67, relatively low biases ($<2.5 \mu\text{g m}^{-3}$) and normalized errors ($<27\%$). The relatively uniform negative biases suggest that the background PM₁₀ levels are underestimated. In winter, discrepancies between the model and observations are more important, in particular at urban sites where several erroneous peaks are simulated. Consequently, the correlation coefficient drops down to 0.59 at urban sites and PM₁₀ values are overestimated by about $10 \mu\text{g m}^{-3}$ with normalized errors exceeding 55%. We assume that discrepancies between simulated and observed PM levels are due to (i) TEOM (tapered element oscillating microbalance) measurement underestimation (35% in winter) caused by the evaporation of ammonium-nitrate, (ii) the under-prediction of the model vertical mixing over the urban heat island and (iii) possible overestimation of local PM emissions. We use corrections for the urban boundary layer height and we subtract ammonium-nitrate from model PM₁₀ concentrations. These modifications significantly improve the comparison statistics at urban sites in winter: the mean bias ($<2 \mu\text{g m}^{-3}$) and normalized error ($<30\%$) are reduced, while the correlation coefficient increased to 0.64. However, the overestimation at urban sites is inconsistent with the underestimation of PM₁₀ background concentrations. The analysis of the total model biases at urban sites reveals that the underprediction of PM₁₀ background levels is largely compensated by their local overprediction due to the overestimation of anthropogenic emissions.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Aerosol modeling; PM₁₀; Model error statistics; Urban aerosol; Model skill

1. Introduction

Atmospheric aerosols are of major scientific interest due to their demonstrated role in climate change and their effect on human health and local visibility. The impact of atmospheric aerosols on the Earth's radiative

*Corresponding author. Tel.: +33 169 33 48 01;
fax: +33 169 33 30 05.
E-mail address: hodzic@lmd.polytechnique.fr (A. Hodzic).

balance is of comparable magnitude to the greenhouse gases' effects (Anderson et al., 2003). Indeed, the overall cooling effect of aerosols is estimated to be up to -2.5 W m^{-2} (IPCC, 2001), while the increase of greenhouse gases produces a warming of 2.4 W m^{-2} . During pollution episodes, anthropogenic aerosols also have a strong optical signature and significantly contribute to atmospheric scattering properties at urban scale. Besides, recent epidemiological studies (Pope, 2000; Moshammer and Neuberger, 2003; Hauck et al., 2004) have established a strong link between aerosol concentrations and significant adverse health effects. The aerosol parameters driving health effects are not yet clearly identified, but aerosol toxicity seems to be related to the mass and the number concentrations of fine particles rather than to their chemical composition. In order to control the particulate matter (PM) levels, the EU and US legislations established target values for the annual and daily mean PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations (particles below 10 and $2.5 \mu\text{m}$ in diameter, respectively). The EU annual average PM_{10} standards are fixed to $40 \mu\text{g m}^{-3}$ for 2005 and to $20 \mu\text{g m}^{-3}$ for 2010 and the daily mean value of $50 \mu\text{g m}^{-3}$ should not be exceeded 35 times yr^{-1} in 2005 and 7 times yr^{-1} in 2010.

In order to investigate the PM pollution in Europe, monitoring networks have been deployed. According to Van Dingenen et al. (2004) and Putaud et al. (2004), the background annual average PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations for continental Europe, derived from 31 European air quality monitoring ground stations, have been 7.0 ± 4.1 and $4.8 \pm 2.4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, over the past decade. In the observed aerosol composition at the surface, organic matter was found to be the major component of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$, except at natural and rural sites where sulfate contributions prevailed. However, a large variability of aerosol concentrations and characteristics was found among different European locations, showing the importance of local aerosol characterization, especially in large cities where aerosols may result both from continental transport and local pollution sources.

In order to test the current knowledge about the atmospheric aerosol physics and chemistry, and in order to predict aerosol concentrations during pollution events, scientists have developed three-dimensional chemistry-transport models (CTMs) including sophisticated aerosol parameterizations (Seigneur, 2001; Hass et al., 2003). Current CTMs need to be evaluated against observations to assess their accuracy to reproduce PM concentrations. Up to now, model evaluations based on statistical comparisons with long-term sets of measurements, have been rarely reported in the literature and most of them deal with the regional scale (Ackermann et al., 1998; Mebust et al., 2003; Van Loon et al., 2003). Seigneur (2001) reviews the state-of-the-art of several aerosol models of different complexity and evaluates

their performances during pollution events in Los Angeles. The daily mean $\text{PM}_{2.5}$ concentrations appear to be predicted within 50% normalized errors for urban-scale models, with however, compensating errors among individual particulate species. In Europe, an exhaustive evaluation of secondary aerosols has been carried out by Hass et al. (2003) comparing simulations from six models to surface measurements of inorganic ions provided by the EMEP and national air quality networks during April to September 1995. For sulfate and ammonium particles, most of the comparisons for station averages fall within a factor of two without any significant systematic bias. Nitrate is systematically overestimated by models. Another model intercomparison study has been recently performed in the framework of the evaluation of the EMEP model (Van Loon et al., 2004). It revealed, in particular, the large gap between simulated and observed PM_{10} mass concentrations. PM_{10} model underestimations could be due to the lack of biogenic sources (Aeolian dust and resuspension), as suggested by Vautard et al. (2005). The poorly known secondary formation of organic matter also could explain part of these discrepancies. Recently, the continental-scale version of the CHIMERE model (Schmidt et al., 2001), used in this study, was evaluated using EMEP background stations for 1999 (Bessagnet et al., 2004). Correlation coefficients calculated on PM_{10} vary between 0.3 and 0.7 with normalized errors between 30% and 80%. Like other European models CHIMERE underestimates PM concentrations particularly in dry regions (lack of dust emission and transport from Saharan regions) and coastal sites (no sea salt).

While large-scale models are useful tools to study the continental transport of pollutants and to evaluate emission reduction policies, a higher spatial resolution is required to evaluate the exposure of the population to PM pollution in urban areas (Jacobson, 1997; Pai et al., 2000). Long-term aerosol model evaluation studies at urban scale applied to different geographical locations are needed. The aim of this article is to evaluate the skill of the urban-scale version of the CHIMERE model in simulating fine particle mass concentration (PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$). The city of Paris is chosen as the application area, because (i) it is one of the largest cities in Europe and, due to its geographical situation, (ii) the flow does not undergo complex-terrain effects such as breezes and (iii) the local pollution signal is easy to distinguish from the background (Vautard et al., 2001). Simulated mass concentrations are compared, in a statistical manner, to routine measurements provided by AIRPARIF air quality monitoring network over the period running from 1 April 2003 to 31 March 2004.

In Section 2, the CHIMERE model and its aerosol module are briefly described. In Section 3, the AIRPARIF monitoring network is presented and the possible measurement errors are discussed. In Section 4, the

evaluation of the model is performed by means of statistical indices for the two main calendar seasons. Sensitivity to the vertical mixing and secondary organic aerosols is discussed. The contribution of locally emitted and transported PM₁₀ levels to statistical scores is also evaluated. Section 5 contains a conclusion.

2. Model formulation and forcing

2.1. General model configuration

CHIMERE is a three-dimensional CTM that simulates gas-phase chemistry (Schmidt et al., 2001; Vautard et al., 2001), aerosol formation, transport and deposition (Bessagnet et al., 2004; Hodzic et al., 2004; Vautard et al., 2005) at European and urban scales. It has been designed with the aim of both performing episodic and long-term simulations at various spatial scales ranging from local to regional scale, on a personal computer or a workstation. The latest versions of the model and their documentation are available for download on the web site <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>. The general performances of the model for the simulation of ozone and aerosols can be found in the previous references. In the present application, the model is run at an urban scale over a domain covering the greater Paris metropolitan area. The model domain approximately spans from 1.2°E to 3.6°E and from 47.9°N to 49.5°N with a 6 km grid size resolution. The vertical resolution consists of eight vertical layers of various thickness extending from ground to 500 hPa. The first layer is 50 m deep and subsequent layer depths increase with height. The upper layer is 2 km thick and extends to about 5.5 km. Boundary conditions are provided by a prior regional, large-scale simulation, covering Western Europe with a 1/2° resolution, using the Vautard et al. (2005) version of the model. Boundary conditions of regional simulations are taken from climatologies of the MOZART global CTM (Horowitz, 2003). For aerosol species, concentrations issued from monthly means of the GOCART model (Ginoux et al., 2001) are used, as in Vautard et al. (2005).

The model simulates the concentration of 44 gaseous species and six aerosol chemical compounds. The gas-phase chemistry scheme (Lattuati, 1997) has been extended to include sulfur aqueous chemistry, secondary organic chemistry and heterogeneous chemistry of HONO (Aumont et al., 2003) and nitrate (Jacob, 2000).

2.2. Aerosol formulation

The population of aerosol particles is represented by a sectional formulation, assuming discrete aerosol size sections and considering the particles of a given section to be internally mixed. Six diameter bins ranging

between 10 nm and 40 μm, with a geometric increase of bin bounds, are used. The aerosol module accounts for both inorganic and organic species, of primary or secondary origin, such as primary particulate matter (PPM), sulfates, nitrates, ammonium, secondary organic species (SOA) and water. PPM is composed of primary anthropogenic species such as elemental and organic carbon, and mineral materials.

Sulfate is produced from gaseous and aqueous oxidation of SO₂ (Berge, 1993). Nitric acid is produced in the gas phase by NO_x oxidation, and also by heterogeneous reaction of N₂O₅ on the aerosol surface (Jacob, 2000). Issued directly from primary emissions, ammonia is converted into aerosol phase (mainly ammonium-nitrate and ammonium-sulfate) by neutralization with nitric and sulfuric acids. Secondary organic aerosols are formed by condensation of biogenic and anthropogenic hydrocarbon oxidation products; they are partitioned between the aerosol and gas phase through a temperature-dependent partition coefficient (Pankow, 1994). A look-up table method, set up from the ISORROPIA equilibrium model (Nenes et al., 1998, 1999), is used to calculate concentrations at equilibrium for inorganic aerosols composed of sulfate, nitrate, ammonium and water. Dynamical processes influencing aerosol population are also described. New particles are formed by nucleation of H₂SO₄ (Kulmala et al., 1998) and grow due to the coagulation and condensation of semi-volatile species. The coagulation process applied for a multicomponent system is calculated as in Gelbard and Seinfeld, (1980). Aerosols can be removed by dry deposition (Seinfeld and Pandis, 1998) and wet removal (Guille et al., 1998; Tsyro 2002). Particles can be scavenged either by coagulation with cloud droplets or by precipitating drops. Further description of the parameterization used for different processes can be found in Bessagnet et al., (2004).

Transport of Saharan dust from the GOCART boundary conditions, as well as within-domain erosion are considered, using the formulation of Vautard et al. (2005). Resuspension of material other than soil particles is not taken into account because of the large uncertainty.

2.3. Meteorological input

CHIMERE requires several meteorological variables as input data, such as wind, temperature, mixing ratio for water vapor and liquid water in clouds, 2-m temperature, surface heat and moisture fluxes and precipitation. As in Hodzic et al. (2004), the meteorological fields for both urban and regional CHIMERE domains were generated using the NCAR mesoscale modeling system MM5 (Dudhia, 1993). Meteorological simulations are performed with a two-way nesting procedure with two domains of respective resolutions

15 and 5 km and 25 vertical levels. The smallest meteorological domain encompasses the CHIMERE domain. The meteorological variables are linearly interpolated on the CHIMERE grid. Regional CHIMERE simulations are forced by MM5 simulations over Europe with a 36-km resolution. As shown by Liu et al. (2004), in the MM5 V3.6.2 version, friction velocity can be largely overestimated, due to the simplified estimation of the convective velocity scale. Here the calculation of friction velocity uses the classical formula proposed by Beljaars (1994), with a fixed height scale $Z_i = 1500$ m.

2.4. Emission data base

The model requires hourly spatially resolved emissions for the main anthropogenic gas and aerosol species. For the large-scale simulations, the anthropogenic emissions for NO_x , CO, SO_2 , NMVOC and NH_3 gas-phase species, and for $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} are provided by EMEP (Vestreng, 2003) with a spatial resolution of 50 km. For the urban-scale simulations around Paris, the new AIRPARIF emission inventory is used. This inventory includes the emission estimates of NO_x , CO, SO_2 , NMVOC, NH_3 , PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ for the year 2000. It extends over a 441×468 km wide area around Paris with a spatial resolution of 1 km. The emissions are computed for three typical days in July and December (weekday, Saturday and Sunday) and hourly distributed. The inventory takes into account emissions from line sources (streets and highways), area sources (local heating) and large point sources. The general methodology used for emission inventory, called the “bottom-up approach”, consists in coupling European emission factors (CORINAIR, TNO) with statistical information describing sources’ activity. For large point sources, emissions are calculated using the tax on polluting activities or energetic consummation. Emissions for road transport are based on real flux and average speed measured on Ile de France for 2000 and on COPERT III emission factors (AIRPARIF, 2004). The NO_x emissions are partitioned into NO (90%), NO_2 (9.2%) and HONO (0.8%). The NMVOC speciation into appropriate classes for the chemical mechanism is carried out according to IER methodology (Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung). The PM emissions are partitioned into three size bins: $\text{PM}_{2.5}$, particles between $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} and particles larger than PM_{10} . There is no chemical speciation for PM emissions. Most of the urban PM emissions come from road transport (46%), due for a half, to diesel combustion and for a half to brake, tyre wear and road erosion. Other important sources of PM are production processes (23%) and the residential combustion (17%).

The uncertainties in the emission estimates are an important issue in the aerosol modeling. The comparison of total PM emissions over the Paris region

indicates that the local emission estimates used in this study are a factor 2–3 lower than the regional ones (EMEP): e.g. the PM_{10} annual primary emission mass over the Paris area is close to 69 kT year^{-1} in the EMEP database compared to 22 kT year^{-1} in the local inventory. The inconsistency of local versus regional EMEP estimates probably results from the methodology applied to distribute the total national emissions (provided by different countries) over the EMEP grid. As the gridded emissions have not been reported for France, the total emissions have been distributed according to the population density over the EMEP grid (Vestreng, 2003). Therefore, in the EMEP inventory, the PM emissions over the Ile-de-France area account for 20% of the total national emissions, compared to 5–10% in the AIRPARIF inventory. Similar results are observed for other primary pollutants indicating that the regional EMEP emissions are overestimated over the Paris region. The methodology used to construct the AIRPARIF local inventory is expected to provide the emission estimates closer to the reality.

2.5. Model simulations

In this study, the model is run from 27 March 2003 to 31 March 2004 for both regional- and urban-scale versions. The simulations are performed in time slices of 5 consecutive days, each new period being initialized by the previous one, so that the concentrations are continuous in time. The first spin-up run of 5 days is used to initialize the model.

3. PM observations

3.1. The AIRPARIF network

In order to evaluate the atmospheric CTM, simulated concentrations are compared with the AIRPARIF air quality monitoring network observations. Routine measurements of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations over the Paris agglomeration have been performed since 1996 and are available, respectively, at 14 and 5 ground stations during our study period. Fig. 1 shows the location of aerosol measurement sites.

Fig. 2 shows the evolution of the annual mean PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations between 1998 and 2003 observed at different AIRPARIF measurement sites. At urban and near-city stations, the PM_{10} concentrations range from 22 to $24 \mu\text{g m}^{-3}$ with no significant inter-annual trend, while at traffic stations the PM_{10} values decrease from $50 \mu\text{g m}^{-3}$ in 1998 to $43 \mu\text{g m}^{-3}$ in 2000. At the only background station, data are available since 2002 and the concentrations are about $15 \mu\text{g m}^{-3}$. The EU annual PM_{10} standard of $40 \mu\text{g m}^{-3}$ expected in 2005 is exceeded at traffic stations, while urban and

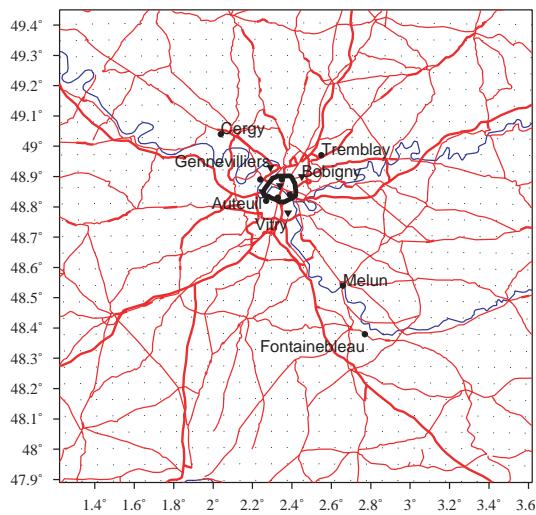


Fig. 1. CHIMERE geographical domain and AIRPARIF monitoring network over the Ile-de-France area. Model horizontal grid (dots), as well as main roads and the contour of the city of Paris are represented. Heavy dots and triangles indicate the location of the PM₁₀ and PM_{2.5} monitoring stations, respectively. Characteristics of each station are given in Table 1.

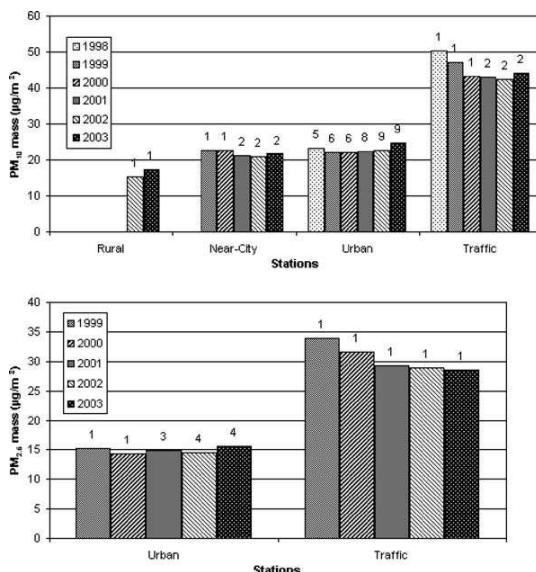


Fig. 2. Evolution of PM₁₀ and PM_{2.5} annual mean mass concentrations observed at rural, near-city, urban and traffic AIRPARIF monitoring sites between 1998 and 2003. The number of considered stations is indicated over each bar.

near-city sites are above the PM₁₀ standard of 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ targeted for 2010. The PM_{2.5} concentrations have been measured at four urban and one traffic stations since

1999. At background urban sites, PM_{2.5} concentrations lie close to 15 $\mu\text{g m}^{-3}$, while at the traffic site, they reach about 30 $\mu\text{g m}^{-3}$. The order of magnitudes of concentrations encountered in and near Paris is similar to that observed at other European measurement sites (Van Dingenen et al., 2004).

3.2. Uncertainty of observations

One major difficulty encountered when trying to evaluate the performances of the aerosol model using ground observations is in quantifying the uncertainties in measurements. The mass concentration of the PM fraction is determined continuously using a Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM). All stations of the network are equipped with the same type of instruments, providing a homogeneous set of data. The principle of the TEOM measurement is based on the frequency of mechanical oscillation of a tapered glass tube which is directly proportional to its mass. Changes in the effective mass of the tube, due to the deposition of particles, lead to a change in the resonance frequency. In order to minimize errors due to the condensation of the water on the filter and to remove water in aerosol particles, a routine TEOM instrument dries the sampled air stream by heating the inlet at 50 °C. This could lead to the evaporation of ammonium nitrates and semi-volatile organic species and cause a significant decrease in the PM mass determination (Allen et al., 1997). The importance of this artifact strongly depends on the aerosol chemical composition and on meteorological conditions. This effect can be quantified by comparison between TEOM observations and observations from the reference instrument, the gravimetric filter sampler, operating at ambient temperature. According to previous studies (Van Loon et al., 2003; Charron et al., 2004), the PM₁₀ concentrations measured by TEOM are underestimated between 20% and 50%, depending on the season and the site in continental areas. The underestimation is larger in winter than in summer, because in summer ambient and instrument temperatures are closer to one another.

In the present study, this measurement uncertainty is quantified by using both measurement methods at one site, located in Gennevilliers, in the close suburb northwest of Paris (see Fig. 1). During Winter 2002–2003 and a few weeks in 2003 and 2004, the site was equipped with the reference PARTISOL gravimetric instrument for PM₁₀ measurement. A scatter plot of TEOM versus PARTISOL measurements of the daily mean PM₁₀ concentrations is presented in Fig. 3. It appears clearly that in summer TEOM and PARTISOL measurements are similar, except rare underestimations of the TEOM instrument during the transitional months of April and September. However, in winter the TEOM instrument tends to underestimate the PM₁₀

concentrations about 35% on average. This underestimation may be one source of discrepancy between the modeled and measured PM mass concentrations.

4. Comparison statistics for PM mass concentrations

We now compare the simulations and the observations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ over the Paris area. The model's skill is evaluated using daily mean PM concentrations and statistics such as bias, normalized and root mean square errors (RMS) and correlation coefficients.

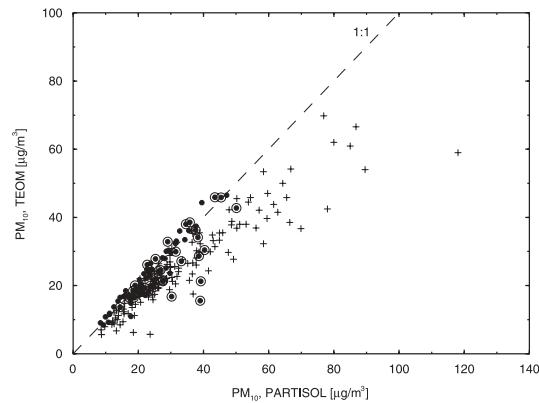


Fig. 3. TEOM versus PARTISOL measurements of daily mean PM_{10} concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) at Gennevilliers urban site ($48.93^\circ\text{N}, 2.29^\circ\text{E}$) from 1 September 2002 to 31 March 2004. Summer data (Apr.–Sep. $N = 90$) are represented by filled circles and transitional months (Apr. and Sep.) are surrounded by large circles; winter data (Oct.–Mar. $N = 131$) are indicated by crosses.

4.1. Spatial distribution of simulated versus observed PM concentrations

The spatial distribution of the seasonal daily mean PM_{10} concentrations predicted by the model and observed at AIRPARIF stations is shown in Fig. 4. The highest concentrations are found over Paris and close suburban area, due to the concentration of primary emissions. Rural areas, away from important emission sources, undergo background aerosol pollution levels, except for a few locations which are influenced by point source emissions. In summer, the simulated PM_{10} mean concentrations reach $25\text{--}30 \mu\text{g m}^{-3}$ in Paris and $15\text{--}18 \mu\text{g m}^{-3}$ in rural areas, while the observed ones lie in the range $20\text{--}27 \mu\text{g m}^{-3}$ at urban stations and reach about $18\text{--}20 \mu\text{g m}^{-3}$ at the Fontainebleau rural station. The model therefore shows a relatively good agreement with observations. In winter, the PM levels are higher with PM_{10} concentrations up to $30\text{--}40 \mu\text{g m}^{-3}$ in Paris center. These levels are mainly due to higher particulate emissions, and also due to a lower boundary layer height limiting vertical dispersion of pollutants. However, this seasonal difference is not in agreement with observations: at urban stations, the model overestimates observed PM_{10} concentrations ($19\text{--}23 \mu\text{g m}^{-3}$), while at near-city and rural stations the concentrations are rather similar. As we shall see later, the TEOM measurement errors, close to 35% in winter (Section 3.2), explain a part of the model overestimation, but not all.

The mean statistical indicators (bias, RMS error and correlation coefficients) obtained at different monitoring sites are presented in Table 2. The calculated biases indicate a slight overestimation of PM_{10} concentrations ($<5 \mu\text{g m}^{-3}$) at Paris stations in summer and a larger one ($6\text{--}19 \mu\text{g m}^{-3}$) in winter. Close suburban area presents lower biases, except the station of Gennevilliers.

Table 1
AIRPARIF aerosol monitoring network operational for 2003/2004

Code	Station	Longitude ($^\circ\text{E}$)	Latitude ($^\circ\text{N}$)	Type	Pollutants
AUT	Auteuil	2.25	48.85	Traffic	$\text{PM}_{10}, \text{PM}_{2.5}$
BOB	Bobigny	2.45	48.90	Urban	$\text{PM}_{10}, \text{PM}_{2.5}$
CER	Cergy Pontoise	2.04	49.04	Urban	PM_{10}
FON	Fontainebleau	2.77	48.38	Rural	PM_{10}
GEN	Gennevilliers	2.29	48.93	Urban	$\text{PM}_{10}, \text{PM}_{2.5}$
ISSY	Issy-les-Moulineaux	2.27	48.82	Urban	PM_{10}
DEF	La Defense	2.24	48.89	Urban	PM_{10}
MEL	Melun	2.66	48.54	Near-city	PM_{10}
PA01	Paris 1st	2.34	48.87	Urban	$\text{PM}_{10}, \text{PM}_{2.5}$
PA12	Paris 12th	2.39	48.84	Urban	PM_{10}
PA18	Paris 18th	2.35	48.89	Urban	PM_{10}
PVB	Place Victor-Basch	2.33	48.83	Traffic	PM_{10}
TRM	Tremblay-en-France	2.55	48.97	Near-city	PM_{10}
VTY	Vitry-sur-Seine	2.38	48.78	Urban	$\text{PM}_{10}, \text{PM}_{2.5}$

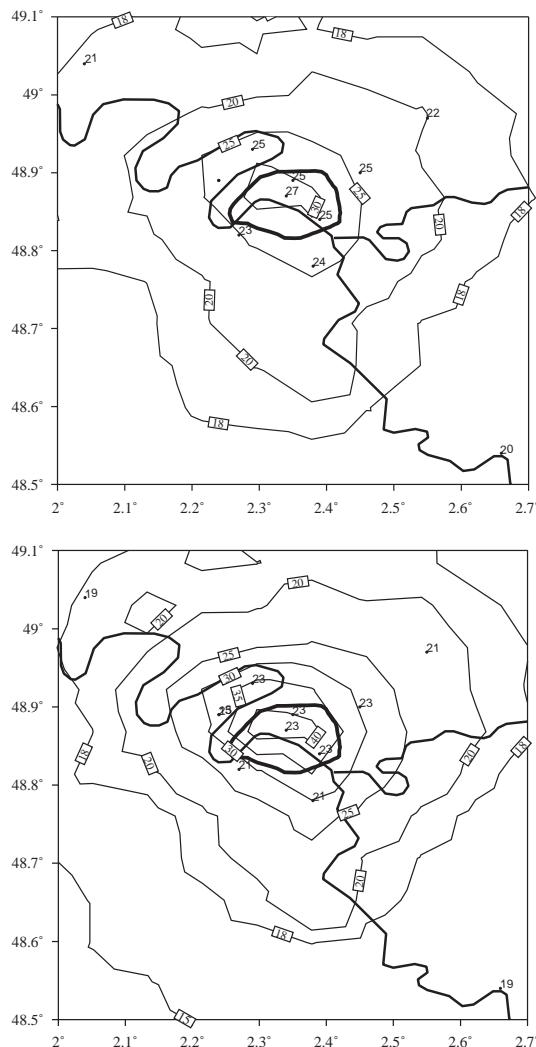


Fig. 4. Spatial distribution of PM₁₀ concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) simulated by the CHIMERE model (contours) and observed at AIRPARIF stations from 1 April to 30 September 2003 (left column) and from 1 October 2003 to 31 March 2004 (right column). Fontainebleau station indicates 18 $\mu\text{g m}^{-3}$ in summer and 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ in winter.

At near-city and rural stations, the observed PM₁₀ levels are underestimated by the model. RMS errors are higher where correlation coefficients are lower, in the city center (particularly in winter: 17–32 $\mu\text{g m}^{-3}$; 0.43–0.55, respectively). The model exhibits its poorest skill at the urban station Paris 1st. It should be also noticed that despite slight differences between urban stations, the model bears quite similar features for different categories of stations. The simulated PM_{2.5} displays similar spatial structures, due to the small size of the most

abundant emitted aerosol particles in the urban area. However, the lack of PM_{2.5} stations, especially in rural areas, does not allow confirmation of this behavior in the observations.

4.2. Time series of simulated and observed PM concentrations

Fig. 5 shows the time series of the daily mean PM₁₀ concentrations simulated by CHIMERE model and observed at AIRPARIF stations. Since all stations of the same category display similar features, the results are discussed in terms of the mean values, averaged over all urban, near-city, rural and traffic monitoring sites. Detailed performances for each station are given in Table 2.

In summer, the time series show the skill of the model in faithfully reproducing the PM levels and their time variations. This is the case in particular for PM₁₀ at urban stations where the correlation coefficient reaches 0.7 with a relatively low bias and normalized error (1.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 25%, respectively). At near-city and rural stations, the observed time variations are well captured by the model: the correlation coefficients reach 0.71 and 0.67, respectively. However, the PM₁₀ levels are underestimated (2–2.5 $\mu\text{g m}^{-3}$) at both site types in particular from June to September. Discrepancies between simulations and observations are primarily found during the PM pollution events. During Summer 2003, the most important PM episode took place from 5 to 13 August during the great heat wave, with high daily mean concentrations of PM₁₀ observed at all stations ($>30 \mu\text{g m}^{-3}$). The highest daily mean values were observed on 8 August, with PM₁₀ mean concentrations close to 70 $\mu\text{g m}^{-3}$ at urban and 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ at near-city and rural stations. For the same day the model predicts 45 $\mu\text{g m}^{-3}$ at urban and 35–38 $\mu\text{g m}^{-3}$ at near-city and rural stations. During this episode, the model underestimation of about 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ is mainly due to the underestimation of PM₁₀ background levels. Actually, several reasons could explain the regional underestimation during summer:

- SOA production is probably underestimated due to uncertainties in chemical processes, especially during August 2003 (Bessagnet et al., 2004; Hodzic et al., 2004);
- continental inventory may be deficient, as some anthropogenic and biogenic sources are missing; and
- important forest fires that took place in Portugal during that period are not taken into account here.

In winter, discrepancies between predicted PM levels and TEOM measurements are frequent in particular at urban stations where the model predicts several

Table 2
Comparison of observed and simulated PM_{10} daily mean concentrations

Stations	Mean obs. ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Bias ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Normalized error (%)		RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Correlation		Number of days	
	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter
Bobigny (U)	25.18	23.25	-0.87	6.17	26.11	45.05	8.41	16.29	0.66	0.57	181	172
Cergy Pontoise (U)	21.20	19.38	-3.14	-1.33	26.33	31.55	6.90	8.79	0.73	0.65	180	166
Fontainebleau (R)	17.70	15.40	-2.24	-0.78	26.97	36.07	6.08	7.23	0.67	0.59	182	182
Gennevilliers (U)	24.75	23.00	3.39	12.16	30.91	65.08	10.07	22.56	0.68	0.64	171	179
Issy-les-Moulineaux (U)	23.46	21.27	1.20	6.65	27.90	50.99	8.63	17.47	0.70	0.55	177	183
La Defense (U)	25.80	23.35	0.64	9.38	23.58	54.01	8.92	20.12	0.71	0.61	182	180
Melun (NC)	19.30	18.78	-2.17	-2.16	25.84	32.10	5.91	8.40	0.66	0.59	164	171
Paris 1st (U)	26.78	22.79	4.47	18.69	32.31	92.73	12.12	31.67	0.60	0.43	178	176
Paris 12th (U)	25.13	22.92	3.62	13.90	31.01	71.82	10.20	25.50	0.63	0.50	174	177
Paris 18th (U)	25.16	23.29	4.43	16.07	31.79	80.02	10.48	28.02	0.68	0.51	178	179
Tremblay-en-France (NC)	22.35	20.57	-2.55	0.59	22.82	30.86	7.04	8.12	0.67	0.69	171	177
Vitry-sur-Seine (U)	24.25	21.30	1.58	7.89	29.96	52.59	9.24	16.91	0.65	0.62	155	177
Mean urban stations	24.73	22.36	1.62	9.86	24.82	55.36	8.28	19.25	0.70	0.59	183	184
Mean near-city stations	21.10	19.73	-2.51	-0.86	23.02	27.49	6.24	7.50	0.71	0.67	183	183
Mean rural stations	17.70	15.40	-2.24	-0.78	26.97	36.07	6.08	7.23	0.67	0.59	182	182

(*): The bias is computed as follows: Bias ($\mu\text{g m}^{-3}$) = $(1/N) \sum_i (M_i - O_i)$; the RMS and normalized errors are defined as:

$\text{RMSE} (\mu\text{g m}^{-3}) = \sqrt{(1/N) \sum_i (M_i - O_i)^2}$ and $\text{NError}(\%) = (100/N) \sum_i |(M_i - O_i)/O_i|$, where N is the number of samples, O_i are observations and M_i are model predictions. (U) urban, (NC) near-city and (R) rural sites.

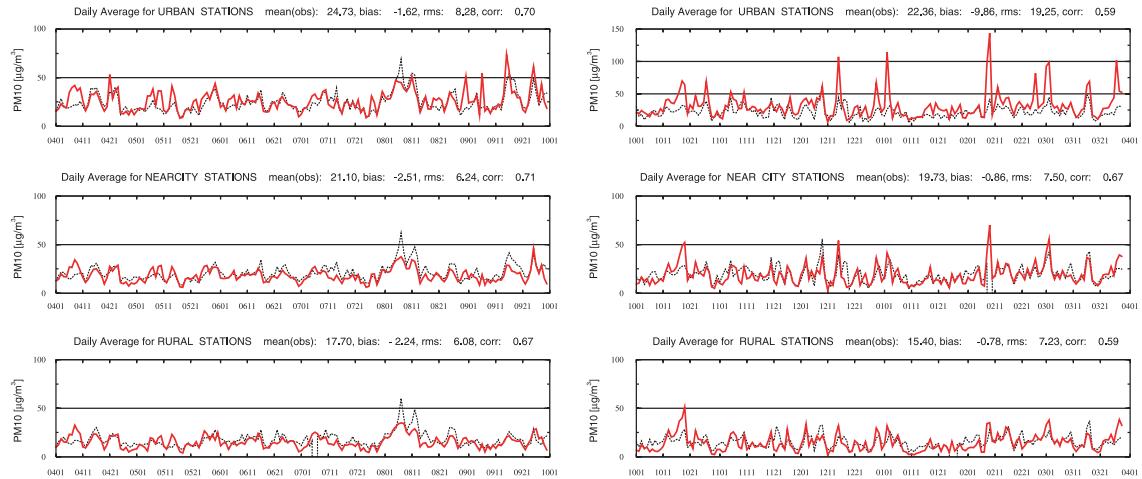


Fig. 5. Time series of daily mean PM_{10} concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) simulated by the CHIMERE model (solid line) and observed at AIRPARIF stations (dotted line) from 1 April to 30 September 2003 (left column) and from 1 October 2003 to 31 March 2004 (right column).

erroneous peaks in the daily average PM_{10} concentrations ($100\text{--}150 \mu\text{g m}^{-3}$). As a consequence, the correlation coefficient drops down to 0.59 and large bias ($10 \mu\text{g m}^{-3}$) and normalized error (55%) values are found. By contrast, at near-city and rural stations the model gives almost unbiased values: biases do not exceed $1 \mu\text{g m}^{-3}$ and normalized errors range from 27% to 36%. This significant overestimation of the urban PM

daily mean values as compared with TEOM observations at urban stations may be due to several factors, such as (i) the TEOM underestimation discussed in Section 3.2, (ii) the underestimation of the boundary layer depth, and (iii) the overestimation of the anthropogenic emissions. The sensitivity of the predicted PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ levels to these factors has been evaluated (Tables 3 and 4).

(i) The TEOM underestimation due to ammonium-nitrate evaporation significantly contributes to discrepancies between the model and observations as could be noticed during ammonium-nitrate episodes of 29 March 2004 and 6–11 April 2003, as shown by Fig. 6, when PARTISOL measurement types were available. The simulated PM_{10} concentrations fit better with PARTISOL measurements, but ammonium-nitrate does not

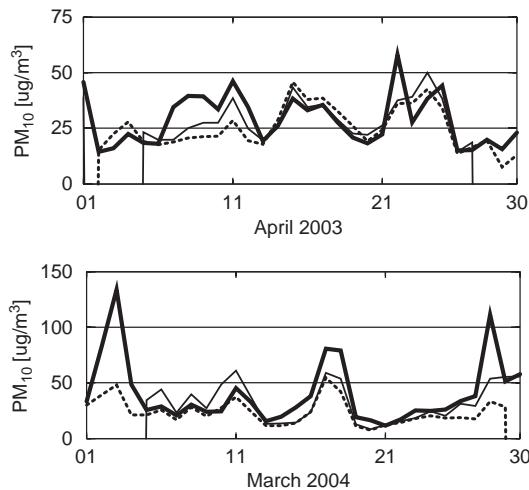


Fig. 6. Daily mean PM_{10} concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) simulated by CHIMERE (thick line) and observed at Gennevilliers using both routine TEOM (dotted line) and reference PARTISOL (thin line) instruments.

fully explain the model overestimation during this episode. In order to evaluate the impact of these measurement errors during the whole year, the TEOM PM_{10} concentrations are compared to model PM_{10} concentrations with ammonium-nitrate removed. The model performances are generally improved during both winter and summer periods, as shown in Table 3. At urban stations, the normalized and RMS errors decrease and the overestimation of PM_{10} concentrations is considerably reduced in winter. In summer, the PM_{10} overestimation is replaced by an underestimation and the correlation between the model and observations is improved. At near-city and rural stations the model underestimation is increased and reaches $4\text{--}5 \mu\text{g m}^{-3}$. The magnitude of model erroneous peaks is significantly reduced ($<120 \mu\text{g m}^{-3}$). However, they are not totally removed as most of the model particulate mass is due to primary aerosol matter.

(ii) Another potential source of model/TEOM discrepancy is the vertical dispersion of pollutants. The MM5 boundary layer structure within the city is poorly simulated, as also shown by Liu et al. (2004), due to the absence of a specific urban soil model and other factors (like anthropogenic extra heat fluxes) inhibiting the development of an urban heat island associated with a specific boundary layer structure. A careful examination of time series for several species shows that erroneous PM_{10} peaks occur simultaneously with erroneous peaks in the urban concentration of other primary species like nitrogen oxides NO_Y , reinforcing the hypothesis of a wrong dispersion. In order to fix this problem, a minimal boundary layer height of 100 m is imposed

Table 3

Comparison of observed and simulated PM_{10} daily mean concentrations: (a) PM_{10} from reference run, (b) “ PM_{10} minus ammonium-nitrate”, (c) PM_{10} after correction of the boundary layer height, (d) “ PM_{10} minus ammonium-nitrate” after correction of the boundary layer height, and (e) previous experience with increased SOA mass

	Urban stations					Near-City stations					Rural stations				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
<i>Summer scores</i>															
Mean mod. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	26.35	23.94	24.49	22.15	27.31	18.59	16.13	18.41	15.96	20.38	15.46	13.30	15.43	13.29	17.16
Bias ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.62	-0.79	-0.24	-2.58	2.58	-2.51	-4.96	-2.69	-5.13	-0.72	-2.24	-4.39	-2.27	-4.41	-0.54
Normalized error (%)	24.82	21.29	22.20	20.45	23.01	23.02	25.07	23.28	25.62	19.84	26.97	27.39	26.93	27.42	24.07
RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	8.28	7.07	7.22	6.79	7.43	6.24	6.92	6.28	7.02	4.88	6.08	6.38	6.08	6.39	5.09
Correlation	0.70	0.75	0.73	0.78	0.82	0.71	0.80	0.72	0.80	0.84	0.67	0.77	0.67	0.77	0.80
Number of days	183	183	183	183	183	183	183	183	183	183	182	182	182	182	182
<i>Winter scores</i>															
Mean mod. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	32.22	26.75	29.47	24.18	25.47	18.87	13.78	18.49	13.45	14.60	14.62	9.81	14.57	9.77	10.88
Bias ($\mu\text{g m}^{-3}$)	9.86	4.39	7.11	1.82	3.11	-0.86	-5.95	-1.24	-6.28	-5.13	-0.78	-5.58	-0.83	-5.62	-4.51
Normalized error (%)	55.36	36.75	45.32	28.73	31.47	27.49	30.78	27.24	32.04	29.11	36.07	39.33	35.93	39.36	36.81
RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	19.25	14.19	14.62	10.11	11.09	7.50	8.46	7.48	8.66	8.01	7.23	7.64	7.20	7.64	7.15
Correlation	0.59	0.58	0.64	0.64	0.66	0.67	0.68	0.67	0.69	0.69	0.59	0.60	0.59	0.61	0.62
Number of days	184	184	184	184	184	183	183	183	183	183	182	182	182	182	182

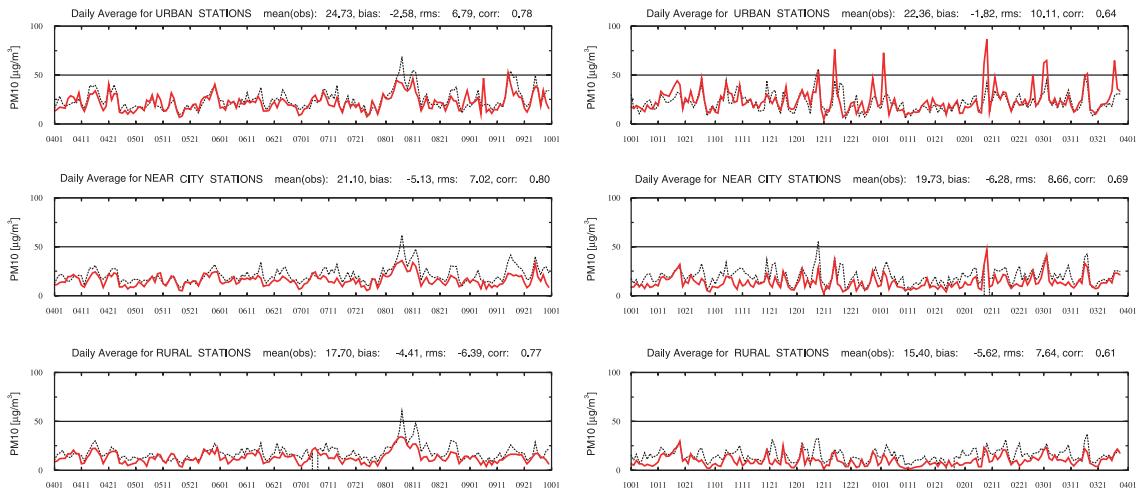


Fig. 7. Time series of daily mean PM₁₀ concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) simulated by CHIMERE model (solid line) and observed at AIRPARIF stations (dotted line) from 1 April to 30 September 2003 (left column) and from 1 October 2003 to 31 March 2004 (right column). The simulated PM₁₀ mass does not account for ammonium-nitrate.

and an additional heat flux set to 10 W m^{-2} in the calculation of CHIMERE (not MM5) diffusivity is considered, over grid cells entirely covered with urban land use. For intermediate urban land cover the boundary layer depth and sensible heat flux are linearly interpolated between these bounds and their MM5 values. These modifications allow a large improvement of model simulations at urban sites (Table 3). The erroneous PM₁₀ peaks almost disappear ($< 100 \mu\text{g m}^{-3}$) without spoiling the other simulated days, and statistical indicators are improved: the correlation rises to 0.64, and the mean bias and the normalized error are reduced ($7 \mu\text{g m}^{-3}$ and 45%, respectively). Additional sensitivity studies (not reported here) confirmed the nonsystematic character of the model PBL height underestimation and indicated the necessity of a specific correction of PBL height over the city of Paris.

(iii) Discrepancies between the modeled and observed PM concentrations are considerably reduced when the two (previously mentioned) corrections are taken into account (Fig. 7). This is the case especially at urban sites where the bias and the normalized error decrease to $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ and 29% during the winter period (Table 3). However, an inconsistency between urban overprediction of PM₁₀ levels and suburban underprediction can be noticed. Indeed, the comparison reveals an important lack in PM₁₀ background mass levels probably balanced by an overestimation of local PM emissions. This statement is confirmed by the scatterplot of simulated and observed PM₁₀ versus NO_Y concentrations obtained at urban stations during the winter period (Fig. 8). It appears clearly that simulated PM₁₀/NO_Y ratios are greater than the observed ones. As the PM₁₀ are mainly

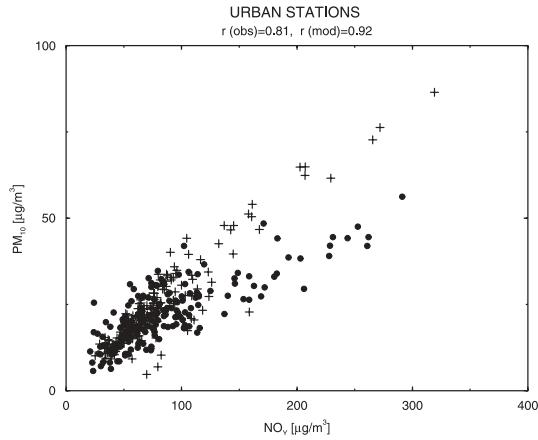


Fig. 8. Scatter plot of daily mean PM₁₀ versus NO_Y concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) observed at AIRPARIF stations (dots) and simulated by the CHIMERE model (crosses) during the winter period. The simulated PM₁₀ mass does not account for ammonium-nitrate.

composed of primary particles (Table 6), the comparison highlights an overestimation of PM local emissions. Additional sensitivity studies have also confirmed the model sensitivity to emission data during winter season. An emission reduction of 30% conduces to a considerable improvement of model performances over urban stations: the model mean bias and RMS error are significantly reduced, respectively, by 65% and 25%, and the correlation coefficients are increased in the Paris center.

Table 4
Comparison of observed and simulated PM_{2.5} daily mean concentrations

	Summer					Winter				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
Mean mod. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	16.33	14.66	15.10	13.47	17.51	21.77	17.64	19.78	15.79	16.82
Bias ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.81	0.14	0.57	-1.05	2.98	7.14	3.01	5.15	1.15	2.19
Normalized error (%)	33.12	26.51	28.39	23.89	33.26	69.33	48.01	57.05	38.38	41.98
RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	6.02	5.00	5.21	4.65	5.72	13.87	10.45	10.64	7.83	8.55
Correlation	0.60	0.66	0.63	0.71	0.76	0.47	0.44	0.52	0.49	0.51
Number of days	183	183	183	183	183	184	184	184	184	184

Table 5
Contribution of local and background errors to total urban model biases and RMS errors ($\mu\text{g m}^{-3}$) for PM₁₀ predictions

	Summer	Winter
Bias (total)	-2.65	1.79
Bias (background)	-4.44	-5.60
Bias (local)	1.74	7.39
RMS (total)	6.86	10.09
RMS (background)	6.41	7.62
RMS (local)	4.94	11.35

The analysis of model errors (biases and RMS) confirms this discrepancy. We quantify the contribution of the locally produced (within the domain) versus transported PM₁₀ mass to the total model errors obtained at urban sites. Table 5 shows biases and RMS errors of PM₁₀ at the Fontainebleau rural station, representative of background imported PM₁₀, and of mean urbanstations PM₁₀ minus Fontainebleau PM₁₀, representative of the local PM₁₀ production. The examination of scores reveals that the relatively low total bias ($1.8 \mu\text{g m}^{-3}$) obtained in winter at urban stations results from the error compensation between the very large model PM₁₀ local production and the very low simulated background concentrations. The local PM₁₀ production is overestimated with a mean bias of $7.4 \mu\text{g m}^{-3}$, while the background PM₁₀ levels are underestimated with quite the same order of magnitude ($5.6 \mu\text{g m}^{-3}$). The RMS error due to the local production ($11.3 \mu\text{g m}^{-3}$) is higher than the one caused by the large-scale transport ($7.6 \mu\text{g m}^{-3}$). In summer, discrepancies are mostly due to the underestimation of the PM₁₀ background levels characterized by negative bias of $4.4 \mu\text{g m}^{-3}$ and an RMS error close to $6.4 \mu\text{g m}^{-3}$. The local production is still overestimated with a positive bias of $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$ that partially compensates the background lack of PM₁₀.

There are also sources of model underestimation, both for the background and local pollution, as suggested by

Hodzic et al. (2004) and Vautard et al. (2005), such as the lack of re-suspension of deposited particles, or the lack of secondary organic aerosols formation, particularly during the summer period. The model underestimation of the secondary organic fraction could be clearly identified by comparing the annual average aerosol concentrations retrieved by the model over Paris area with the observed ones at other European sites (Table 6). Model simulations indicate that the Parisian aerosol is mostly composed of primary anthropogenic matter (60%) and inorganic material (34%), while the background aerosol is dominated by inorganic fraction (54%). The secondary organic matter accounts for only 6% (urban) and 9% (rural sites) of the total PM₁₀ mass and is 2 to 3 times lower than the observed organic fraction (Putaud et al., 2004; Hueglin et al., 2005). Sensitivity studies to the SOA have been performed and confirm this statement. As in Hodzic et al., (2004), the impact of an artificial increase of the simulated SOA mass (by a factor 3) on the model performances has been evaluated. The error statistics show that the increase in the SOA mass undeniably allows a better agreement between observed and simulated PM₁₀ concentrations during the summer period. The mean biases ($<0.7 \mu\text{g m}^{-3}$) and RMS errors ($<5 \mu\text{g m}^{-3}$) are reduced at near-city and rural stations, while the correlation coefficients are significantly improved at all sites. The increase in the statistic errors (bias and RMS) at urban stations reveals the importance of the overestimation of local emissions. Finally, the comparison of observed and predicted aerosol composition also demonstrates the ability of the model to reproduce the inorganic aerosol fraction at urban sites.

5. Summary and conclusion

In this paper, the skill of the CHIMERE mesoscale aerosol chemistry-transport model in simulating urban concentrations of particulate matter (PM) has been evaluated over the Paris area from 1 April 2003 to 31 March 2004. The statistical validation of the model is

Table 6

Mean chemical composition of PM_{10} at urban and rural sites as simulated by the CHIMERE model over the Paris region and observed in Switzerland (Hueglin et al., 2005)

PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Urban				Rural			
	Obs (%)	CHIMERE (%)			Obs (%)	CHIMERE (%)		
		Year	Year	Summer	Winter	Year	Year	Summer
Mass	24.4	26.0	24.5	27.4	13.7	15.0	15.5	14.5
NH_4^+	8	8	8	8	7.3	13	13	14
NO_3^-	13.9	14	10	19	7.9	23	15	33
SO_4^{2-}	14.9	12	14	10	15.9	18	21	15
SOA	20.2 ⁽¹⁾	6	9	2	24.6 ⁽¹⁾	9	13	5
PPM ⁽²⁾	—	60	59	61	—	37	39	33
EC	8.3	—	—	—	9.2	—	—	—
Dust	10	—	—	—	12.1	—	—	—
Others	24.7	—	—	—	23.1	—	—	—

(1) The observed organic matter (OM) includes both primary and secondary organics. According to Lonati et al. (2005), SOA dominates the OM total mass (SOA/OM is about 85% at urban sites). We applied this ratio in order to calculate an equivalent SOA from the observed OM concentrations.

(2) The simulated primary anthropogenic species (PPM) include elemental and organic carbon, and mineral materials.

made by comparing the observed daily mean PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations from AIRPARIF monitoring ground stations with their simulated equivalents in terms of the model biases, RMS and normalized errors, and correlation coefficients. In order to better understand the model behavior, the summer- and winter-time periods are distinguished. The comparison demonstrates the ability of the model to reproduce correctly both the PM spatial and temporal distributions at ground level. In general, better agreement is obtained during the summer period. The PM_{10} daily mean levels are fairly well predicted by the model with correlation coefficients exceeding 0.67, relatively low absolute biases ($<2.5 \mu\text{g m}^{-3}$) and normalized errors in the range 23–27%. However, the negative biases at rural and near-city stations indicate that the background PM_{10} levels are underestimated. In winter, discrepancies between the model and observations are more frequent, particularly at urban sites where the model predicts several significant PM peaks inconsistent with observations. These erroneous peaks are responsible for the important model overestimation ($10 \mu\text{g m}^{-3}$) and the poor mean correlation coefficient (<0.6) obtained at urban stations.

We carried out sensitivity tests indicating that the overestimation of PM concentrations at urban sites in winter can be attributed to several factors including (i) the uncertainties in the TEOM measurements due to the evaporation of ammonium-nitrate, (ii) the underprediction of the vertical mixing in urban area, and (iii) inaccuracies in the PM emission inventory. The uncertainties in PM measurements are close to 35% and are of comparable order of magnitude to the model/

observation discrepancies. The PM erroneous peaks mainly result from the very low vertical mixing. Therefore, the correction of dynamical errors and the subtraction of ammonium-nitrate from simulated PM_{10} mass significantly improved the model performances in the urban area during winter. The mean bias and the normalized error are reduced to $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ and 29%, respectively, while the correlation coefficient is increased to 0.64. However, the underestimation of PM_{10} background levels is accentuated.

Furthermore, the analysis of the total model errors reveals that the relatively low total bias obtained at urban stations results from the error compensation between the very large model PM_{10} local production and the very low simulated background concentrations. In winter, errors in the PM_{10} local production prevail, whereas in summer, the underestimation of PM_{10} background levels is higher. The large underestimation of PM background levels, particularly in summer, are most likely related to the lack of some secondary organic aerosols whose formation is largely uncertain. The annually mean contribution of the secondary organic fraction to the total PM_{10} mass is a factor 3 underestimated by the model with respect to observations. The local overestimation of PM mass is probably due to the overestimation of PM urban emissions.

Finally, it is important to keep in mind that error compensation between PM components could also be responsible for these relatively good model performances. This evaluation should be extended to all PM components (nitrate, sulfate, ammonium and SOA). For the moment, the long-term observations of PM components are not available in the Paris area.

Acknowledgements

This work has been done in the Laboratoire de Météorologie Dynamique of the French Institute Pierre-Simon Laplace. The authors would like to thank Laurent Menut, Philippe Drobinski and André Szantai for their scientific support, and Marie-Claire Lanceau for her help with bibliographic research. We also thank Olivier Blanchard, INERIS, for providing gravimetric data. This work has been financially supported by ADEME and AIRPARIF.

References

- Ackermann, I.J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F.S., Shankar, U., 1998. Modal aerosol dynamics model for Europe: development and first applications. *Atmospheric Environment* 32, 2981–2999.
- AIRPARIF, 2004. Report “Le cadastre des émissions pour l’année 2000 en Ile de France.” In frame of the project “Plan de Protection de l’Atmosphère”.
- Allen, G., Sioutas, C., Kourakis, P., Reiss, R., Lurmann, F.W., Roberts, P.T., 1997. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban area. *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 682–689.
- Anderson, T.L., Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Knutti, R., Boucher, O., Rodhe, H., Heintzenberg, J., 2003. Climate forcing by aerosols—a hazy picture. *Science* 300, 1103–1104.
- Aumont, B., Chervier, F., Laval, S., 2003. Contribution of HONO sources to the $\text{NO}_x/\text{HO}_x/\text{O}_3$ chemistry in the polluted boundary layer. *Atmospheric Environment* 37, 487–498.
- Berge, E., 1993. Coupling of wet scavenging of sulphur to clouds in a numerical weather prediction model. *Tellus* 45B, 1–22.
- Beljaars, A.C.M., 1994. The parameterization of surface fluxes in large scale models under free convection. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 121, 255–270.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Lioussse, C., Rouil, L., 2004. Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* 38, 2803–2817.
- Charron, A., Harrison, R.M., Moorcroft, S., Booker, J., 2004. Quantitative interpretation of divergence between PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ mass measurement by TEOM and gravimetric (PARTISOL) instruments. *Atmospheric Environment* 38, 415–423.
- Dudhia, J., 1993. A nonhydrostatic version of the Penn State/NCAR mesoscale model: validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and cold front. *Monthly Weather Review* 121, 1493–1513.
- Gelbard, F., Seinfeld, J.H., 1980. Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science* 78, 485–501.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J.M., Holben, B., Dubovik, O., Lin, S.-J., 2001. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *Journal of Geophysical Research* 106, 20255–20273.
- Guelle, W., Balkanski, Y.J., Dibb, J.E., Schulz, M., Dulac, F., 1998. Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2. Influence of the scavenging scheme on ^{210}Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition. *Journal of Geophysical Research* 103 (D22), 28875–28891.
- Hass, H., Van Loon, M., Kessler, C., Stern, R., Matthijssen, J., Sauter, F., Zlatev, Z., Langner, J., Foltescu, V., Schaap, M., 2003. Aerosol modeling: results and intercomparison from European Regional scale Modeling Systems. GLOREAM, EUROTRAC 2 Report.
- Hauck, H., Berner, A., Frischer, T., Gomiscek, B., Kundi, M., Neuberger, M., Puxbaum, H., Preining, O., AUPHEP-Team, 2004. AUPHEP—Austrian Project on Health Effects of Particulates—general overview. *Atmospheric Environment* 38, 3905–3915.
- Hodzic, A., Chepfer, H., Vautard, R., Chazette, P., Beekmann, M., Bessagnet, B., Chatenet, B., Cuesta, J., Drobinski, P., Goloub, P., Haefelin, M., Morille, Y., 2004. Comparison of aerosol chemistry-transport model simulations with lidar and sun-photometer observations at a site near Paris. *Journal of Geophysical Research* 109 (D23). Art. No. D23201.
- Horowitz, L.W., 2003. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: description and evaluation of MOZART, version 2. *Journal of Geophysical Research* 108 (D24), 4784.
- Hueglin, C., Gehring, R., Baltensperger, U., et al., 2005. Chemical characterisation of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637–651.
- IPPC, 2001. Intergovernmental Panel on Climate Change, Third Assessment Report. Cambridge University Press, Cambridge.
- Jacob, D.J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 34, 2131–2159.
- Jacobson, M.J., 1997. Development and application of a new air pollution modelling system—Part III. Aerosol phase simulations. *Atmospheric Environment* 31, 587–608.
- Kulmala, M., Laaksonen, A., Pirjola, L., 1998. Parameterization for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research* 103 (D7), 8301–8307.
- Lattuati, M., 1997. Impact des émissions Européennes sur le bilan d’ozone troposphérique à l’interface de l’Europe et de l’Atlantique Nord: apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude. Ph.D. Thesis. Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- Liu, Y., Chen, F., Warner, T., Swerdrup, S., Bowers, J., Halvorson, S., 2004. Improvements to surface flux computations in a non-local-mixing PBL scheme, and refinements on urban processes in the Noah land-surface model with the NCAR/ATEC real-time FDDA and forecast system. 20th Conference on Weather Analysis and Forecasting/16 Conference on Numerical Weather Prediction. Seattle, Washington.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., et al., 2005. Major chemical components of $\text{PM}_{2.5}$ in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925–1934.
- Mebust, M.R., Eder, B.K., Binkowski, F.S., Roselle, S.J., 2003. Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ)

- model aerosol component. 2. Model evaluation. *Journal of Geophysical Research* 108 (D6), 4184.
- Moshammer, H., Neuberger, M., 2003. The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment* 37, 1737–1744.
- Nenes, A., Pilinis, C., Pandis, S.N., 1998. ISORROPIA: a new thermodynamic model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Aquatic Geochemistry* 4, 123–152.
- Nenes, A., Pandis, S.N., Pilinis, C., 1999. Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models. *Atmospheric Environment* 33, 1553–1560.
- Pai, P., Vijayaraghavan, K., Seigneur, C., 2000. Particulate matter modeling in the Los Angeles basin using SAQM-AERO. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 32–42.
- Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185–188.
- Pope, C.A., 2000. Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards. *Aerosol Science and Technology* 32, 4–14.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Digenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., et al., 2004. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579–2595.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment* 35, 6277–6297.
- Seigneur, C., 2001. Current status of air quality models for particulate matter. *Journal of the Air and Waste Management Association* 51, 1508–1521.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, New York.
- Tsyro, S., 2002. First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM_{10} and $PM_{2.5}$. EMEP Report (<http://www.emep.int>).
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., et al., 2004. A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2561–2577.
- Van Loon, M., Wesseling, J.P., Denier van der Gon, H.A.C., Visschedijk, A.J.H., 2003. Assessment of present and future PM_{10} concentrations. TNO-MEP-R2001. Netherlands Organization for Applied Scientific Research (TNO).
- Van Loon, M., 2004. Model intercomparison in the framework of the review of the unified EMEP model. Technical report TNO-MEP R2004/282. Apeldoorn, The Netherlands.
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., Gombert, D., 2001. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric Environment* 35, 2449–2461.
- Vautard, R., Bessagnet, B., Chin, M., Menut, L., 2005. On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe: Testing hypotheses with a modelling approach. *Atmospheric Environment* 39 (18), 3291–3303.
- Vestreng, V., 2003. Review and revision of emission data reported to CLRTAP, EMEP Status Report, July 2003.

4.3.4 Études de sensibilité complémentaires

Dans cette section, nous présentons deux études de sensibilité supplémentaires permettant de tester l'impact d'une réduction des émissions primaires sur les concentrations de PM_{10} et d'évaluer la sensibilité du modèle à la prise en compte des particules d'aérosol issues du transport longues distances et des processus d'érosion et de re-suspension.

4.3.4.1 Sensibilité aux émissions anthropiques de particules

Objectif

L'étude précédente a mis en évidence une surestimation des émissions anthropiques des particules primaires dans la ville de Paris, estimée à plus de 30% au cours de la période hivernale (Hodzic et al. 2005, a). Cette surestimation a déjà été suggérée dans la section 3.4, lors de l'évaluation du nouveau cadastre d'émission à partir des observations au sol. Ce problème est illustré sur la Figure 4.2, montrant la variation diurne des concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} observées et simulées par le modèle sur les stations urbaines d'AIRPARIF.

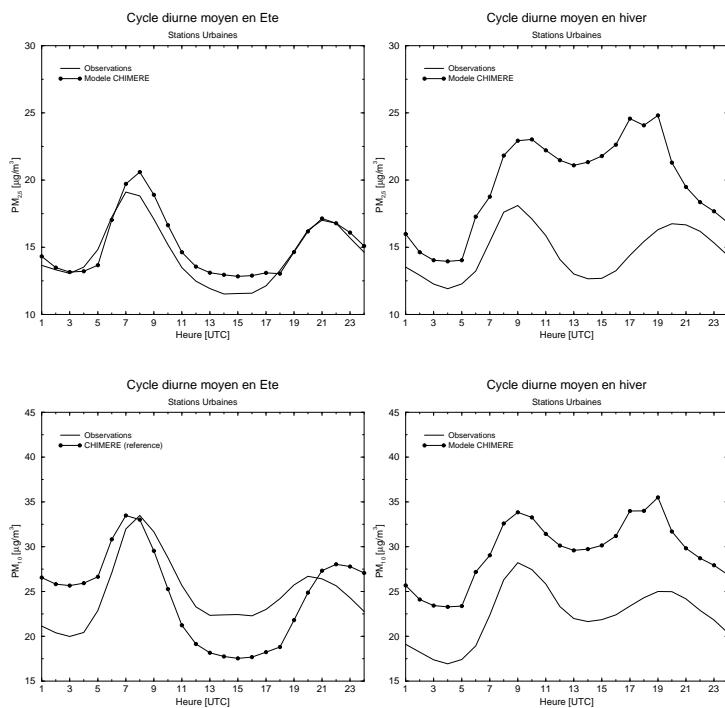


FIG. 4.2 – Profils diurnes moyens des concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} , observés et simulés par le modèle CHIMERE sur les stations urbaines d'AIRPARIF en été (à gauche) et en hiver (à droite).

Bien que la variation journalière semble correctement reproduite, la tendance du modèle à surestimer les concentrations de PM_{10} est clairement visible en hiver. Ainsi, les concentrations moyennes

des PM₁₀ sont surestimées d'environ 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ au cours de la nuit et au niveau du pic matinal, tandis que dans l'après-midi la surestimation atteint les 10 $\mu\text{g m}^{-3}$. Des résultats similaires sont obtenus pour les PM_{2,5}. Etant donné que la fraction primaire d'aérosol est prédominante en hiver, cette surestimation peut être attribuée aux émissions. En effet, les erreurs liées à la dynamique évoquées dans l'article ont été corrigées dans cette simulation. En été, la surestimation du modèle est beaucoup moins prononcée au niveau des pics d'émissions.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons donc de vérifier la véracité de cette hypothèse. Pour cela les émissions anthropiques ont été artificiellement réduites de 30% en hiver sur l'ensemble du domaine. Une simulation a été effectuée pour la période Octobre 2003-Avril 2004 dans la même configuration modèle que celle utilisée pour l'article et en prenant en compte les corrections sur la dynamique. Cette dernière est comparée à la simulation de référence afin d'évaluer l'impact de cette réduction sur les concentrations totales de PM₁₀.

Résultats et discussion

L'analyse statistique des résultats pour les deux simulations du modèle est présentée dans le tableau 4.2. La réduction des émissions a conduit à un meilleur accord avec les observations sur les stations urbaines, qui se traduit par une baisse considérable du biais du modèle de 20% en moyenne et de plus de 30% au centre de Paris. La RMS est également sensiblement diminuée et les corrélations sont améliorées. Toutefois, comme on pouvait s'y attendre, la réduction des émissions a également accentué la sous-estimation du modèle sur les stations péri-urbaines et rurales, compensée jusqu'à présent par une trop forte production locale de particules primaires (Hodzic et al. 2005, a). Cette dégradation des scores sur les stations péri-urbaines et rurales montre que la surestimation concerne uniquement le centre ville de Paris.

TAB. 4.2 – Statistiques d'erreurs de comparaison modèle-observations pour les PM₁₀ en Ile-de-France pour la simulation de référence (Run A) et la simulation avec des émissions réduites de 30% (Run B) au cours de l'hiver 2003/2004.

PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Stations Urbaines		Station Paris 1 ^{er}		Stations Péri-urbaines		Stations Rurales	
	Run A	Run B	Run A	Run B	Run A	Run B	Run A	Run B
Observation	22,36	22,36	22,79	22,79	19,73	19,73	15,40	15,40
Modèle	29,47	24,79	37,11	30,23	18,49	16,97	14,57	14,06
Biais	7,11	2,43	14,32	7,44	-1,24	-2,76	-0,83	-1,33
Biais N.(%)	31,8	10,8	62,8	32,7	-6,3	-14,0	-5,4	-8,7
RMS	14,62	10,69	22,98	15,93	7,48	7,66	7,20	7,05
Corrélation	0,64	0,65	0,50	0,53	0,67	0,66	0,59	0,60
Nb.jours	184	184	176	176	183	183	182	182

Ces résultats sont également confirmés par la comparaison entre les cycles diurnes moyens observés et simulés par les deux runs en hiver et présentés sur la Figure 4.3. Alors que la simulation de référence conduit à une surestimation importante des concentrations de PM_{2,5} et PM₁₀, celle avec les émissions corrigées se rapproche davantage des observations, en réduisant considérablement la surestimation du modèle, notamment au niveau du pic matinal. Finalement, les

séries temporelles présentées sur la Figure 4.4 montrent également un meilleur accord entre les moyennes journalières de PM_{10} observées et simulées sur les stations urbaines lorsque les émissions sont réduites de 30%, notamment dans le 1er arrondissement de Paris. Les pics irréalistes simulés par le modèle lors des journées caractérisées par une faible dispersion des polluants sont considérablement réduits.

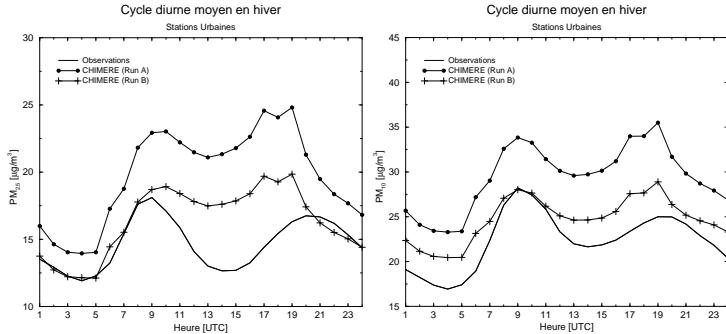
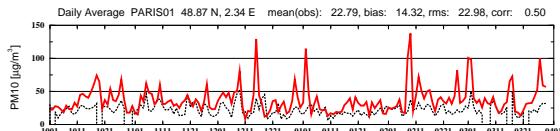
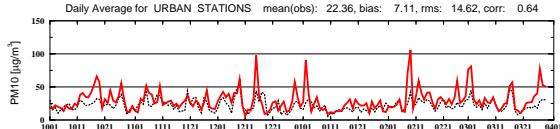


FIG. 4.3 – Profils diurnes moyens des concentrations de $PM_{2,5}$ et PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) observées et simulées sur les stations urbaines au cours de l'hiver 2003/2004. L'impact de la réduction des émissions primaires de particules de 30% (Run B) sur les concentrations de PM_{10} est évalué par comparaison avec la simulation de référence (Run A).

Run A : Simulation de référence



Run B : Simulation avec une réduction d'émissions de 30%

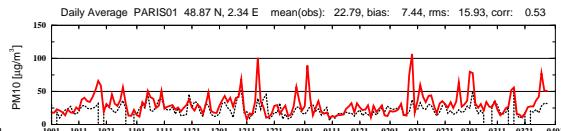
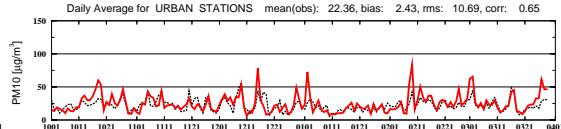


FIG. 4.4 – Séries temporelles de PM_{10} observées (courbe pointillée) et simulées par le modèle (courbe rouge) pour la simulation de référence (à gauche) et celle avec les émissions de particules primaires réduites de 30%.

Les résultats de cette étude de sensibilité semblent donc confirmer l'hypothèse d'une surestimation des émissions de particules primaires dans le nouvel inventaire au centre de Paris, expliquant des concentrations trop élevées de PM_{10} dans les simulations du modèle pendant la période hivernale.

4.3.4.2 Sensibilité du modèle aux émissions naturelles des particules

Objectif

La tendance des modèles actuels à sous-estimer la masse totale de PM₁₀, démontrée lors de plusieurs études de validation (section 2.3, Van Loon (2004)), a motivé la prise en compte dans CHIMERE de nouvelles sources d'émissions d'origine naturelle (Vautard et al. 2005). Il s'agit tout d'abord des aérosols importés dans le domaine continental du modèle par le transport longue distance des poussières désertiques en majorité, fourni par les conditions aux limites par le modèle global GOCART. Par ailleurs, les mécanismes d'arrachement de poussières minérales par érosion des sols sous l'action du vent ou encore la resuspension de la matière déposée sous l'action de la turbulence constituent des sources naturelles d'émission de particules rarement prises en compte dans les modèles. Ces nouvelles sources de particules ont été introduites récemment dans le modèle CHIMERE par (Vautard et al. 2005). Dans ce paragraphe, nous nous interrogeons sur leur impact sur les concentrations de PM₁₀ simulées en Ile-de-France pendant la période estivale Avril - Septembre 2003.

Pour cela, quatre simulations du modèle incluant respectivement l'un des processus ont été intercomparées entre elles et avec les observations au sol d'AIRPARIF. Afin de s'affranchir de l'influence des émissions anthropiques de la ville de Paris, les comparaisons ont été effectuées principalement à la station rurale de Fontainebleau représentative des niveaux de fond. L'analyse statistique des résultats pour les différentes simulations du modèle est présentée dans le Tableau 4.3.

TAB. 4.3 – Statistiques d'erreurs de comparaison modèle-observations pour les PM₁₀ en Ile-de-France pour la simulation sans conditions aux limites (Run A), la simulation avec les seules conditions aux limites (Run B), celle avec l'érosion en plus (Run C) et celle avec la resuspension en plus (Run D).

PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Stations Urbaines				Stations Rurales			
	Run A	Run B	Run C	Run D	Run A	Run B	Run C	Run D
Observation	24,73	24,73	24,73	24,73	17,70	17,70	17,70	17,70
Modèle	20,61	24,22	24,49	27,79	11,26	15,12	15,43	19,33
Biais	-4,12	-0,51	-0,24	3,07	-6,43	-2,57	-2,27	1,64
Biais N.(%)	-16,7	-2,0	-1,0	12,4	-36,4	-14,6	-12,8	9,3
RMS	8,47	7,31	7,22	7,18	8,67	6,27	6,08	5,43
Corrélation	0,71	0,72	0,73	0,81	0,63	0,66	0,67	0,77
Nb.jours	183	183	183	183	182	182	182	182

Influence des conditions aux limites

La comparaison montre que la prise en compte des concentrations importées aux limites du domaine continental conduit à une augmentation importante des concentrations moyennes de PM₁₀ de l'ordre de 4 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Ile-de-France (Tableau 4.3). Cette contribution est quasi constante (3 à 5 $\mu\text{g m}^{-3}$) pendant les différents mois d'été, comme le montre la variation des concentrations moyennes mensuelles de PM₁₀ illustrée sur la Figure 4.5. La diminution des erreurs statistiques

suite à la prise en compte des conditions aux limites traduit un meilleur accord avec les observations : le biais et la RMS sont réduits d'environ 15-20% sur l'ensemble des stations et la corrélation est légèrement améliorée. Ainsi, en zone rurale les concentrations de PM₁₀ sont augmentées de 30% et la sous-estimation du modèle passe d'environ 35% à 15%. Les particules importées sont constituées avant tout de poussières désertiques, mais aussi de carbones organique et élémentaire regroupés dans la fraction primaire du mode grossier, et de sulfates présents plutôt dans le mode d'accumulation (Figure 4.6).

La prise en compte du transport longues distances des poussières minérales contribue de façon significative à la masse totale des PM₁₀ en Ile-de-France pendant la période estivale, mais ne permet toutefois pas d'expliquer à elle seule la sous-estimation des concentrations de fond de PM₁₀ dans le modèle.

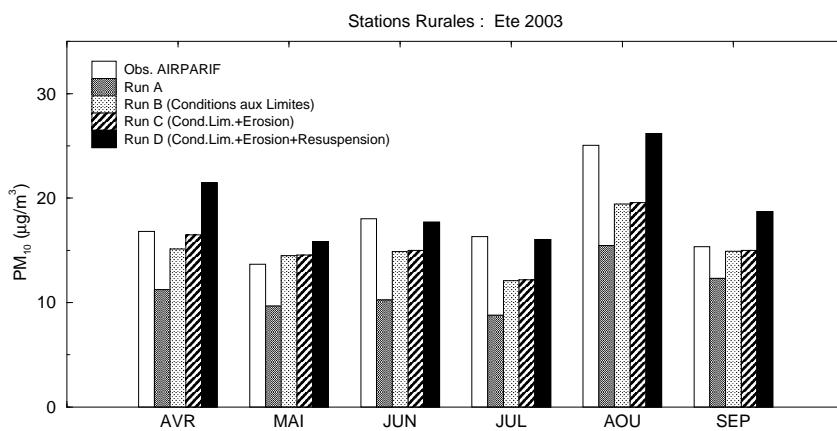


FIG. 4.5 – Concentrations moyennes mensuelles de PM₁₀ observées et simulées par CHIMERE en zone rurale pendant l'été 2003.

Influence des processus d'érosion et de resuspension

Les résultats de comparaison obtenus pour les processus d'érosion et de resuspension révèlent que la contribution à la masse de PM₁₀ en Ile-de-France est négligeable pour l'érosion, tandis qu'elle avoisine les 4 µg m⁻³ en moyenne dans le cas du processus de resuspension (Tableau 4.3). Le faible impact de l'érosion en région parisienne n'est pas très surprenant, sachant que ce processus est efficace uniquement sur un sol sec, notamment dans le sud de l'Europe (Vautard et al. 2005). En revanche, le soulèvement, sous l'action de la turbulence, de la matière particulaire déposée conduit à une augmentation significative de la masse de PM₁₀ en région parisienne variant de 1 à 6 µg m⁻³ au cours de l'été 2003 (Figure 4.5). Ceci se traduit par une réduction du biais du modèle et conduit même à une surestimation des concentrations de fond de PM₁₀. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'étude menée à l'échelle continentale par (Vautard et al. 2005).

Cette étude montre donc que le processus de resuspension constitue potentiellement une source d'émission importante de particules en Ile-de-France permettant de combler la masse manquante

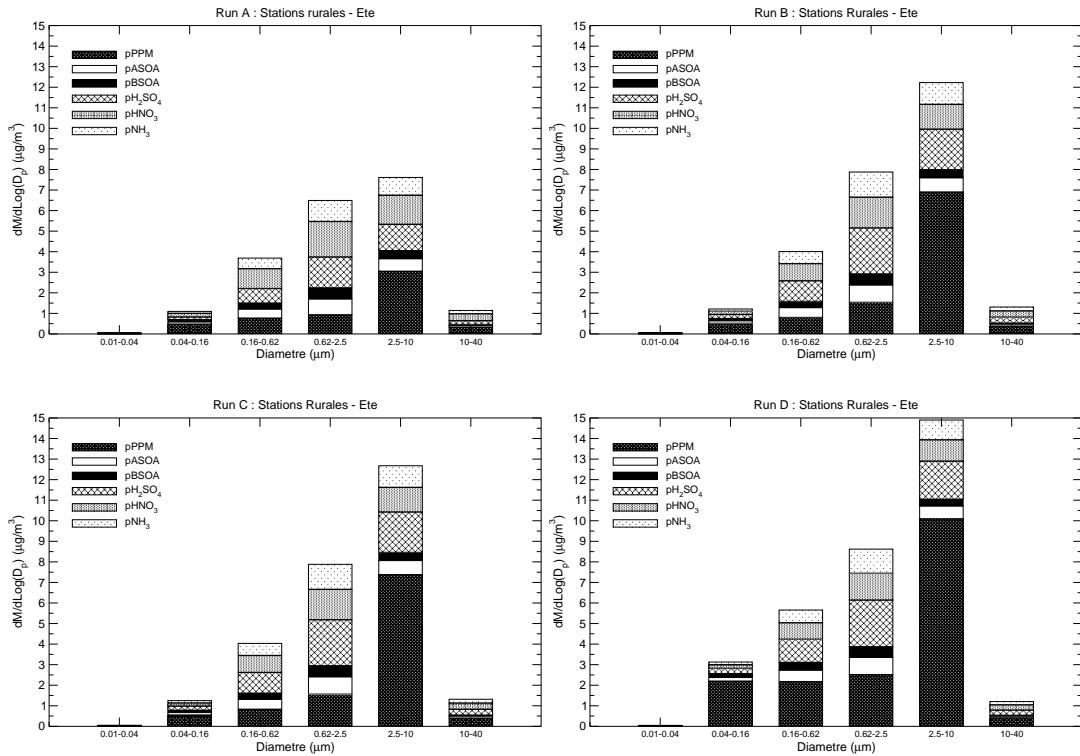


FIG. 4.6 – Distributions granulométriques des aérosols simulées par le modèle CHIMERE sur la station rurale de Fontainebleau au cours de l’été 2003 pour les différents runs.

par des particules primaires réparties entre le mode d’accumulation et le mode grossier (Figure 4.6). Toutefois, il faut garder à l’esprit que la paramétrisation actuelle de ce processus est très simplifiée et que ces bons résultats résultent d’un ajustement par rapport aux observations de PM_{10} cherchant à combler la masse manquante (Vautard et al. 2005). Donc, en l’absence de mesures détaillées, il est difficile de dire quelle est la contribution réelle de ce processus. Par ailleurs, l’étude précédente (Hodzic et al. 2005, a) a révélé que ce sont plutôt des composés organiques secondaires qui sont à l’origine de cette masse manquante de PM_{10} . En effet, des résultats similaires sont obtenus en multipliant par trois la fraction de secondaires organiques dans le modèle (Hodzic et al. 2004; Vautard et al. 2005).

4.4 Caractérisation simulée de l'aérosol en Ile-de-France

Dans cette section, nous étudions les caractéristiques simulées de l'aérosol en Ile-de-France en nous basant sur les résultats du modèle CHIMERE pour la période Avril 2003-Avril 2004. L'objectif de l'étude est d'une part d'établir la cartographie des concentrations moyennes de l'aérosol et de ses principaux constituants sur la région, et d'autre part de déterminer la nature, les propriétés microphysiques et la composition moyenne de l'aérosol au sein de l'agglomération parisienne. En raison de l'absence de mesures routinières de spéciations chimiques et granulométriques des particules en région parisienne, cette étude est fondée principalement sur les simulations du modèle, qui sont les seules permettant une telle description à ce jour. Cette caractérisation de l'aérosol sera complétée ultérieurement (section 5.2) par une étude détaillée des propriétés physico-chimiques des particules en Ile-de-France lors d'un épisode de pollution estivale de la campagne ESQUIF.

La période de simulation et la configuration du modèle sont identiques à celles décrites dans l'article Hodzic et al. (2005, a), incluant les corrections sur la dynamique. Les résultats de validation présentés dans la section précédente (4.3) ont montré que nous pouvions avoir confiance dans les simulations du modèle pour effectuer cette étude.

4.4.1 Concentrations des PM₁₀ et PM_{2,5}

4.4.1.1 Distribution spatiale des aérosols

La Figure 4.7 représente les concentrations moyennes saisonnières de PM₁₀ et PM_{2,5} simulées par le modèle en Ile-de-France. Il apparaît clairement que les plus fortes concentrations de particules se situent au niveau de la ville de Paris, en raison des activités anthropiques, à l'origine de fortes émissions, comme le confirment les concentrations des particules primaires (Figure 4.10). La Figure 4.7 met en évidence également une variabilité saisonnière des concentrations avec des niveaux de pollution particulaire plus forts en période hivernale. Ces différences saisonnières résultent d'une part de l'augmentation des émissions anthropiques en hiver, mais surtout de la modification des conditions météorologiques qui sont responsables d'une plus faible dispersion des polluants en hiver. En effet, la hauteur de la couche de mélange, plus basse en hiver qu'en été, limite la dispersion des polluants primaires, qui restent donc concentrés près du sol et conduisent à des niveaux de pollution plus élevés.

Ainsi, en hiver, les concentrations simulées dépassent les $30 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM₁₀ et $20 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{2,5} au centre de Paris. Dans les zones périurbaines, elles s'échelonnent de 20 à $25 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM₁₀ et de 10 à $15 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{2,5}. Hors de ces zones, les concentrations, dites de fond, approchent les $15 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM₁₀ et les $5-10 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{2,5}. En été, nous observons la même disparité spatiale, mais avec des concentrations plus faibles. Ainsi, pour Paris, elles avoisinent les $25 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM₁₀ et les $15 \text{ à } 20 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{2,5}. Pour le reste du domaine, elles varient de 15 à $20 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM₁₀ et de 3 à $6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{2,5}.

Les concentrations simulées et leur distribution spatiale sont assez représentatives de la réalité observée (section 4.3), à l'exception des valeurs simulées au centre de Paris pendant l'hiver.

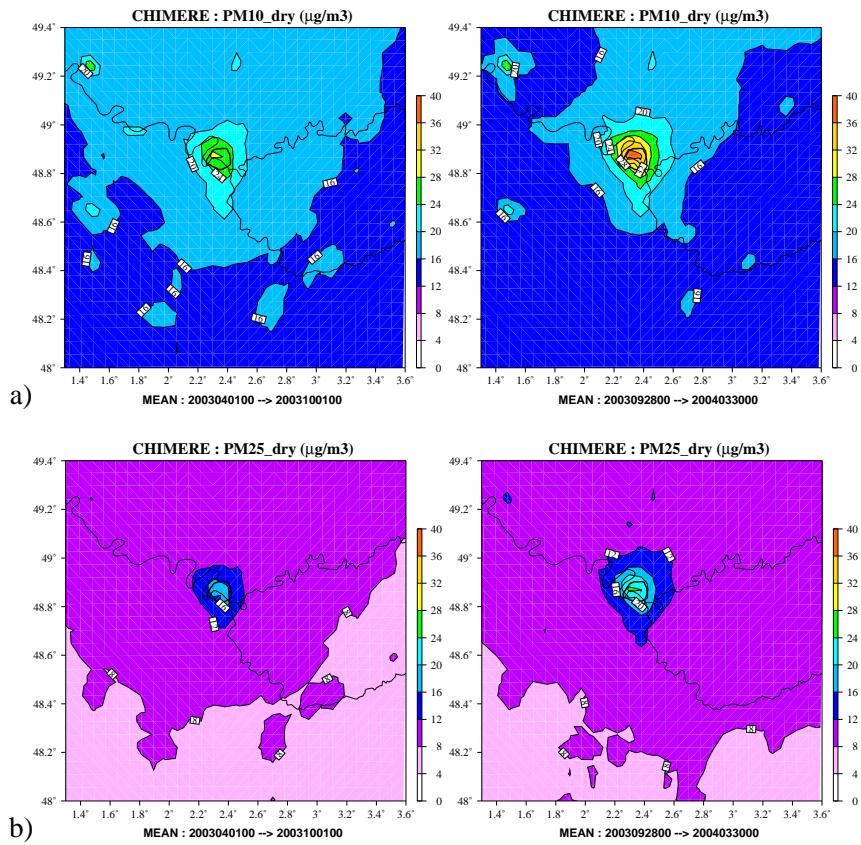


FIG. 4.7 – Concentrations moyennes saisonnières des PM₁₀ et PM_{2,5} en Ile-de-France (à gauche : période estivale ; à droite : période hivernale).

Comme montré dans la section 4.3.4, ces dernières sont fortement surestimées ($5\text{--}10 \mu\text{g m}^{-3}$) en raison des trop fortes émissions anthropiques en hiver.

4.4.1.2 Ratios PM_{2,5}/PM₁₀

La Figure 4.8a présente les ratios de PM_{2,5}/PM₁₀ simulés et observés sur la station Paris 1^{er} au cours des périodes estivales et hivernales étudiées. Tout d'abord, notons que les concentrations de PM_{2,5} et de PM₁₀ sont fortement corrélées et qu'un très bon accord est obtenu entre les valeurs mesurées et celles simulées par le modèle. Les résultats indiquent un rapport moyen de PM_{2,5}/PM₁₀ de l'ordre de 0,5-0,6 en été et de 0,6-0,7 en hiver sur la station urbaine au centre de Paris, ce qui traduit une plus forte contribution de la fraction grossière (PM_{10-2,5}) en été, liée essentiellement à la resuspension, et une plus forte contribution de petites particules en hiver liées aux émissions anthropiques. Les ratios calculés par le modèle sur le site rural de Fontainebleau (Figure 4.8b) montrent des valeurs plus faibles de l'ordre de 0,5 en été et 0,57 en hiver, en raison d'une plus

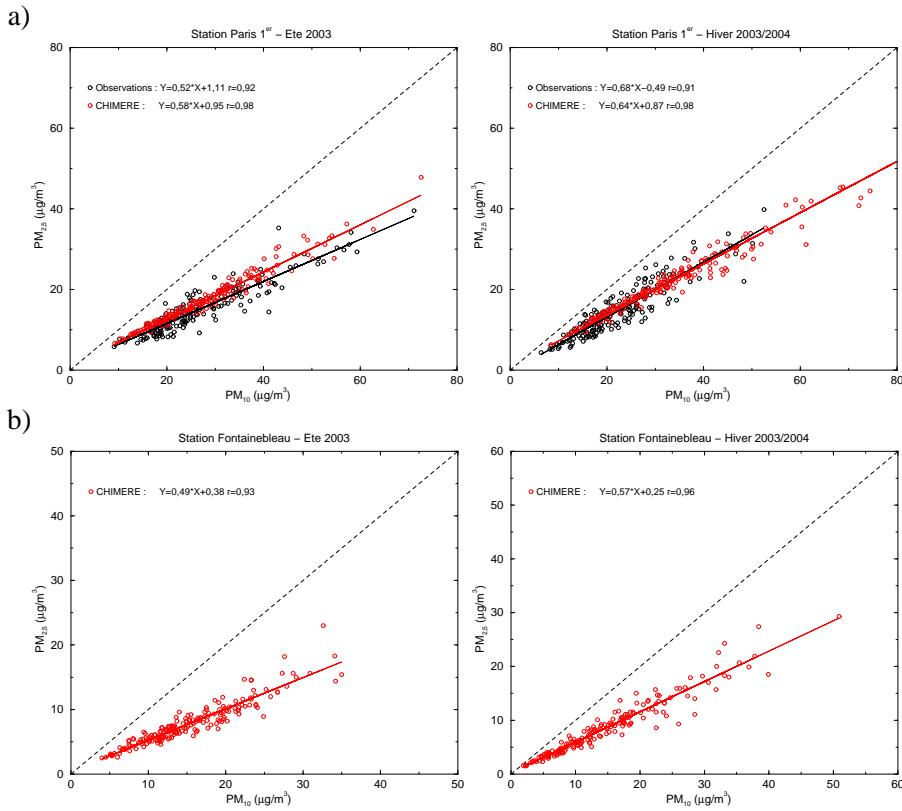


FIG. 4.8 – Ratios PM_{2,5}/PM₁₀ observés et simulés sur un site urbain (Paris 1^{er}) et un site rural (Fontainebleau) au cours de l'été et l'hiver 2003/2004.

faible contribution des particules primaires à la masse totale des PM (Figure 4.12). Ces résultats présentent également un bon accord avec les ratios observés dans d'autres villes européennes et variant entre 0,5 et 0,8 (Putaud et al. 2004).

4.4.2 Composition chimique de l'aérosol

La matière particulaire est un mélange complexe de polluants d'origines primaire et secondaire dont les contributions varient en fonction du temps et de la proximité des sources d'émissions. Dans ce paragraphe, nous examinons les concentrations moyennes saisonnières des différents constituants de l'aérosol et leur distribution spatiale en Ile-de-France.

La Figure 4.10 indique que l'aérosol parisien comporte une part importante de particules primaires : de 15 à 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ en hiver et de 10 à 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ en été, concentrées principalement dans la zone urbaine près des sources d'émissions (section 3.4). En dehors, les concentrations de fond avoisinent les 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ et sont essentiellement issues du transport de particules. Ainsi, la fraction

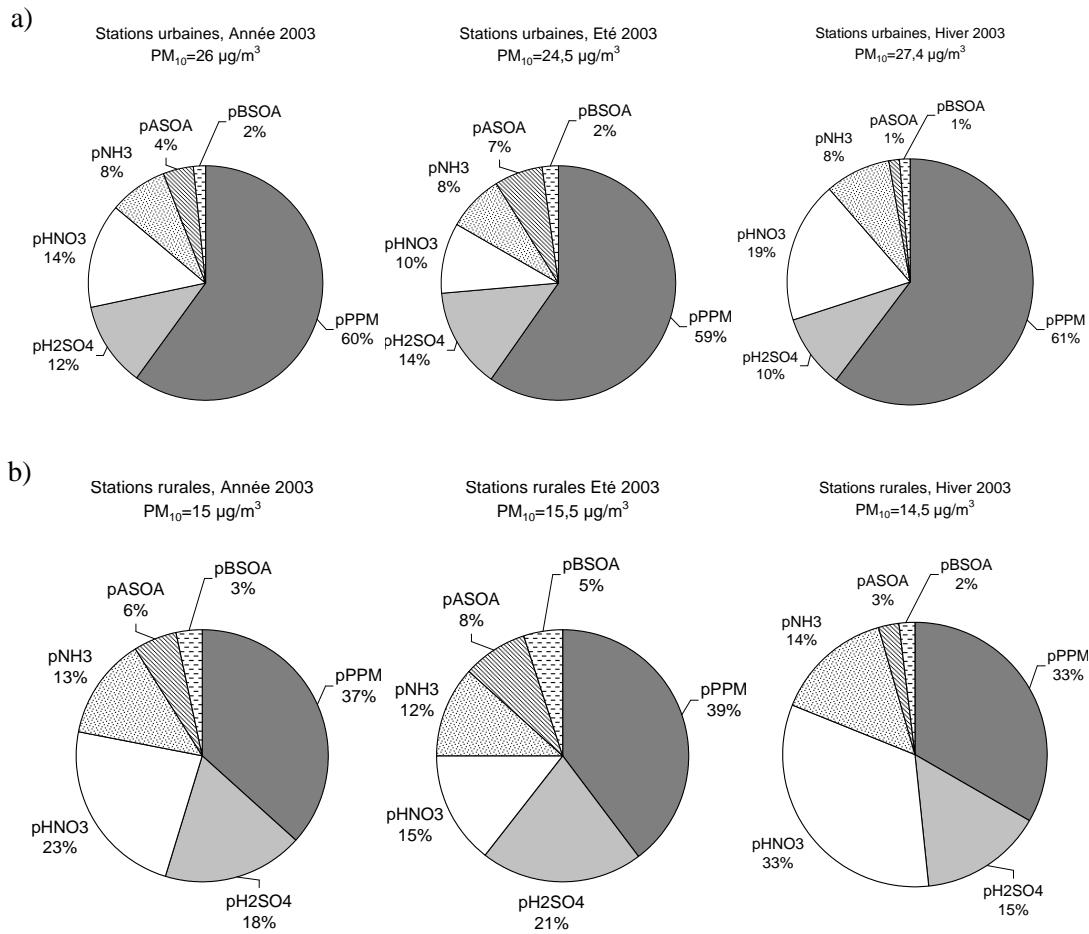


FIG. 4.9 – La composition moyenne saisonnière des PM₁₀ observée en zone urbaine et rurale de la région parisienne.

primaire représente près de 60% de la masse totale de PM₁₀ en zone urbaine, tandis qu'elle ne dépasse pas les 35% en zone rurale (Figure 4.9). Sa contribution reste du même ordre de grandeur au cours de l'année.

En Ile-de-France, l'aérosol contient également une fraction importante de composés inorganiques secondaires, constitués principalement de sulfates, nitrates et ammonium. Leur contribution relative à la masse totale de PM₁₀ avoisine les 35% en zone urbaine et plus de 50% en zone rurale (Figure 4.9). Contrairement aux particules primaires, leurs concentrations ne présentent pas de structures spatiales particulières en zone urbaine (Figure 4.11). En effet, formées loin des sources de leurs précurseurs, les particules secondaires sont essentiellement importées dans le domaine par le modèle de grande échelle. Des concentrations légèrement plus fortes au nord du domaine, notamment en hiver, sont liées à un apport continental de polluants provenant du nord de l'Europe (Benelux ou Allemagne) se produisant par vent de nord-est lors des épisodes de forte pollution

(Bessagnet et al. 2005).

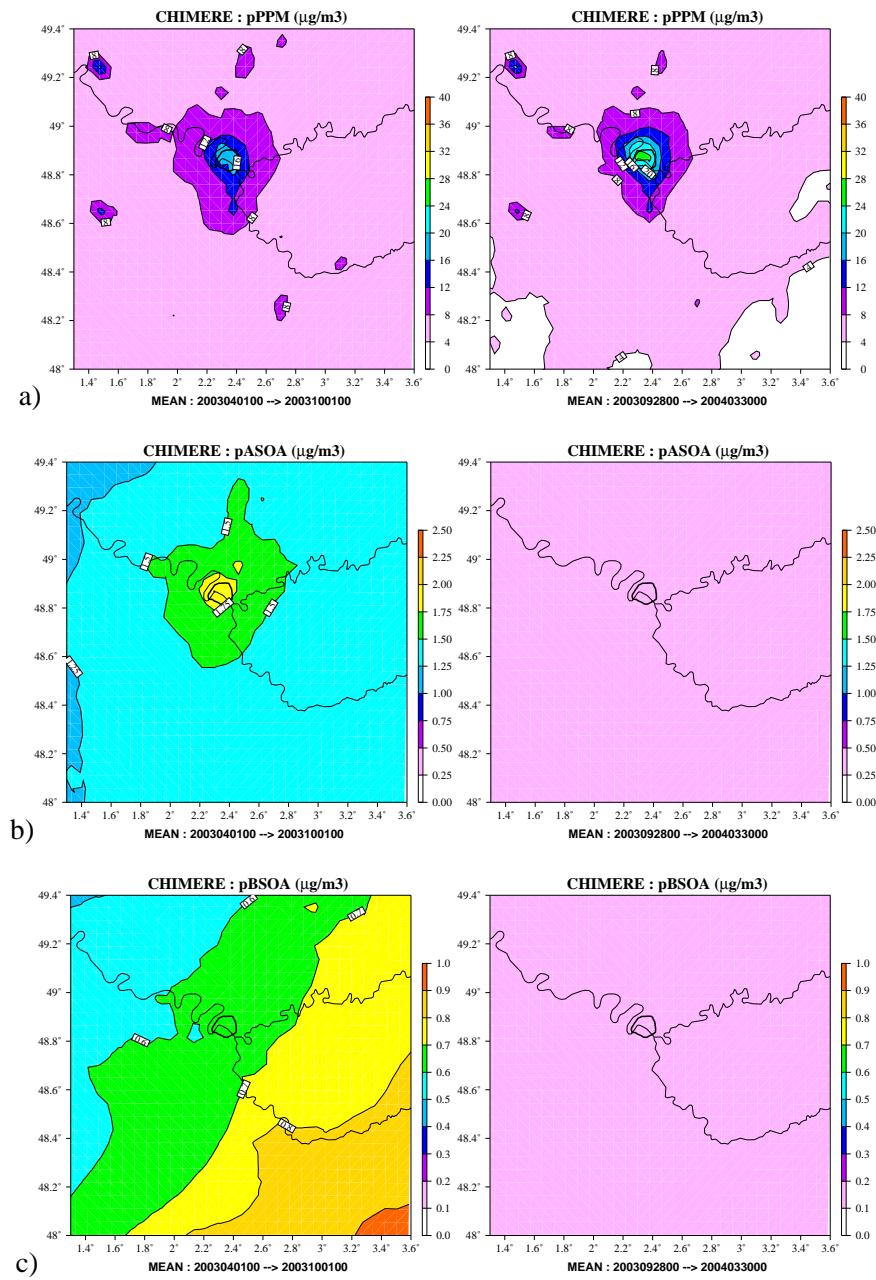


FIG. 4.10 – Concentrations moyennes saisonnières des aérosols primaires (a) et des aérosols organiques secondaires d'origine anthropique (b) et biogénique (c) simulées par le modèle CHIMERE en Ile-de-France.

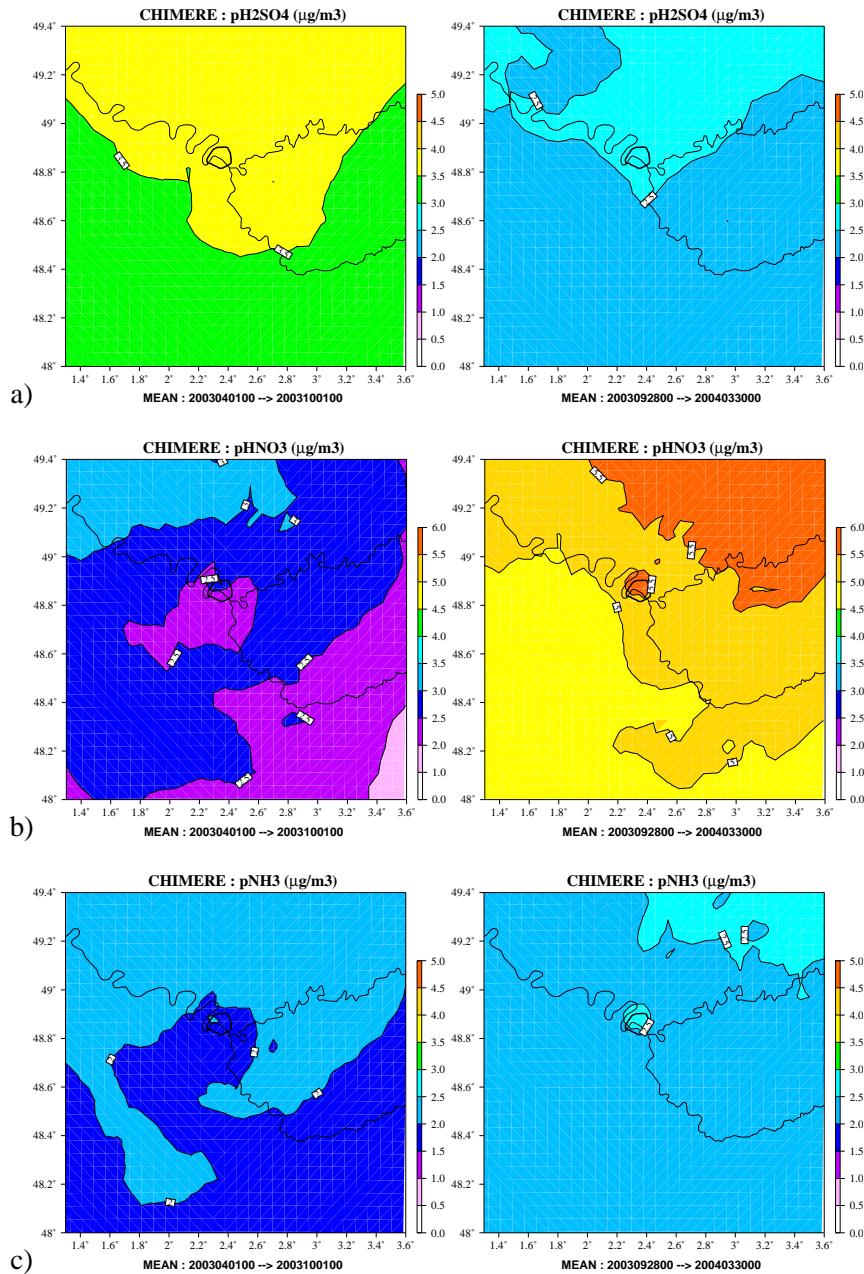


FIG. 4.11 – Concentrations moyennes saisonnières des sulfates (a), nitrates (b), et ammonium (c) simulées par le modèle CHIMERE en Ile-de-France.

En revanche des différences peuvent être observées entre les concentrations simulées en été et en hiver. C'est notamment le cas des nitrates qui présentent des concentrations deux fois plus élevées en hiver qu'en été, en raison d'une plus grande stabilité du nitrate d'ammonium en présence de basses températures et de fortes humidités. Finalement, les composés organiques secondaires produits par oxydation des COV sont également présents en Ile-de-France (Figure 4.9). En été, leurs concentrations avoisinent les $2 \mu\text{g m}^{-3}$ pour la fraction anthropique et $1 \mu\text{g m}^{-3}$ pour la fraction biogénique, tandis qu'en hiver elles sont quasi-nulles.

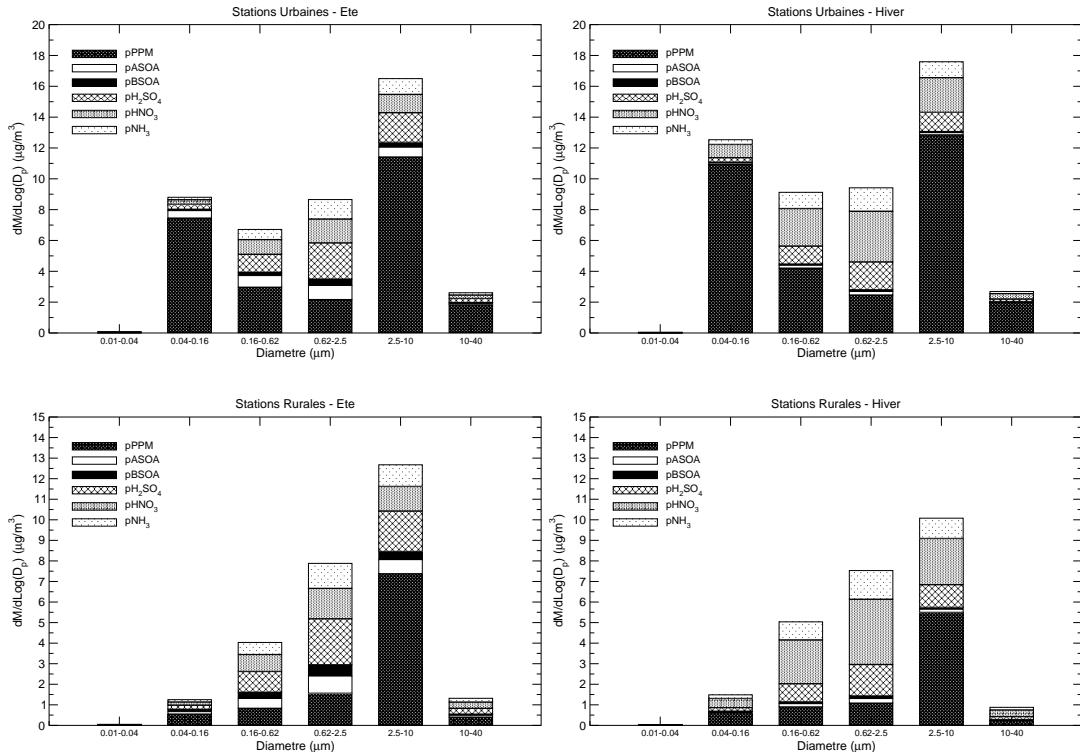


FIG. 4.12 – Distributions granulométriques des différents constituants de l'aérosol simulées par le modèle CHIMERE sur les stations urbaines et rurales de la région parisienne.

4.4.3 Distribution granulométrique de l'aérosol

La Figure 4.12 présente la distribution granulométrique de l'aérosol simulée en zones urbaines et rurales de la région parisienne. La version actuelle du modèle comporte 6 sections allant de 10 nm à 40 μm et permettant de décrire les principaux modes d'aérosols. Les distributions en masse présentent des caractéristiques différentes entre les sites urbains et ruraux : sur les stations urbaines, le mode fin (aérosol submicronique) et le mode grossier ($D > 2,5 \mu\text{m}$) dominés par l'aérosol primaire sont prépondérants, alors que le mode fin est quasi-absent en zones rurales.

Ces différences entre les stations urbaines et rurales indiquent que le mode fin est principalement composé d'aérosols primaires émis localement par la ville de Paris tandis que la fraction primaire du mode grossier est dominée par les poussières minérales. Le mode d'accumulation, quant à lui (diamètre compris entre 0,2 et 2,5 μm) est constitué majoritairement d'aérosols inorganiques secondaires dominées par le sulfate d'ammonium en été et le nitrate d'ammonium en hiver. En été, il contient également une fraction importante des composés secondaires organiques. La composition de l'aérosol dans ce mode ne varie pas beaucoup entre la zone urbaine et rurale, ce qui confirme qu'il s'agit bien des polluants issus principalement du transport continental.

4.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour principal objectif d'évaluer la capacité du modèle CHIMERE à simuler la distribution spatio-temporelle de la masse totale d'aérosols en Europe, et plus particulièrement en Ile-de-France. Les comparaisons systématiques avec les mesures routinières au sol d'EMEP et d'AIRPARIF ont permis de mettre en évidence la tendance générale du modèle à sous-estimer les concentrations de fond. Suite aux études de sensibilité, nous avons montré que cette sous-estimation pourrait résulter d'un manque de composés organiques secondaires (SOA) et de la non prise en compte des processus de resuspension de la masse tellurique ou déposée. Cependant, l'absence de données sur la composition chimique de l'aérosol ne permet pas de le confirmer.

En revanche, sur les stations urbaines en Ile-de-France le modèle surestime fortement et de façon systématique les concentrations moyennes journalières de PM_{10} . C'est notamment le cas en hiver où la sous-estimation des concentrations de fond est compensée par une trop forte production locale d'aérosols associé à un mélange vertical trop faible. En effet, nous avons montré que les émissions de particules primaires pourraient être surestimées de 30% au centre de Paris (répartition spatiale erronée des émissions du secteur résidentiel). D'autre part, la dispersion de ces polluants primaires dans la couche limite est trop faible en hiver en raison de la non prise en compte des flux anthropiques liés au chauffage urbain. Des corrections ont été proposées pour ces paramètres afin d'améliorer les performances du modèle.

Ce chapitre a également permis de dresser une première caractérisation de l'aérosol urbain en Ile-de-France, basée uniquement sur les simulations du modèle : l'aérosol parisien est dominé par les composés primaires d'origines antropique et biogénique (50 à 60%), les composés inorganiques (30 à 40%) comprenant le nitrate, le sulfate et l'ammonium, et les composés organiques secondaires (inférieure à 10%).

Nous avons vu que les données au sol ne permettaient pas une validation complète du modèle, notamment sa capacité de simuler la distribution verticale des particules et leur composition chimique. L'objectif du prochain chapitre sera donc d'évaluer la capacité du modèle à simuler la composition chimique des aérosols, ce qui permettra d'identifier les composés manquants et d'examiner les éventuelles compensations d'erreur entre les différents composés. Cette étude ne pourra être menée que dans le cadre d'une campagne de mesure.

Chapitre 5

Étude de la composition de l'aérosol de pollution en Ile-de-France

5.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de la composition chimique de l'aérosol urbain et de son évolution au cours d'un épisode de pollution estivale au voisinage de l'agglomération parisienne. Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre 4), l'absence d'informations sur la composition de l'aérosol lors de la validation des modèles, à partir des mesures routinières qui fournissent uniquement la masse totale des particules, ne permet pas de diagnostiquer la compensation éventuelle d'erreurs entre les différents constituants de l'aérosol et peut conduire à une mauvaise interprétation des résultats du modèle. Il est alors impératif de disposer de mesures complémentaires détaillant la chimie et la granulométrie des particules et permettant de mieux comprendre les processus gouvernant leur formation et leur évolution dans l'atmosphère.

A ce jour, les études expérimentales donnant d'une part la composition chimique et la granulométrie de l'aérosol urbain, et d'autre par son évolution dans le panache de l'agglomération restent rares (Hering et al. 1997; Baertsch-Ritter et al. 2003; Cousin et al. 2005). L'expérience multi-instrumentée conduite durant la campagne ESQUIF (Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile-de-France, Menut et al. (2000), Vautard et al. (2003)) a permis une première caractérisation chimique et optique de l'aérosol en région Ile-de-France au cours du mois de juillet 2000. Elle offre un cadre exceptionnel pour l'étude des aérosols urbains visant une meilleure compréhension des processus de formation des épisodes de pollution et permettant l'évaluation des modèles de chimie-transport. Bien que la campagne soit principalement dédiée à l'étude de la pollution photochimique (Vautard et al. 2003; Vautard et al. 2003; Beekmann and Derognat 2003; Derognat et al. 2003), les aérosols ont fait l'objet de deux périodes intensives d'observation (POI) lors des épisodes du 19 et 31 Juillet 2000 (Chazette et al. 2005), caractéristiques des situations de pollution les plus couramment rencontrées dans la région parisienne. La base de données comporte des mesures au sol des variables météorologiques, de la composition chimique et de la distribution granulométrique des aérosols, des mesures aéroportées des concentrations de polluants gazeux et

des profils verticaux d'aérosols autour de Paris.

Dans ce chapitre, la confrontation des simulations modèles avec ces observations a permis de discuter trois aspects de la modélisation des aérosols. Ainsi, nous avons cherché à évaluer la capacité du modèle CHIMERE à simuler le transport et le panache d'aérosols pendant les épisodes de pollution étudiés, la distribution verticale des particules dans la couche limite et enfin la composition et la distribution en taille des aérosols en Ile-de-France. Cette étude a donc permis de compléter la validation du modèle que nous avons entreprise dans cette thèse, en apportant des informations sur la capacité du modèle à simuler la composition chimique et la granulométrie des aérosols en Ile-de-France. Les résultats de l'étude obtenus au cours de l'été 2000 sont présentés dans la première sections (5.2) de ce chapitre sous forme d'un article soumis pour publication au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* et précédé d'un résumé contenant les principales conclusions de l'étude.

Cette comparaison a également permis de diagnostiquer l'absence des concentrations des nitrates du mode grossier dans les simulations du modèle et a motivé l'introduction de nouvelles paramétrisations afin de prendre en compte les mécanismes de formation des nitrates par réaction hétérogène mise en évidence expérimentalement (Henning et al. 2003; Putaud et al. 2004; Cachier et al. 2005). Les améliorations ainsi apportées sont discutées dans la deuxième section (5.3) de ce chapitre.

5.2 L'étude de l'aérosol urbain lors de la campagne ESQUIF

5.2.1 Les principaux résultats de l'étude

La comparaison des simulations du modèle CHIMERE avec les observations au sol et aéroportées de la campagne ESQUIF au cours de l'été 2000 a permis de juger de la capacité du modèle à simuler les variables météorologiques, les concentrations des espèces gazeuses et des aérosols, ainsi que la composition chimique des particules dans une agglomération urbaine. Un bon accord général entre le modèle et les observations a été obtenu sur les stations au sol au cours du mois de juillet 2000 et le long des trajectoires de vol pendant les épisodes de pollution du 19 et du 31 juillet.

Dans un premier temps, la comparaison des champs météorologiques tels que le vent, la hauteur de la couche limite et l'humidité relative, menée sur le site de Saclay au cours de la deuxième moitié de juillet, a permis de montrer l'absence de biais systématiques dans ces variables calculées par le modèle météorologique MM5. Toutefois, au cours de l'épisode de pollution du 31 juillet, la vitesse du vent et la hauteur de la couche limite semblent légèrement sous-estimées, ce qui a pu entraîner des erreurs de positionnement du panache ainsi qu'une dispersion trop faible des polluants primaires conduisant à leur surestimation dans les simulations du modèle.

La position et les caractéristiques du panache formé lors des épisodes du 19 et du 31 juillet ont été étudiées à partir des concentrations des polluants gazeux et des profils lidar le long de la trajectoire de vol. Les techniques de validation du modèle avec les données lidar seront présentées

plus en détail dans le Chapitre 6. La comparaison des concentrations d'ozone et de NO ont montré que la position du panache est correctement reproduite par le modèle, même si les concentrations d'ozone sont sous-estimées pour l'épisode du 31 juillet. L'aérosol étant également un bon traceur du panache urbain par l'intermédiaire de ses propriétés optiques, nous avons pu suivre son évolution à l'aide des profils lidar disponibles pour le 31 juillet : les distributions spatiales et verticales des aérosols semblent correctement reproduites dans les simulations modèles, bien qu'une légère sous-estimation de l'épaisseur optique le 31 juillet suggère la sous-estimation des concentrations des aérosols le long du vol, ce qui peut être lié à un décalage de 5 à 10 km dans la position du panache.

Par ailleurs, une comparaison détaillée de la composition chimique de l'aérosol simulée et observée sur le site de Saclay a été effectuée pendant la deuxième moitié de juillet. Bien que la masse totale d'aérosols soit sous-estimée d'environ 20% en moyenne par le modèle, sa composition semble correctement reproduite, notamment pour sa fraction inorganique. Les simulations modèles indiquent que l'aérosol parisien est dominé par les composés primaires (particules anthropiques et biogéniques) (40%) et les composés inorganiques (40%), comprenant le nitrate (8%), le sulfate (22%) et l'ammonium (10%). Les aérosols organiques secondaires représentent 12% de la masse totale d'aérosols et les poussières minérales près de 8%. Cette contribution relative des différents composés à la masse totale de l'aérosol simulée par le modèle est comparable à celle observée, à l'exception des aérosols organiques secondaires qui semblent sous-estimés dans le modèle. Toutefois, cette comparaison reste délicate car seule la fraction inorganique de l'aérosol est clairement identifiée dans les mesures et une forte incertitude existe quant aux autres composés. C'est le cas notamment pour les composés organiques secondaires, non mesurés directement.

De plus, la comparaison des concentrations moyennes des nitrates a permis de mettre en évidence la compensation d'erreurs entre des concentrations trop élevées dans le mode fin (diamètre $< 2 \mu\text{m}$) et trop faibles dans le mode grossier du modèle (diamètre $> 2\mu\text{m}$). L'absence des nitrates dans le mode grossier s'explique par la non prise en compte dans le modèle de sa formation par des mécanismes hétérogènes. Une description appropriée de la formation hétérogène du nitrate est alors nécessaire afin d'expliquer les concentrations observées et de réduire les sous-estimations de la masse totale des PM₁₀. Ce point sera étudié plus en détails dans la section 5.3.

Finalement, la comparaison de la répartition par classe de taille des espèces ioniques majeures présentes dans l'aérosol a montré que la distribution granulométrique des aérosols reste difficile à simuler : la distribution en masse simulée par le modèle est caractérisée par un unique mode centré sur 0,5-0,9 μm en diamètre, tandis que celle observée est bimodale avec un premier mode centré sur 0,4 μm , principalement composé de sulfates d'ammonium et un second mode centré sur 2-3 μm . Le deuxième mode est essentiellement constitué de nitrates associés avec le sodium ou le carbonate. Pour simuler ces grosses particules, il est nécessaire d'introduire de nouvelles paramétrisations qui prennent en compte la formation hétérogène sur la surface des poussières minérales (Cachier et al. 2005; Cousin et al. 2005).

5.2.2 Article 2 : Validation du modèle CHIMERE lors de la campagne ESQUIF**Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within
ESQUIF project**

^{1,*}**Hodzic A.,** ¹**Vautard R.,** ²**Chazette P.,** ¹**Menut L.,** ³**Bessagnet B..**

Submitted to Atmospheric Chemistry and Physics

- (1) Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre-Simon Laplace, Palaiseau, France.
- (2) Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Institut Pierre-Simon Laplace, Gif sur Yvette, France.
- (3) Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, INERIS, Verneuil en Halatte, France.

(*) Corresponding author. Tel.: +33 169 33 48 01; fax: +33 169 33 30 05.

E-mail address: hodzic@lmd.polytechnique.fr

Abstract

Aerosol chemical and optical properties are extensively investigated for the first time over the Paris Basin in July 2000 within the ESQUIF project. The measurement campaign offers an exceptional framework to evaluate the performances of the chemistry-transport model CHIMERE in simulating concentrations of gaseous and aerosol pollutants, as well as the aerosol-size distribution and composition in polluted urban environment against ground-based and airborne measurements. A detailed comparison of measured and simulated variables during the second half of July with particular focus on 19 and 31 pollution episodes reveals an overall good agreement for gas-species and aerosol components both at the ground level and along flight trajectories, and the absence of systematic biases in simulated meteorological variables such as wind speed, relative humidity and boundary layer height as computed by the MM5 model. A good consistency in ozone and NO concentrations demonstrates the ability of the model to reproduce fairly well the plume structure and location both on 19 and 31 July, despite an underestimation of the amplitude of ozone concentrations on 31 July. The spatial and vertical aerosol distributions are also examined by comparing simulated and observed lidar vertical profiles along flight trajectories on 31 July and confirmed the model capacity to simulate the plume characteristics. The comparison of observed and modeled aerosol components in the southwest suburb of Paris during the second half of July indicated that the aerosol composition is rather correctly reproduced, although the total aerosol mass is underestimated of about 20%. The simulated Parisian aerosol is dominated by primary particulate matter that accounts for anthropogenic and biogenic primary particles (40%) and inorganic aerosol fraction (40%) including nitrate (8%), sulfate (22%) and ammonium (10%). The secondary organic aerosols (SOA) represent 12% of the total aerosol mass, while the mineral dust accounts for 8%. The comparison demonstrated the absence of systematic errors in the simulated sulfate, ammonium and nitrates total concentrations. However for nitrates the observed partition between fine and coarse mode is not reproduced. In CHIMERE there is a clear lack of coarse-mode nitrates. This calls for additional parameterizations in order to account for the heterogeneous formation of nitrate onto dust particles. Larger discrepancies are obtained for the secondary organic aerosols due to both inconsistencies in the SOA formation processes in the model leading to an underestimation of their mass and large uncertainties in the determination of the measured aerosol organic fraction. The observed mass distribution of aerosols is not well reproduced, although no clear explanation can be given.

Keywords: Aerosol composition, Model assessment, ESQUIF, Aerosol mass distribution, Urban scale, Lidar profiles.

1. Introduction

Impairment of air quality in large urban areas is a consequence of our modern society and raises numerous scientific questions (Seigneur, 2005). Recently, attention has particularly been paid to the particulate matter pollution, responsible for adverse health effects (Pope et al., 2002) and visibility degradation in large cities, and radiative forcing changes (Anderson et al., 2003) at larger scale. The understanding of physical and chemical processes that govern particulate matter pollution requires efforts in both modeling and monitoring domains. During the last 10 years or so in Europe, more and more sites have been equipped with instruments measuring the particulate matter mass for diameters less than 10 microns (PM_{10}). This effort helped quantifying the human exposure of such pollution, but does not help to fully understand the complete physics of aerosols in a large city. This is due to the large variety of aerosol components themselves, their size, shape, and chemical composition. In order to better document and understand these characteristics and processes, air quality models (Seigneur 2001, Zhang et al., 2004) including sophisticated parameterizations of gas-phase and aerosol chemistry, physics, emission, transport and deposition have been designed.

Such models are used in various applications: The assessment of air pollution impacts and the elaboration of air management policies (Kyle et al., 2002), or routine daily forecasts. The aerosol models performances and limits still have to be evaluated. Up to now, the current chemistry-transport models (CTMs) have been extensively tested against gaseous species and aerosol total concentration observations, but the evaluation of the aerosol components is largely incomplete especially at local scale. At global scale, model performances in simulating the emission sources of aerosol and their long-range transport have been assessed within several experimental campaigns such as INDOEX (Indian Ocean Experiment, e.g., Krishnamurti et al., 1998; Collins et al., 2001). At regional scale, several long-term evaluations of the modeled aerosol composition over Europe have been performed (Hass et al., 2003; Schaap et al., 2004b; Bessagnet et al., 2004) using EMEP (<http://www.emep.int/>) air quality measurements. A recent study (Hodzic et al., 2005b) also reported the results of the use of satellite data to assess the model performances in simulating wide particulate pollution episodes over Europe. At local scale, the routine measurements that provide aerosol mass concentrations (PM_{10} and $PM_{2.5}$) at the ground level are largely insufficient to verify the simulated aerosol chemical, size and mass distribution, its vertical distribution and optical properties. Only intensive measurement campaigns offer such possibilities.

Several intensive field observations that inter-relate the chemical, physical and optical properties of aerosols have been carried out in urban areas (e.g., Hering et al., 1997; Han et al., 2002; Baertsch-Ritter et al., 2003; Cousin et al., 2005). However, the results of model simultaneous evaluation for these aerosol properties have rarely been reported, especially over a large urban area such as Paris city.

In this article, we use the aerosol intensive measurements taken during the ESQUIF (Air Pollution Over the Paris Region) project (Menut et al., 2000; Vautard et al., 2003b) in order to evaluate the skill of an urban-scale chemistry-transport model, CHIMERE (Schmidt et al., 2001; Vautard et al., 2003, Bessagnet et al., 2004) in simulating aerosol pollution episodes over the Paris region. The ESQUIF experiment offers an exceptional framework to better understand processes leading to air pollution episodes in urban areas and to assess model performances against observations. As the main goal of the campaign was to investigate photo-oxidant pollution, intensive observation periods (IOPs) were performed mostly during summer (summers 1998 to 2000). These are generally 1 to 3 day long periods. The numerous results on the gas-phase pollution measurements and modeling have been reported in Vautard et al., (2003a; 2003b), Beekmann and Derognat, (2003), Derognat et al., (2003). The aerosol evolution has been extensively documented only during two pollution episodes around 19 and 31 July 2000. The available data set includes both ground-based measurements of the aerosol chemical composition and airborne measurements of aerosol number concentrations and its vertical distribution across the Paris region. A recent publication (Chazette et al., 2005) presented the optical characteristics of the urban aerosol during the campaign.

In this article, the simulation of the latter two IOPs is carried out with the CHIMERE model in order to examine its ability to describe the aerosol chemical and optical characteristics as well as the aerosol three-dimensional structure. Measurements and model simulations are described in section 2 and 3 respectively. In section 4, the chemical and meteorological conditions are presented and the ability of the model to simulate meteorological parameters during the pollution episodes is evaluated. The comparison results on the aerosol composition, its optical properties and vertical distribution are discussed in section 5. Section 6 contains a summary and a conclusion.

2. Observations during summer 2000

Within the ESQUIF project an exhaustive set of dynamical, optical and chemical (gas-phase and aerosol pollutants) observations performed using both ground based and airborne measurements has been built. A detailed description of the data set and instruments is given in Chazette et al., (2005). In this section we briefly recall measurement methods and data sets used in this study.

2.1. Airborne measurements

The airborne measurements used in this study were performed aboard the French aircraft Fokker 27/ARAT operated by the technical division of INSU (Institut National des Sciences de l'Univers), the IGN (Institut Géographique National) airborne staff and the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement. Only two flights were performed due to flight restrictions over the city of Paris. Flight plans were established depending on the meteorological conditions. The flight tracks and the

spatial distribution of the PM₁₀ concentrations are shown in Figure 1. Two flight altitudes were considered depending on the measured variables. In situ measurements of meteorological parameters and pollutant concentrations were performed within the mixed layer (PBL) at the flight altitude in the range 800-1300 m (900 hPa), while lidar measurements of the aerosol vertical distribution were performed at 4200 m (600 hPa) above sea level. Indeed, the ARAT was equipped with the backscatter lidar LEANDRE 1 to document the atmospheric reflectivity at 532 nm and 1064 nm in the lower troposphere (Chazette et al., 2005).

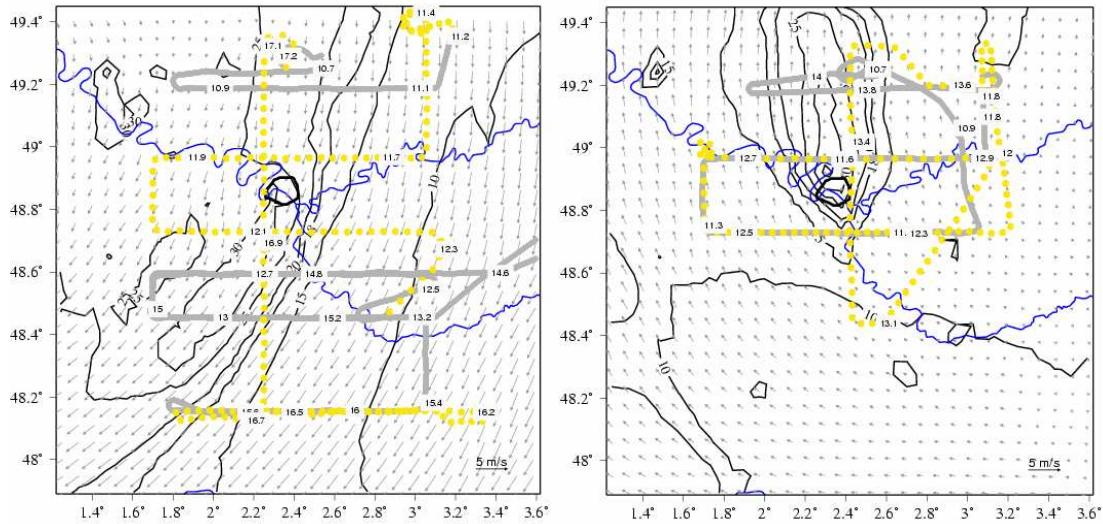


Figure 1: Modeled PM₁₀ concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and wind fields (vector at bottom right is 5 m/s) at the surface on 19 (left) and 31 (right) July 2000 at 15:00 UTC. Flight patterns and flight hours are also indicated. Paris is in the center of the map.

On 19 July, ARAT flight was performed at 10:30-13:30 UTC and 14:30-17:30 UTC. The flight started in the north of Paris (2.4E, 49.2N) and headed south. Several west/east legs at 900 m upwind and downwind of Paris were achieved, 2 west/east legs and one south/north leg at an altitude of 4200 m. The aircraft crossed the center of the plume twice at 13 and 15 UTC. On 31 July, the flight lasted from 10:30 to 14:00 UTC. It performed two low-altitude sampling legs across the plume downwind of Paris and crossed the domain from east to west upwind of Paris. Several high-altitude south/north and east/west samplings were also performed above the plume to measure the aerosol optical properties.

During the flights, measurements of several meteorological parameters and pollutant concentrations have been performed with a sampling rate of 1 s. Ozone concentrations were measured using an analyser, designed by Thermo Environmental Instrument INC (USA). The NO analyser is a prototype developed by LSCE for airborne measurements using the chemical-luminescence by NO

and O₃ reaction. Automatic corrections for temperature, pressure and flow rate are made by software. Data are collected by an external microcomputer on a 1 second basis through a RS232 connection together with the other on-board measurements. Calibrations were performed before and controlled after the campaign with a 49PS calibration instrument designed by Thermo Environmental Instrument for ozone, and with calibrated gases for the nitrogen oxide. The measurement accuracies are 2 ppbv and 24 pptv for O₃ and NO, respectively. The detection limits are equal to the given measurement accuracies thus permitting the determination of the pollution level without ambiguity.

The total aerosol number concentration of aerosol particles with diameters ranging from 0.01 to 3 μm was obtained from a 3022A CPC TSI® model particle counters. These counters detect all particles within a diameter size range from 0.007 to 3 μm , with a 100% efficiency for 0.02 μm . Particle concentrations are retrieved with a relative uncertainty of 5% (Chazette et al., 2005).

2.2. Ground based measurements

The aircraft measurements were completed by a set of ground based measurements performed using the Mobile Aerosol Station (MAS) operated by LSCE (Chazette et al., 2005). Size-resolved aerosol was collected using a 13 stage DEKATI cascade impactor (<http://www.dekati.com>). It operated at ambient temperature and relative humidity. This instrument samples the particles with diameter between 0.03 μm and 10 μm . Losses within the impactor is less than 0.5% for particles larger than 0.1 μm and relatively stable throughout the size range. For particles smaller than 0.1 μm , losses start to increase rapidly. The sampling was performed during day- and night-time (07:00 to 18:00UTC) periods. The inorganic fraction (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca⁺⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺) was measured by ion chromatography.

The determination of particulate organic matter (POM) concentrations is also affected by the POM content of the non-C atoms (H, O, N, etc), which is currently not measured. To account for these atoms correction ratios between 1.2 and 1.7 are generally used (Hegg et al., 1997; Turpin et al., 2000). In this study the organic matter observed concentrations are estimated by multiplying organic carbon concentrations by 1.3 (Chazette and Liousse, 2001), although this factor is variable for different aerosol types. The large uncertainties involved in POM concentrations determination have to be kept in mind in the discussion.

3. The aerosol chemistry-transport model

3.1. Model configuration

The model used in this study, CHIMERE, has been developed at the French Institute Pierre-Simon Laplace (IPSL), the Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) and the Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS). It is a 3D chemistry-transport model that simulates gas-phase chemistry (Schmidt et al., 2001; Vautard et al., 2003a), aerosol formation, transport and deposition at European scale (Bessagnet et al., 2004; Vautard et al., 2005; Hodzic et al., 2005b) and urban scales (Hodzic et al., 2004, 2005a). A detailed description of the model is presented in previous references and on the web site <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>. Here we briefly call the main model characteristics and its configuration for this study.

The chemical mechanism accounts for 44 gaseous species (Vautard et al., 2001) and 7 aerosol compounds, including the secondary inorganics sulfate, nitrate, ammonium, the anthropogenic and biogenic secondary organic aerosol (SOA) and water. Due to the lack of speciation in anthropogenic emission inventories, all primary emissions are put into a single compound, the primary particulate matter (PPM). Recently, Vautard et al. (2005) introduced the transport of desert dust from lateral boundary conditions and simplified parameterizations of the local (within Europe) emission of wind-blown biogenic particulate matter, whose associated compounds are also put into the PPM class. The aerosol population is represented using a sectional approach, considering 6 size bins geometrically spaced from 10 nm to 40 μm diameter in standard configuration. The thermodynamic equilibrium is computed using the ISORROPIA model (Nenes et al., 1998). Heterogeneous chemical processes onto particles and fog droplets (nitrate production) and a simplified sulphur aqueous chemistry (sulfate production) are accounted for in the model.

In the present application, the simulations are performed at local scale using a one-way nesting procedure: a coarse simulation with a 50 km resolution over Western Europe is first carried out. Boundary conditions for this regional simulation are monthly climatologies of the LMDZ/INCA global chemistry-transport model (Hauglustaine et al., 2004) for gaseous species and monthly climatologies of the GOCART model (Ginoux et al., 2001) for aerosol species, with corrections for mineral dust as proposed by Vautard et al. (2005). Concentrations from the regional simulation then provide hourly boundary conditions to a higher resolution simulation, performed over a 180 x 180 km area centered on Paris with a 6 x 6 km horizontal resolution (see Figure 1). Vertical resolution contains 8 hybrid sigma-pressure levels extending up to 500 hPa, which covers the boundary layer and the lower half of the free troposphere.

The meteorological input fields are taken from the MM5 mesoscale model (Dudhia et al., 1993), forced by ECMWF (European Center for Medium-Range Weather Forecasts) global-scale analyses. As in Hodzic et al., (2005a), the latest AIRPARIF emission inventory is used for gaseous and particulate matter at urban scale.

3.2. Model simulations

In this study, the model is run from 13 July to 01 August 2000 at both regional and urban-scale simulations. A prior spin-up 5 day simulation is performed to initialize the model from initial climatological values. Two model simulations with different configurations are carried out. In the first case (R1), devoted to the assessment of the aerosol chemical composition, the number of aerosol sections is increased from 6 to 11 bins from 10 nm to 20 μm of diameter. In the second case (R2), devoted to the study of the aerosol optical properties and their vertical distribution, vertical resolution is increased to twenty sigma-pressure levels. For comparison with measurements, the simulated parameters are spatially and temporally interpolated along flight trajectories.

4. Chemical and meteorological conditions

4.1. Synoptic weather during the second half of July 2000

The second half of July 2000 is characterized by relatively high pressure systems lasting from 15 to 23 July with maximal temperatures in range 17 to 27°C in the south of Paris (Figure 2). These stable atmospheric conditions are replaced by the variable weather on 24 July due to the succession of two low-pressure systems over France bringing some rain on 24 and 26 July (Figure 6). Weather conditions improved progressively from 27 July with the increase of pressure and temperature. However, the lack of long-lasting stagnation inhibited the development of large-scale pollution episodes.

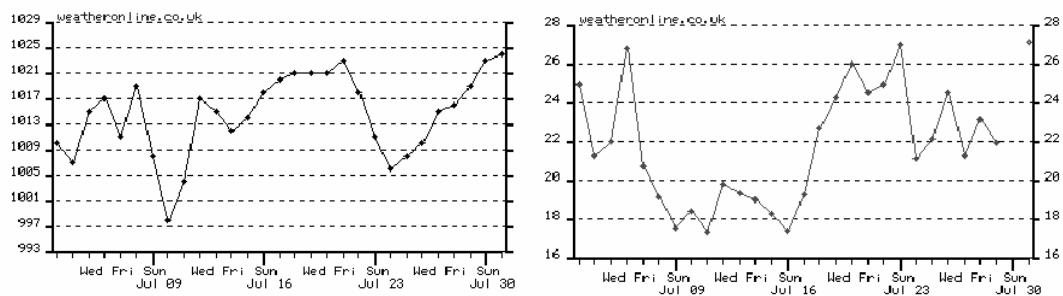


Figure 2: Atmospheric pressure (hPa) and maximal temperatures (°C) observed at Paris/Orly in July 2000 (courtesy to <http://www.weatheronline.co.uk>).

4.2. Pollutant concentrations during the period

Figure 3 shows hourly O₃, PM₁₀ and NO_y concentrations observed by AIRPARIF network (and simulated by CHIMERE, see discussion in Section 5.1) during July 2000 at urban and rural stations. During July, moderately high ozone concentrations are observed from 18 to 20 and on 31 July with ozone peaks greater than 60 ppbv in the afternoon.

The NO_y concentrations, on average over urban stations, vary from an afternoon value of about 20 ppbv to morning peak traffic-hour values of 100-150 ppbv in anticyclonic days. On other days, more windy and rainy, morning concentrations remain much weaker (20-50 ppbv). Note that the evening traffic-hour emission peak does not produce a concentration peak, because it occurs at a time when boundary layer mixing is still strong.

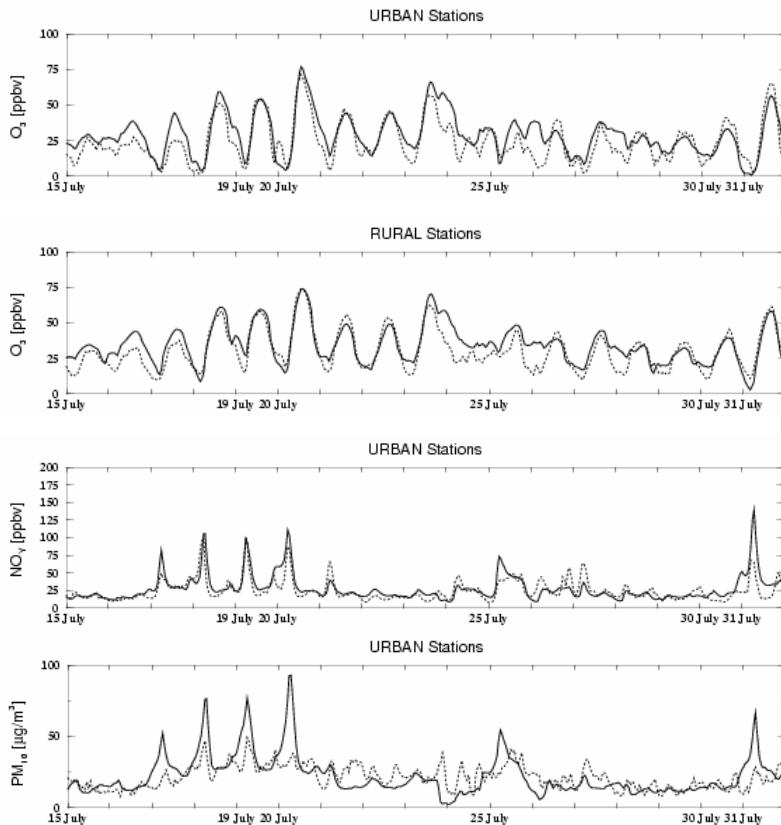


Figure 3: Major pollutant concentrations as observed by air quality stations of AIRPARIF network (dotted line) and simulated by CHIMERE model (full line) from 15 to 31 July 2000.

The accumulation of the aerosol load is observed from 18 to 20 and on 31 July with values close to 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the afternoon and about 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the morning for PM₁₀. The contrast between morning peak and afternoon minima is not as pronounced as for NO_y. This is due to the fact that the

ratio between background PM₁₀ concentration advected into the city, as seen in nighttime concentrations, and production from local emissions is much higher than for NOy (as shown for instance by concentrations during the period 17-20 July).

4.3. Meteorological conditions during the episodes of 19 and 31 July 2000

In the following, we focus on pollution episodes of 19 and 31 July, as two representative moderate summer pollution episodes over Paris area. Figure 1 shows the air circulation issued from MM5 and PM₁₀ concentrations simulated by CHIMERE over Paris area during these episodes, (see discussion in Section 5). The first episode of 19 July is characterized by a moderate Northeasterly wind (3-5ms⁻¹) over Paris due to a high pressure system over Great Britain. In such a synoptic situation, polluted air masses are advected from Northern Europe towards France and bring background ozone and aerosol concentrations higher than in maritime flow conditions. Maximal temperatures are close to 24°C over Paris. The presence of numerous scattered cumulus has been noticed on lidar vertical profiles (Chazette et al., 2005).

During the episode of 31 July, the North of France undergoes stable anticyclonic conditions characterized by weak Southeasterly winds (< 3ms⁻¹) and temperatures greater than 27°C favoring the development of a photo-oxidant pollution. Back trajectories computed by Chazette et al., (2005) show that the air mass advected over Paris comes from the Atlantic Ocean and is influenced essentially by local aerosol emission and secondary production.

4.4. Verification of meteorological simulation

The meteorological variables such as wind speed and planetary boundary layer (PBL) height are essential parameters that govern pollution dispersion. Thus, before evaluating the CHIMERE chemistry-transport model skill to reproduce aerosol pollutant concentrations we first examine whether these meteorological variables are correctly reproduced by the MM5 meteorological model during the two pollution events under study.

The three-dimensional thermodynamical structure of the atmosphere in the Paris area was documented by radiosoundings performed by Meteo-France at Trappes site located in the South-west suburb of Paris and by measurements performed aboard the ARAT aircraft. Figure 4 shows vertical profiles of observed and simulated wind speed (ms⁻¹), potential temperature (K) and relative humidity (RH, %). On 19 July, radiosoundings performed at 12:00UTC indicate wind speed values close to 3 ms⁻¹ within the boundary layer, while MM5 simulations give higher values from 3 to 5 ms⁻¹. On 31 July wind speed is well simulated in the PBL, except the slight underestimation near the ground. Single wind speed profiles measured by radiosounding have a poor representativeness within the convective PBL, and therefore the quantitative aspect of the comparison for this parameter does not

provide much information. The important fact is that MM5's wind has the same order of magnitude as the observed one. Figure 5 shows the wind speed fluctuations measured aboard the ARAT aircraft together with that simulated by MM5. The general pattern of the wind speed is well reproduced while the high-frequency variability is not. Note that for 31 July wind velocity seems slightly underestimated within the PBL, which may lead to a misplacement of the aerosol plume. Finally, we also compared the wind speed simulated in the first model layer (representative of the mean wind up to 50 m) with the corresponding measurements at 10 and 50 m obtained at Saclay site during the second half of July 2000. The results displayed on Figure 6b demonstrate the ability of the model to reproduce the temporal variability of the wind velocity. Moreover, the comparison indicates that the modeled wind stay in between the observed values which confirms the absence of systematic biases in simulations.

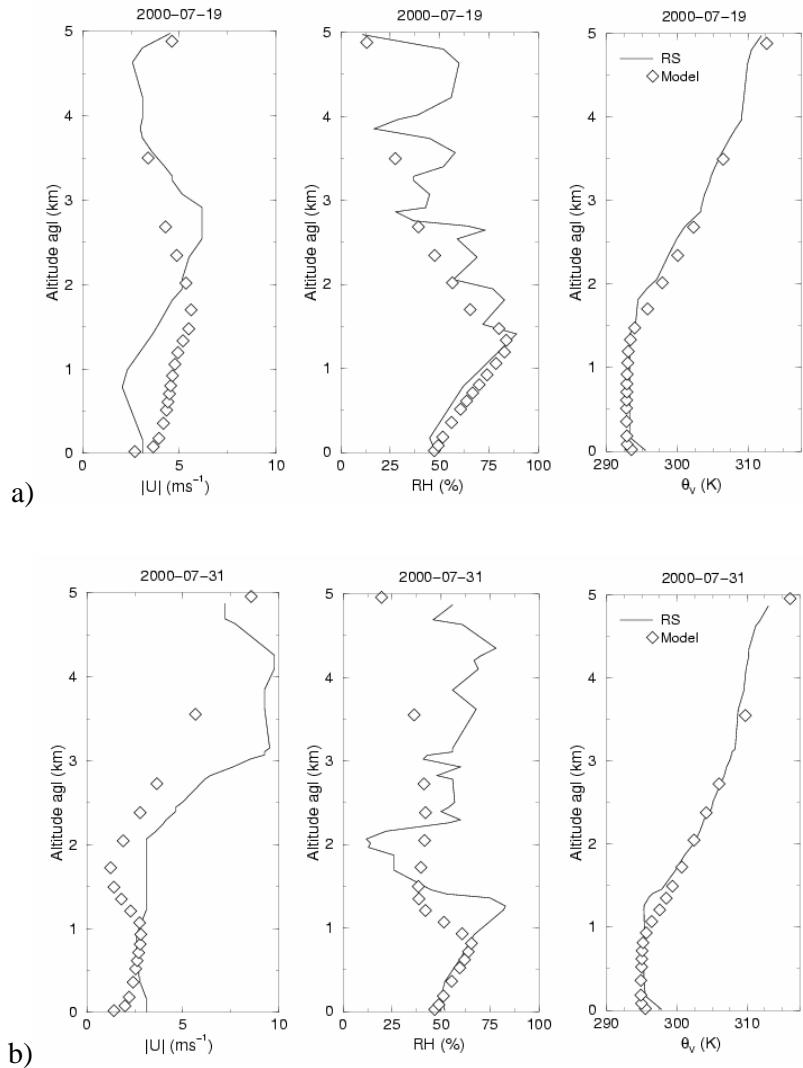


Figure 4: Vertical profiles of wind speed (U), relative humidity (RH) and potential temperature (Θ_v) observed by Trappes ($48.78^\circ\text{N}, 2^\circ\text{E}$) radiosoundings (solid line) and simulated by the model (diamonds) on 19 (a) and 31 (b) July 2000.

On 19 July MM5's RH is slightly larger than actual RH in the PBL (Figure 4). This model bias is clearly visible from the comparison with aircraft measurements (Figure 5). On 31 July the observed RH values are fairly reproduced by the model, except at the top of the PBL where an underestimation of 30% in predicted values is obtained. These differences in RH can have a significant impact on aerosol thermodynamics and chemistry, and thus on the aerosol optical properties at the top of PBL.

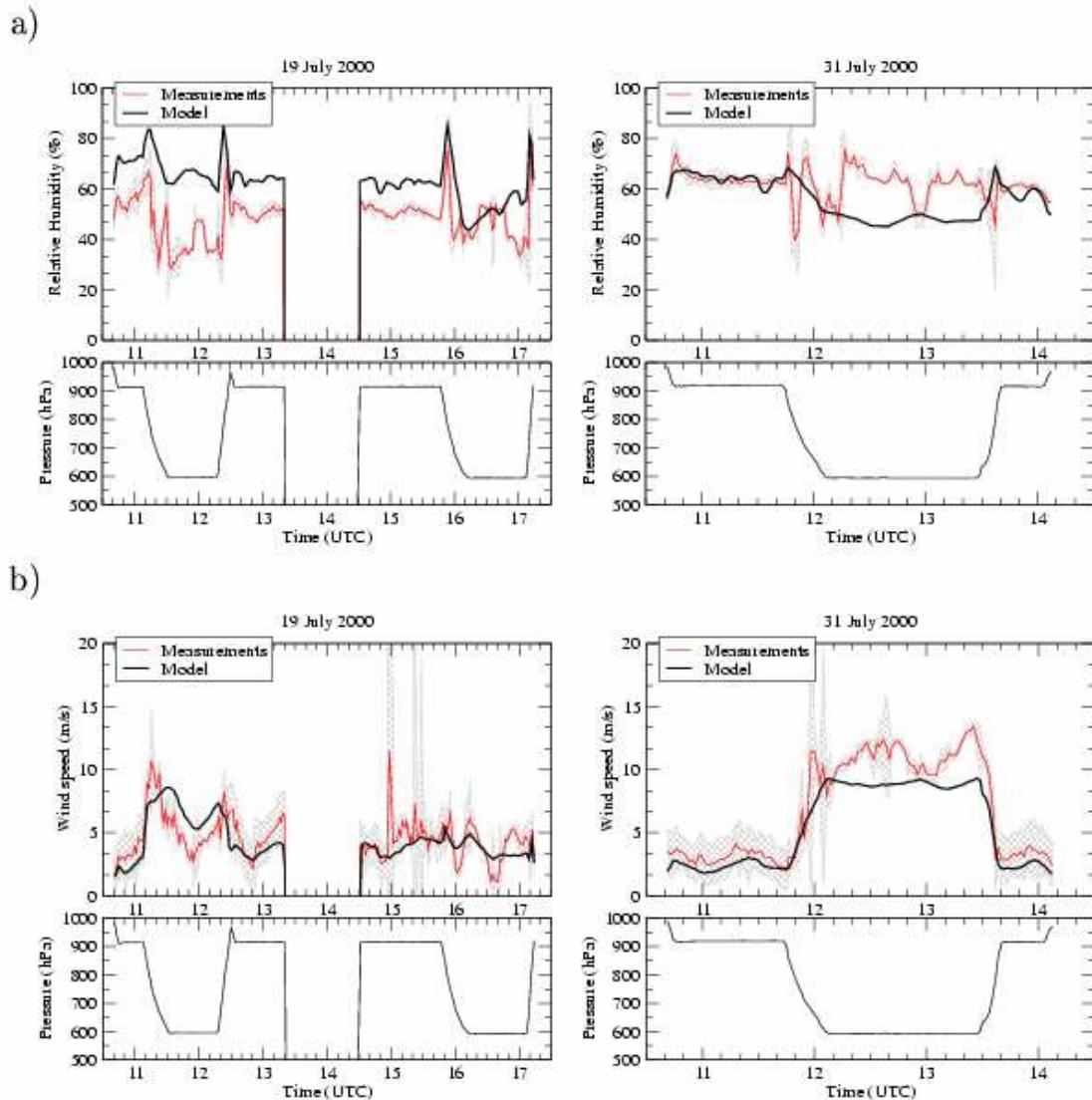


Figure 5: Relative humidity (a) and wind speed (b) time series as observed (red line) during the ARAT flight and simulated by the model (black line) on 19 and 31 July 2000. The flight altitude is also given in hPa. Observations are 2min-averaged and the variability is indicated by grey interval.

Finally, the comparison of observed and simulated potential temperature profiles shows a rather good agreement within the PBL suggesting a correct diagnostic of the simulated PBL height, particularly on 19 July. On 31 July, the comparison reveals a slight underestimation of the observed PBL height also visible on RH profiles. A more systematic comparison (Figure 6) of the MM5 PBL height is made with Trappes Radiosounding measurements during the second half of July 2000. PBL height was determined from Richardson number and potential temperature profiles. In MM5 PBL height is calculated in a similar fashion as in Troen and Mahrt (1986), based on a critical value (0.5) of the bulk Richardson number, in the MRF PBL scheme. There is a generally good agreement between simulated and measured daytime PBL heights, although the synoptic hour for radiosounding (12:00 UT) often occurs during the sharp ascent of the PBL, leading to potentially large differences in the comparison. The model has more difficulties in simulating the nighttime PBL height. Errors in simulated PBL height could generate large discrepancies between observed and modeled concentrations of primary pollutants. Such is the case on 31 July when the model underestimation of PBL height results in erroneous PM₁₀ and NO_Y peaks in the morning (see Section 5.1). On the contrary, the model night-time overestimation of the PBL height on 23-24 July and 27-29 July results in too low PM₁₀ and NO_Y concentrations.

On 19 July, the calculated PBL reaches 1700 m in the afternoon and is in a good agreement with observations, while on 31 July the model underestimates the PBL height by about 200 m, with maximal values of 1300 m in the south of Paris, which is probably the cause of discrepancies observed on simulated pollutant concentrations (see Section 5).

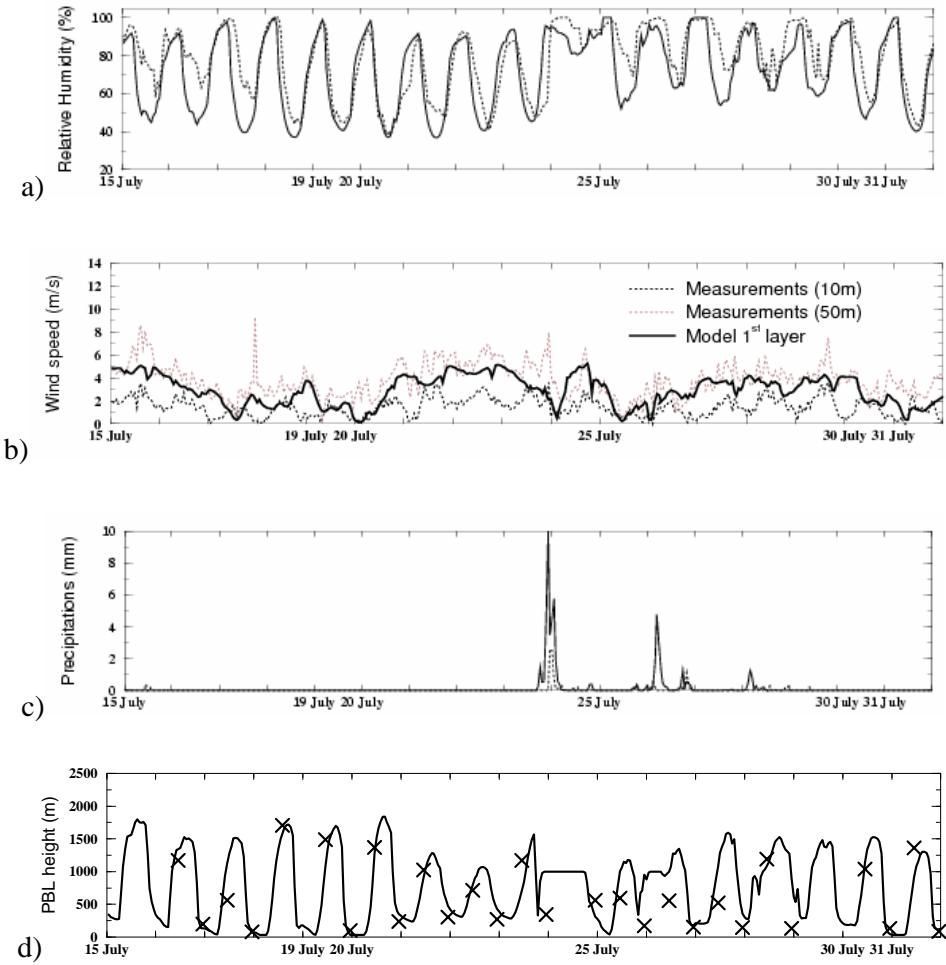


Figure 6: Time series of meteorological variables (relative humidity (a), wind speed (b) and precipitations (c)) simulated by the model (full line) and observed at Saclay site (dotted line) from 15 July to 1 August 2000. The comparison of PBL height (d) calculated by the model (full line) and observed by Trappes radiosoundings (crosses) twice a day at 00:00 and 12:00UTC is also presented. The 24 and 26 July undergo unstable, cloudy weather conditions.

5. Analyses and interpretation of comparison results

The aim of this section is to evaluate the model performances in simulating the observed spatial structure, mass, chemical and optical characteristics of aerosols during selected pollution episodes. The correctness of the simulation of other pollutants (ozone, NOx) is also discussed for comparison, in order to distinguish errors that may arise from erroneous transport or emissions than errors specifically due to aerosol processes.

Several points are discussed: (i) first we examine the ability of the model to reproduce pollutants concentrations near their sources based on the comparison with ground stations, (ii) then, the plume location and its spatial extension is assessed from airborne measurements; (iii) the chemical composition of the Parisian aerosol is also evaluated at Saclay site in the southwest of Paris; and (iv) finally, the aerosol vertical profiles and their optical properties are studied from airborne lidar data and their characteristics are given for a polluted urban environment.

5.1. Surface concentrations of Ozone, NO_y and PM₁₀

As shown by Figure 3, the model faithfully reproduces the surface ozone time variations, when averaged over urban or rural stations of the AIRPARIF network, except during 16-17 and 24-27 July characterized by very cloudy conditions. As seen from rural stations comparison, background ozone levels are also correctly simulated by the model. Moreover, the evolution of the primary NO_y concentrations near the surface is rather well captured during this period, except on 31 July when the model overestimates the observed concentrations by a factor of 2. This discrepancy may be due to too weak boundary layer mixing at peak traffic hours, but also to too strong emissions. A very specific traffic pattern is expected during the last days of July when lots of people start their vacations.

For PM₁₀, important discrepancies between modeled and observed concentrations are found from 17 to 20 and on 31 July during night and morning hours when the model simulates high PM₁₀ peaks and largely overestimates the observed concentrations. This could result from numerous factors discussed in Hodzic et al., (2005a), the most likely one being an overestimation of the aerosol emission inventory over the Paris city (by about 30%). The fact that NO_y is well simulated from 17 to 20 July indicates that the model error on PM₁₀ does not result from too weak vertical mixing during this period. On 31 July, characterized by too high NO_y values, the large overestimation of modeled PM₁₀ concentrations probably results from the combination of dynamical and emission errors.

5.2. Plume location and characteristics

We now evaluate the model's ability to transport the daytime pollution plume away from the main emission source area (the city center), using airborne measurements aboard the ARAT aircraft. The spatial structure of the simulated PM₁₀ concentration fields is shown in Figure 1. On 19 July, the model develops a pollution plume over the south-west of the area, with concentrations close to 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the afternoon, while on July 31, the PM₁₀ plume is located in the north of Paris and concentrations within the plume are close to 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the afternoon.

To assess the plume position we only have ozone and NO measurements. PM₁₀ concentrations are not measured aboard the aircraft due to measurement constraints that require long-time exposure of sensors. Figure 7 shows ozone and NO concentrations observed and simulated along the ARAT flight

trajectories on 19 and 31 July. On 19 July, the comparison performed for both pollutants along low-altitude flight legs indicates that the plume position and amplitude are well simulated. On that day the air mass entering the domain is characterized by high ozone concentrations close to 70 ppbv at 11:00UTC. The observed upwind (background) concentrations of ozone are underestimated of about 5-10 ppbv in model simulations, although the simulated concentrations lie within acceptable observation uncertainty interval. This background underestimation is again found within the plume south-westerly of Paris at 13:00UTC. A better agreement is obtained in the afternoon (15:00UTC) during the second part of the flight. The plume characteristics (width and amplitude) are faithfully reproduced.

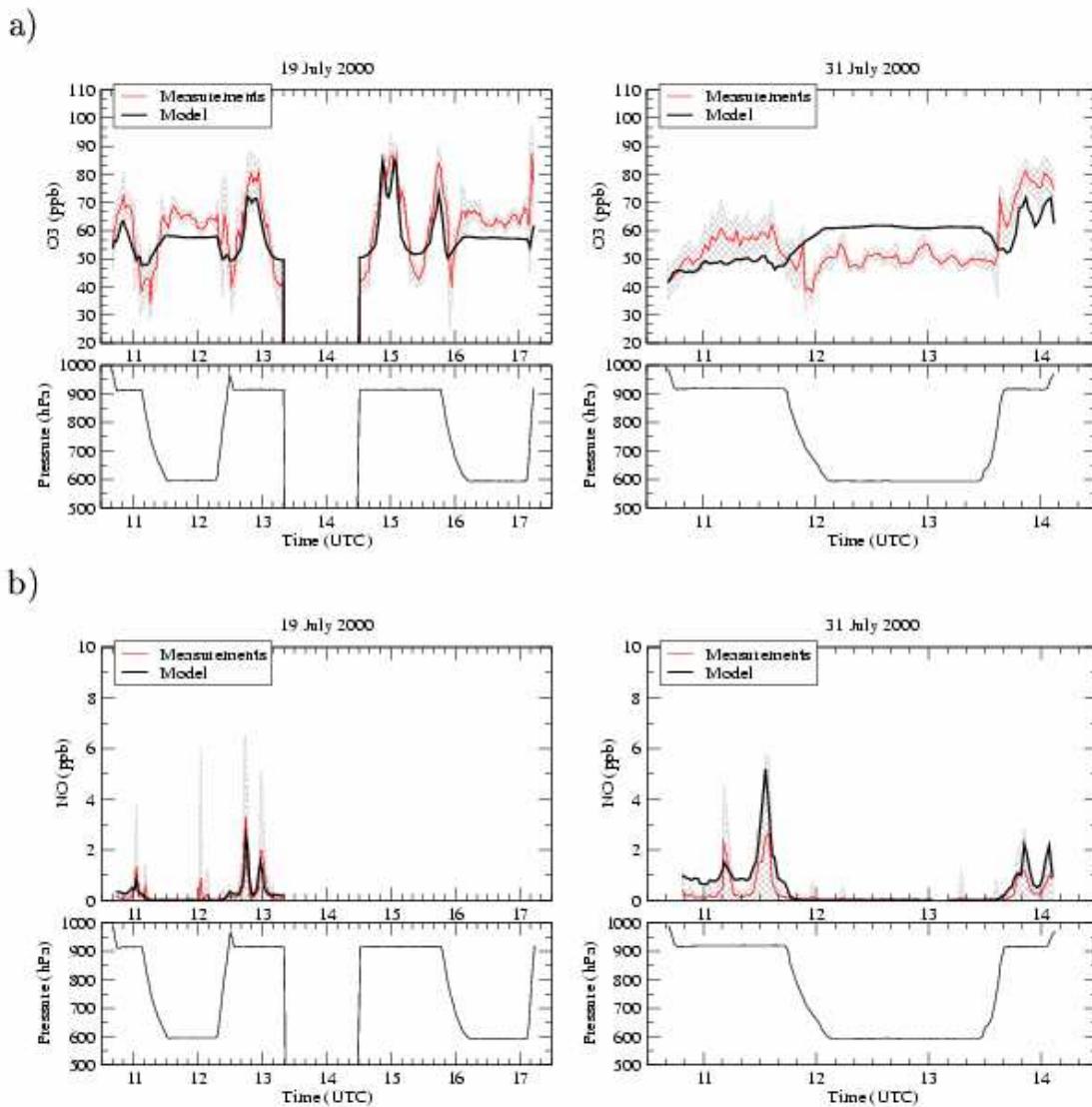


Figure 7: Time series of O₃ (a) and NO (b) concentrations (ppbv) as observed (red line) during the ARAT flight and simulated by CHIMERE model (black line) on 19 and 31 July 2000.

As shown by backtrajectories (Chazette et al., 2005) issued from the HYSPLIT model, the air mass is of maritime origin on 31 July (Section 4) and is characterized by lower ozone background concentrations (50 ppbv). The difference between upwind and downwind concentrations corresponds to the local production of ozone that reaches about 30 ppbv (Figure 7a). The comparison performed along the flight trajectory suggests that ozone concentrations are underestimated of about 10 ppbv in the close suburban area of Paris, however the plume structure is reproduced in the afternoon. A good agreement obtained between model simulations and ground observations in remote rural sites suggests that the underestimation is not caused by too low ozone boundary conditions (Figure 3). The underestimation of ozone concentrations at urban sites and within the plume is most likely due to the overestimation of NO_y concentrations (Figure 7b), in agreement also with the surface NO_y overestimation in Paris (Section 5.1). This is also consistent with the underestimation of the wind speed and PBL height on this day (see Figure 4), which make the model dispersion weaker than in reality.

5.3. Aerosol chemical composition

The correct representation of the aerosol chemical composition and their size distribution in aerosol models is essential since these parameters determine aerosol properties and their impact on environment. In this section, the simulated chemical composition of the total particulate matter (TPM) is evaluated using corresponding ground-based measurements obtained from 19 to 26 July 2000 at the Saclay site located in the Southwest of Paris. Since this site is located about 25 km from the Paris center and about 5-10 km away from the urban area limits, it is representative of a mixed rural and suburban environment. As mentioned in section 2, the chemical composition of observed aerosols has been determined through the analyses of the material collected on the filters. Sampling is performed in two size classes, containing respectively particles smaller than 2 μm and greater than 2 μm in diameter, called in the following respectively the “fine” and the “coarse” aerosol modes. Uncertainties in the determination of the aerosol constituents are estimated to be within 5-10% (Jaffrezo et al., 1994) for inorganic species (IS) and within 10-20% (Brémond et al., 1989) for both total carbon (TC) and organic carbon (OC). The aerosol residual fraction, including dust, is calculated by the difference: TPM - (BC + 1.3 OC + IS). For the comparison, the model concentrations are averaged over the time periods corresponding to measurement samples. Daytime (08-20UTC) and nighttime (20-08UTC) periods are distinguished.

5.3.1. PM chemical composition

Figure 8 shows the average mass concentration split of the total aerosol into components measured and simulated over the period. The top of the bars indicates the total PM concentrations. The measured mean concentration reaches $\sim 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during this period, while the model simulated aerosol total mass is close to $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. This model underestimation of the PM total mass in summer is consistent

with previous studies (van Loon et al., 2004; Hodzic et al., 2004; Vautard et al., 2005). The average percentage contribution of the different chemical components to total dry aerosol mass is given in Figure 9. Observations indicate that the aerosol is composed with 3% ($\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) of black carbon, 14% ($\sim 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) of particulate organic matter (POM) and 36% ($\sim 11 \mu\text{g}/\text{m}^3$) of inorganic material. The remaining aerosol fraction called “undetermined” mass, represents 47% of the total aerosol mass and is composed of other chemically non identified aerosol components that may include mineral dust, re-suspended material, etc. This reflects the importance of uncertainties involved in measurements.

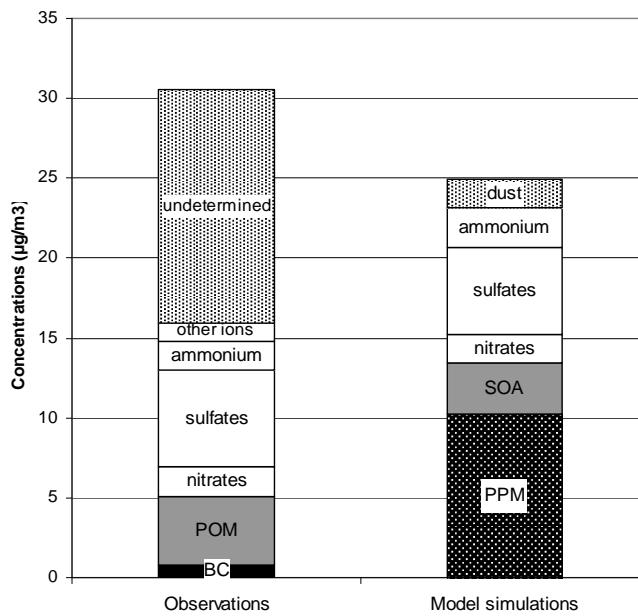


Figure 8: Average concentration of the main aerosol components in the TPM. Black Carbon (BC), Particulate Organic Matter (POM), Secondary Organic Aerosols (SOA), Primary Particulate Matter (PPM).

The simulated aerosol is dominated by primary particulate matter (40%) that accounts for anthropogenic primary emissions. The modeled PPM fraction is not directly comparable with measurements, as it contains the black carbon, a significant part of POM and also a part of the “undetermined” aerosol fraction. In the model, the distinction between organic and elementary carbon is not made because the chemical speciation of primary fine and coarse PM emissions is not available in the present inventory. The mineral dust produced from local soil erosion or desert dust transport represents 8% of the simulated aerosol mass.

The contribution of inorganic aerosols of 40% ($\sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) to the modeled PM mass is in a good agreement with the observations. The simulated inorganic matter includes 22% of sulfate, 10% of ammonium and 8% of nitrate, while the observed inorganic fraction contains 20% of sulfates, 6% of

ammonium and 6% of nitrate. The model tends to overestimate the relative contribution of the ammonium and nitrate. Other ions such as sodium, chloride, magnesium, calcium and potassium represent 4% of the total mass of the Parisian aerosol and are not taken into account in the model.

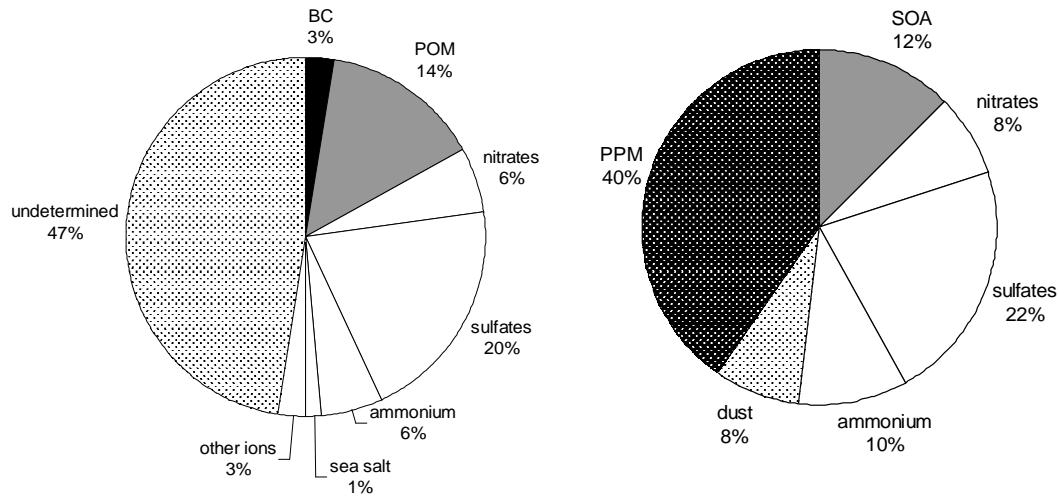


Figure 9: Fractional contribution of the aerosol components to the total aerosol mass as (a) observed and (b) calculated by CHIMERE model at Saclay site.

The fraction of the secondary organic aerosols (SOA) represents 12% ($3 \mu\text{g/m}^3$) of the total aerosol mass in model simulations. It is not directly comparable with measured POM (14%, $5 \mu\text{g/m}^3$) since this latter includes both primary and secondary organic aerosols. Although the organic matter accounts for a large fraction of urban and suburban aerosol, the relative importance of primary and secondary aerosol is not clearly identified and is highly variable in space and time (Turpin and Huntzicker, 1995). The estimates of the SOA/POM ratio determined by Lonati et al. (2005) for an urban site during summer-time episode give values close to 85% indicating that the secondary fraction could dominate the total organic matter. Therefore, a qualitative comparison suggests that the modeled organic aerosol fraction is underestimated, taking into account the potentially large uncertainties involved in the determination of the POM concentrations by applying a relatively low correction factor 1.3 (Chazette and Liousse, 2001).

Finally, the average composition of the aerosol inorganic fraction, which contributes to the largest part of the total dry aerosol mass, has been examined separately for both fine and coarse aerosol modes. Figure 10 confirms that the contribution of ammonium and nitrate to total inorganic mass is slightly overestimated in model simulations. Moreover, observations indicate that the composition of the inorganic aerosol fraction is strongly influenced by their size distribution. In measurements, the most abundant inorganic species are sulfate (70%) and ammonium (20%) in fine aerosol mode and

nitrate (60%) in coarse mode. This large nitrate fraction in the coarse mode is not reproduced in model simulations as the predicted inorganic aerosol fraction displays similar composition for fine and coarse mode. In order to identify possible reasons for discrepancies between modeled and observed data, aerosol components have been examined for each day from 19 to 26 July in Figures 11-12.

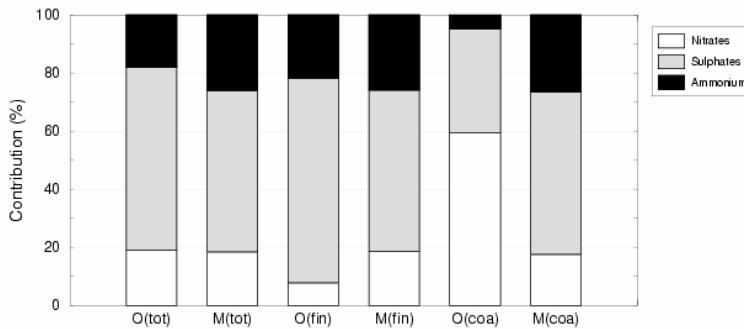


Figure 10: Relative composition of the inorganic aerosol fraction as observed (O) and modeled (M) for total PM mass (tot), fine (fin) and coarse (coa) aerosol mode.

5.3.2. Total aerosol concentration

In Figure 11a, the comparison between observed and simulated total particulate mass (TPM) concentrations is presented. Two periods can be distinguished: the pollution episode from 19 to 20 July when the model simulates higher TPM concentrations that are in a good agreement with the observed ones; and the period from 21 to 26 July characterized by the model underestimation of TPM mass of about 30-50% that is consistent with previous modeling results (Hodzic et al., 2005a). Higher TPM concentrations simulated at the measurement site downwind of Paris on 19 and 20 July result from the combination of a plume effect and stable atmospheric conditions that limit the dispersion of pollutants (see Section 5.1). A rather good agreement obtained with measurements during this episode could result from error compensation between the overestimation of PM emissions in Paris and the general PM underestimation, as seen in the following days. Moreover, the presence of an important horizontal gradient in TPM fields close to the measurement site also contributes to the model nighttime overestimation on 19 July as shown by lower values obtained at surrounding grid cells (see uncertainty interval in Figure 11a). From 21 July on, the increase in the wind speed and PBL height in the morning leads to a higher dispersion of pollutants and results in lower TPM mean concentrations: model simulations display higher negative biases, with a factor of 2 lower values simulated on 21 July. This underestimation is expected in summer during daytime since the SOA formation is underestimated and the re-suspension processes are not accounted for in the model (Hodzic et al., 2004; Vautard et al., 2005). Finally, as the error compensation between aerosol components could influence the comparison results, a detailed comparison is carried out in the following paragraph.

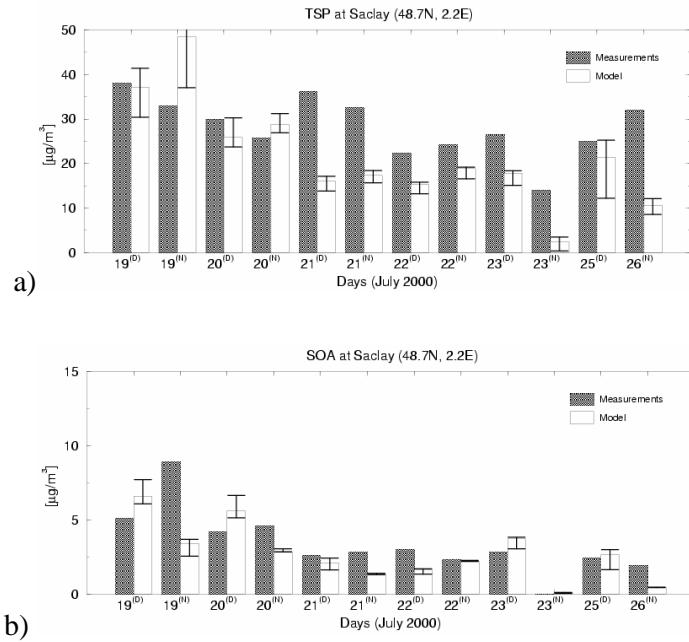


Figure 11: Daytime^(D) and nighttime^(N) mean total (a) and organic (b) aerosol concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) observed (black) and simulated (white) at Saclay site from 19 to 26 July. Bars indicate minimal and maximal values simulated over 9 grid cells surrounding Saclay station. The observed organic fraction accounts for both primary and secondary organic aerosols, while the simulated one includes only secondary organics.

5.3.3. Organic aerosol fraction

The observed total particulate organic matter (POM) includes both primary and secondary organic fractions, while the simulated organic fraction accounts only for the secondary organic aerosols (SOA). Based on results from Lonati et al. (2005), the approximate value of 85% for the SOA/POM ratio is considered hereinafter. This ratio has been applied to observed POM in order to estimate the “observed SOA” as reported in Figure 11b, even though the measurement site is not urban. This figure displays a quite good agreement between simulated and observed SOA concentrations during day time, and a systematic underestimation during the night. This underestimation is probably larger and occurs during both day and night, as the measured total organic fraction obtained by multiplying organic carbon by 1.3 may be the lower range of its values. Moreover, the day/night time difference in the SOA concentrations is expected since in this model version the gas/particle partitioning for organic species is not taken into account. The SOA components are directly transferred to the particulate phase by using a very high partitioning coefficient (no temperature dependence). In doing so, the comparison between observed and simulated SOA concentrations is more relevant during the night than during the day, hence suggesting a net SOA production underestimation.

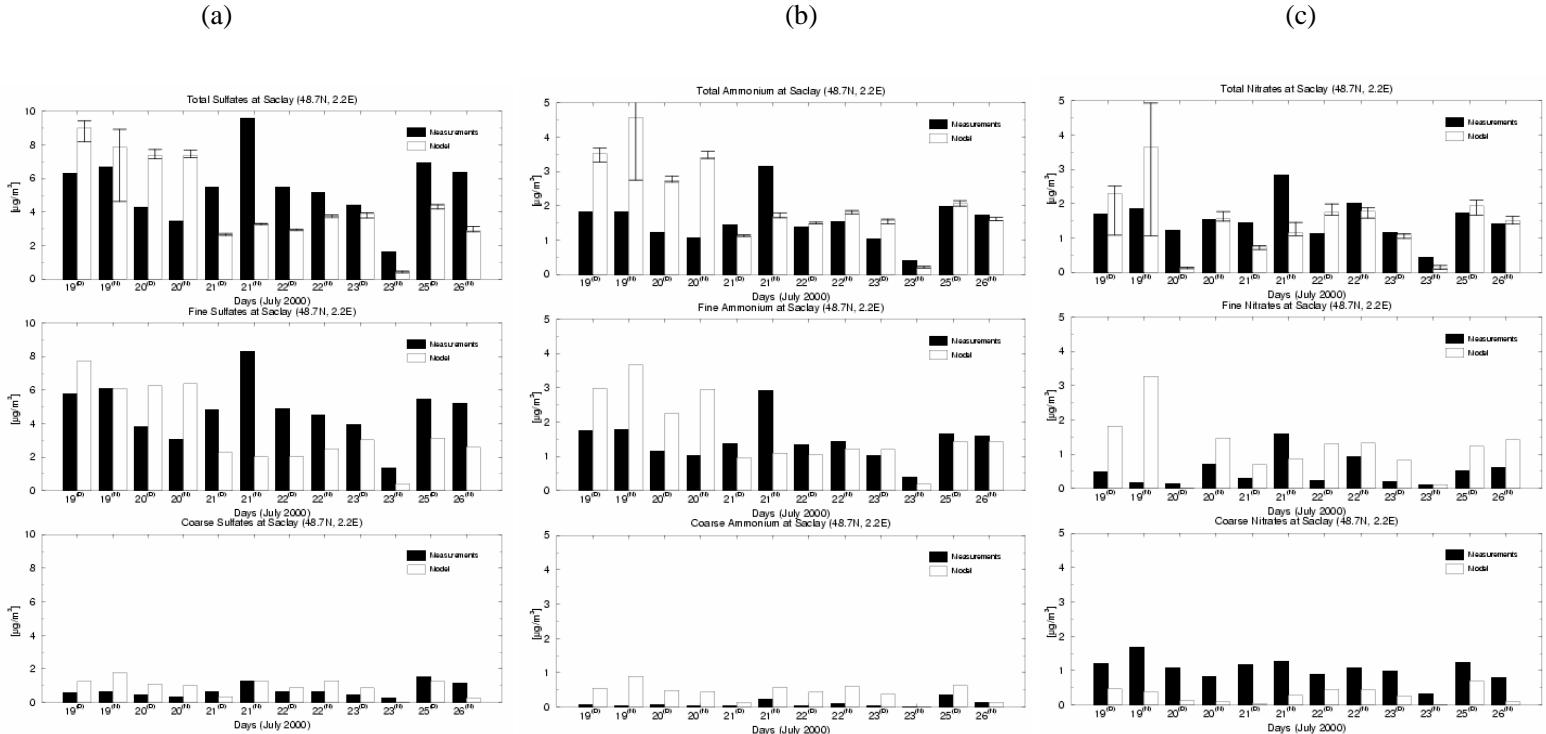


Figure 12: Daily^(D) and nightly^(N) mean sulfate (a), ammonium (b) and nitrate (c) concentrations ($\mu\text{g/m}^3$) observed (black) and simulated (white) at Saclay site from 19 to 26 July.

5.3.4. Inorganic aerosol fraction

The comparison between observed and simulated inorganic aerosol fraction for total, fine and coarse mode mass is represented on Figure 12. Results indicate that the observed sulfate and ammonium components are mainly found in the fine mode, while nitrate is present in both fine and coarse modes. For all components, the model simulates concentrations larger than observed on 19-20 July and lower than observed from 21 to 26 July.

Sulfate and ammonium concentrations

Sulfate and ammonium concentrations are overestimated by the model from 19 to 20 July and underestimated after (21-26 July). As for the total PM concentrations, the model positive biases obtained at the measurement site downwind of Paris during the pollution episode of 19-20 July originate most likely from too high local emissions of aerosol precursors. Indeed, the model overestimation of sulfate is associated with high SO₂ concentrations that are overestimated compared to measurements. Therefore, as the sulfate formation is dominated by gas-phase oxidation of SO₂ in summer, the overestimation of SO₂ emissions lead to an overprediction of sulfate production on 19-20 July. In the second period, from 21 to 26 July, the model tends to underestimate the observed sulfate concentrations of about 30-60% during both day and night time. This model negative bias is consistent with results obtained at different European sites (Bessagnet et al. 2004) and reveals that sulfate chemistry is difficult to simulate. Moreover, one of possible reasons for the model negative bias could also be the absence of the primary sulfate emissions (Cousin et al., 2005 and references in there). Indeed, to account for a sub-grid formation of sulfates in industrial and car exhaust plumes it should be assumed that a small fraction (2%, Tan et al., 2003) of total SO₂ emissions are directly emitted as sulfate. Finally, it should be noticed that the simulated sulfate and ammonium components are mainly found in the fine mode which is consistent with observations.

Nitrate concentrations

Total nitrate concentrations are rather correctly reproduced by the model as shown in Figure 12c. The model tendency to slightly underestimate the observed values could be noticed during the comparison period, except on 19 July due to higher spatial variability in concentrations as indicated on Figure 12c. The size decomposition shows that the agreement between simulated and observed nitrates actually results from the error compensation between too high model concentrations in the fine mode and the too low values (almost vanishing) in the coarse mode. Contrary to the observations, the simulated nitrate is only found in the aerosol fine mode. This size partition is expected since the simulated nitrate is only present as ammonium-nitrate and is mainly formed in the fine mode through the thermodynamical equilibrium with nitric acid. The gas-phase partitioning of nitrate strongly depends on the presence of its gaseous precursors and the atmospheric conditions (Ansari and Pandis, 1999). The absence of fine mode nitrate in measurements could result from evaporative loss of the

semi-volatile ammonium nitrate during the sampling and conditioning of filters at temperatures exceeding 20°C (Schaap et al., 2004a).

More problematic is the clear and systematic underestimation of coarse-mode nitrate. Differences between observed and simulated concentrations are obviously due to the absence of a coarse nitrate net formation processes in the model. The coarse-mode nitrate has been observed several times during measurement campaigns as reported by (Putaud et al. 2004; Cousin et al., 2005) over the Mediterranean area during ESCOMPTE and MINATROC projects, or at an alpine-site (Henning et al., 2003).

According to previous references, the coarse mode nitrate could be explained as calcium nitrate formed by heterogeneous reaction of calcium carbonate with nitric acid onto mineral dust particles. The investigation of the role of such a process is left for a future study, which will be presented in a separate paper (Hodzic et al., manuscript in preparation). This process is thought to be responsible of the general underestimation of the total nitrate mass during summer reported in several model studies (e.g., Schaap et al., 2004b; Bessagnet et al., 2004)

5.4. Aerosol optical properties

The Paris plume vertical structure is also studied from airborne lidar measurement during 31 July pollution episode. The lidar-derived aerosol optical thickness (AOT) and backscattering vertical profiles are compared with corresponding model simulated optical parameters along flight legs. As described in Chazette et al. (2005), the lidar-derived AOT is calculated from lidar backscattering profiles at 532 nm using lidar inversion method and assuming constant backscattering-to-extinction ratio (0.014 sr^{-1}), refractive index ($m=1.5-0.016i$) and Angstrom exponent (2.1). The model-derived aerosol optical properties are estimated from model outputs following the method described in Hodzic et al., (2004). Given the simulated aerosol size distribution and mass concentrations, the aerosol optical thickness is calculated using the Mie-theory extinction coefficients depending on the aerosol refractive indexes and their hygroscopic properties. For the comparison of AOT levels, the refractive index is fixed to $m=1.5-0.016i$ to be coherent with observations, as in Chazette et al. (2005), while for the comparison of the aerosol vertical distribution the refractive index depends on the aerosol composition and relative humidity (Hänel, 1976).

Figure 13 shows a south-north flight cross section, chosen to discuss the position of the aerosol plume on 31 July. We notice that the aerosol plume has a significant signature in the AOT fields at 532 nm, with a maximum value close to 0.25 in the plume center. The observed AOT increases from lower values in the south of Paris (0.15) to higher ones in the north (0.25). This additional aerosol load observed in the northern part of the domain corresponds to the aerosol local production of the Paris city area.

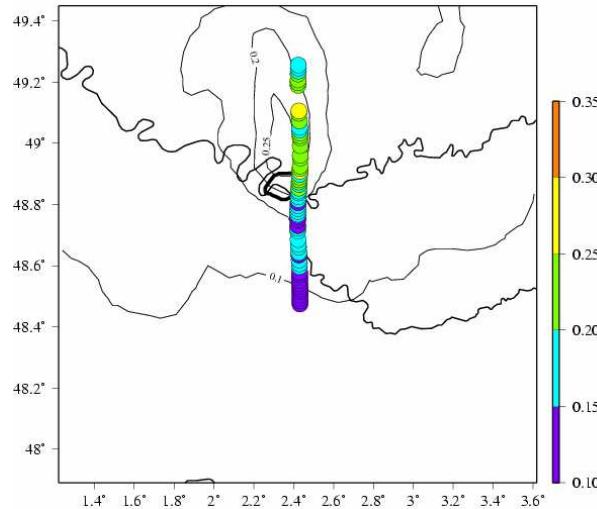


Figure 13: CHIMERE model simulated aerosol optical thickness (532nm) on 31 July over Paris area. The corresponding lidar-derived AOTs are superposed along south-north flight leg.

A more accurate comparison along flight cross section is presented on Figure 14. Compared to lidar retrievals, the model correctly reproduces the increase of AOT values and its variation with latitude. However, it generally simulates lower AOTs along the flight leg: close to 0.1 upwind and to 0.2 downwind of Paris (Figure 14). In the south of Paris, model simulated AOT values (0.1) present a better agreement with Sun-photometer data (0.11) obtained at Palaiseau and Creteil (Chazette et al., 2005). Differences with lidar-derived data could be explained by larger uncertainties in the retrieval of the small AOT levels.

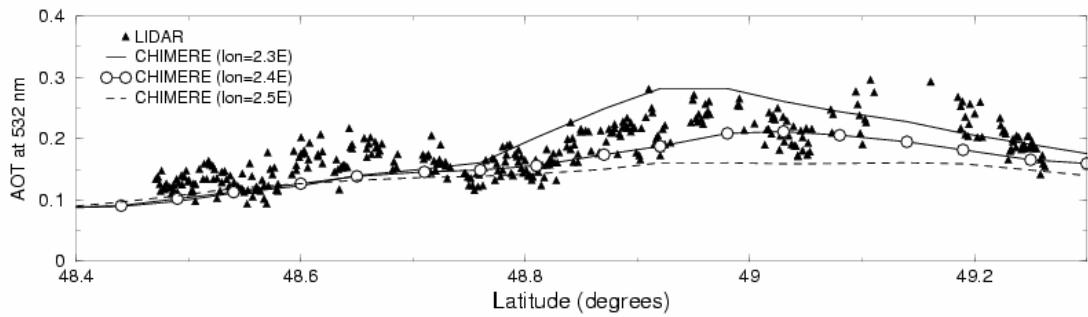


Figure 14: Lidar-derived and model simulated aerosol optical thickness at 532 nm along south-north flight leg on 31 July.

In the north of Paris, the comparison is more difficult as the plane leg crosses the edge of the simulated AOT plume characterized by an important horizontal gradient. The model under-prediction could result from a too low production of aerosols in the accumulation mode aerosols (optically most efficient), but also from errors in the plume location. A better agreement would be obtained if the model plume was shifted 5-10 km eastwards. Moreover, the maximum AOT values are observed 30 km north of Paris suggesting that the simulated plume is located too close to Paris. This could result from the underestimation of the wind speed as previously discussed.

Lidar vertical profiles collected during the flight also provide valuable information on the vertical distribution of the aerosol load, the plume extension and the PBL height. Figure 15 shows the spatial evolution of observed and simulated backscattering ratios (BSR) along the flight leg. The lidar backscatter ratio (unitless) is proportional to the aerosol load and is computed at each model level according to the relation:

$$BSR(z) = 1 + \frac{\beta_a(z)}{\beta_m(z)}$$

where β_a and β_m are respectively the volume backscattering coefficients for the atmospheric aerosols and molecules at altitude z, both in units of ($m^{-1} sr^{-1}$). These parameters are computed as in Hodzic et al. (2004).

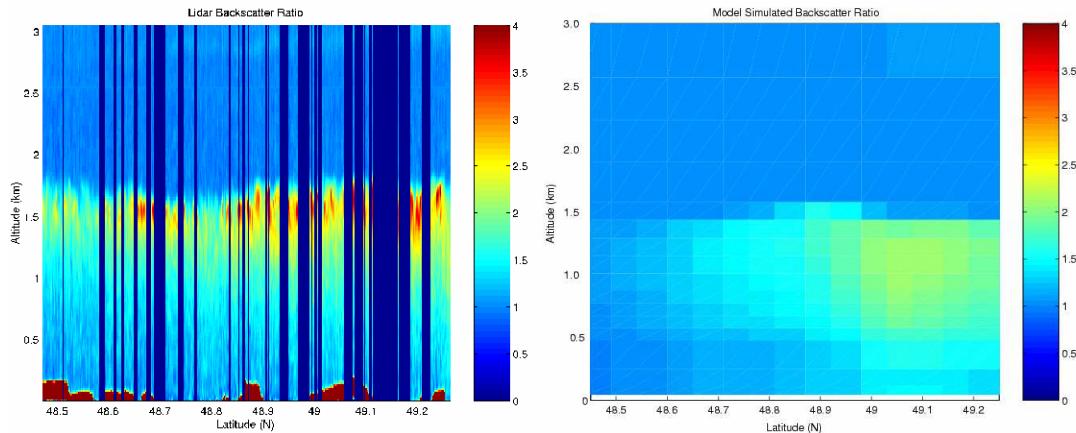


Figure 15: Vertical profiles of the aerosol backscattering ratio derived from airborne lidar measurements (a) performed along south-north flight leg and simulated by CHIMERE model (b) on 31 July.

The lidar vertical profiles (Figure 15) show a progressive increase in the BSR values from upwind to downwind of Paris. In both observations and model simulations, the plume is clearly seen north of 48.6°N. We also notice that the lidar BSR increases significantly from the ground to the top of PBL

where it reaches its maximum value. In the Rayleigh region, above the PBL, the BSR is close to 1. Thus, the transition between PBL and free troposphere could be clearly identified. The comparison indicates higher values in the observed lidar BSR than in the simulated ones at the top of the PBL. This is readily seen on Figure 16. The difference of amplitude between the observed and simulated BSR signal within the plume at the top of the PBL is reduced if the modeled plume is shifted 5-10 km eastwards as demonstrated on Figure 16b. On the other hand, the increase of the observed BSR layer is associated to an increase of the relative humidity from 55% at the surface to 80% at the top of the PBL (Figure 4) and could be explained by the aerosol growth due to the uptake of water. The observed aerosol is hydrophilic both in the clean air mass (upwind) and in the plume (downwind). In the calculation of the aerosol backscattering ratio from simulations, the effects of the relative humidity onto aerosol optical properties have been taken into account in the model through the Hanel's relation (Hanel, 1976). Therefore, the model underestimation of the relative humidity of about 20% at the top of the PBL (Figure 4) during this episode could also contribute to the underestimation of the simulated BSR and explains the difference of profile shapes. However, it is difficult to quantify the impact of this possible error on simulated BSR profiles as the aerosol growth is not proportional to the increase of relative humidity (Seinfeld and Pandis, 1998).

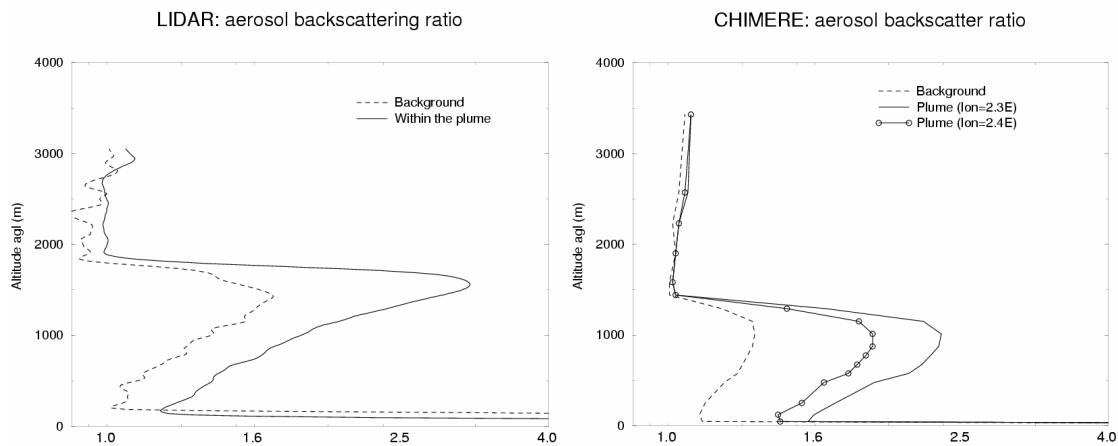


Figure 16: Vertical profiles of the aerosol backscattering ratio calculated from lidar measurements (south-north flight leg) and model simulations on 31 July.

5.5. Other aerosol properties

5.5.1. Mass size distribution

We now attempt to evaluate the model ability to reproduce the mass size distribution. Figure 17 shows measured and simulated mass size distributions of ammonium, nitrate and sulfate aerosols during ESQUIF IOPs. Measurements are performed in Paris close to Notre Dame from 18 (07:00UTC) to 21 (08:00UTC) July for the first IOP and from 29 (17:00UTC) to 01 (15:00UTC) July for the second one. The measurements are taken at ambient relative humidity, about 50% during both IOPs.

On both episodes, the observed sulfate mass distribution is bimodal with mean diameters close to 0.3 μm in fine and 2-3 μm in coarse mode, while the ammonium and nitrate mass distributions are unimodal with respective fine mode diameter of 0.3 μm and coarse mode diameter around 2-3 μm respectively.

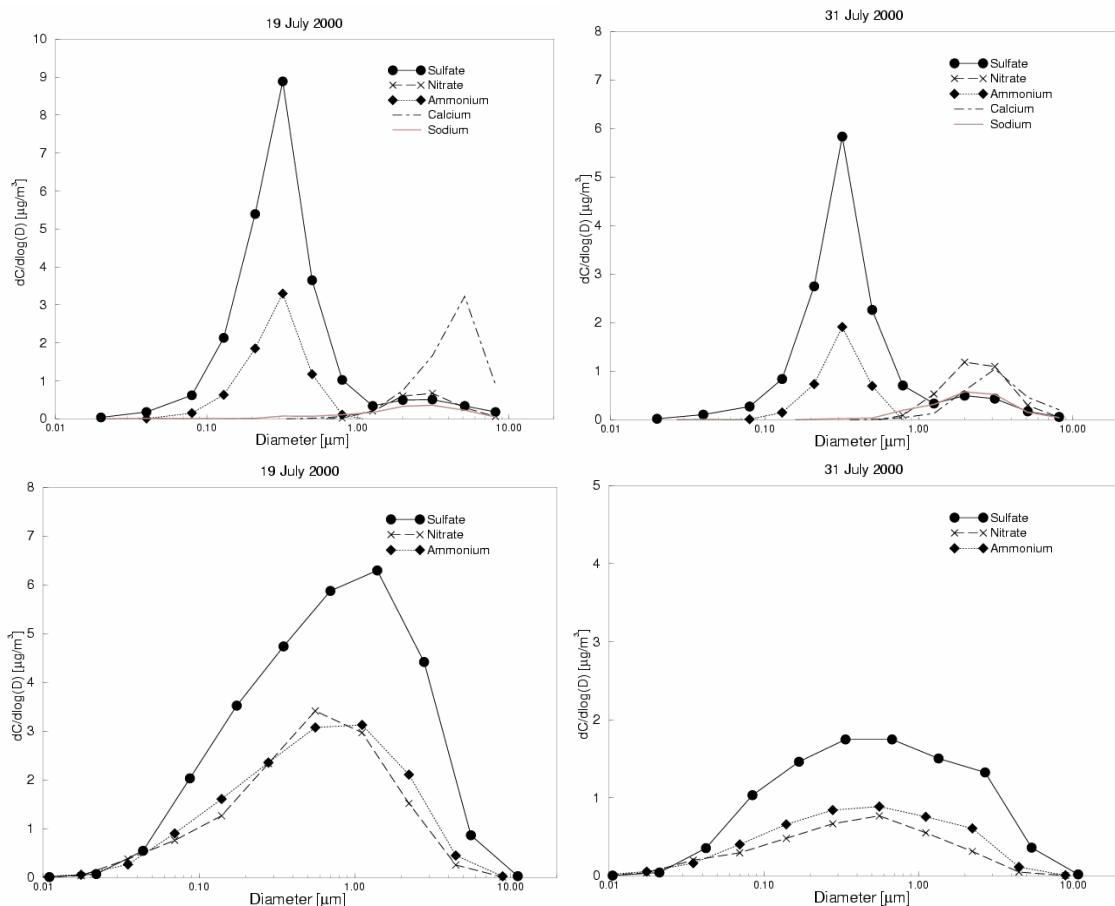


Figure 17: Mass size distribution of main inorganic components measured and simulated during ESQUIF IOPs.

The model is unable to represent the size variability and multimodality of aerosol components. Simulated mass distributions are unimodal, wide, with mean diameters in the range 0.5-0.9 μm for all components. Many factors can be responsible for this deficiency. Numerical diffusion in transsectional transport (absorption) inevitably acts to smooth gradients in mass distribution.

Finally, other ions such as calcium and sodium are also observed in the coarse mode with respective mean diameters in the ranges 3-5 μm and 2-3 μm . The presence of a significant amount of calcium confirms the possible heterogeneous formation of coarse nitrate as calcium nitrate previously discussed.

5.5.2. Aerosol number concentration

We performed the comparison of measured and simulated particle number concentrations along flight trajectories for both episodes. Figure 18 presents the results of the comparison obtained respectively for the total aerosol size distribution (particles with diameters in range 0.01-3 μm) and the accumulation mode (particles with diameter in the range 0.1-1.0 μm). The greatest number of aerosols is found in the fine mode, especially in model simulations. On both days, the comparison reveals that the total aerosol number concentrations are generally overestimated by the model within the plume with peak values that could reach 30.000 particles/cm³. The transition between lower background and higher plume number concentrations is clearly identified in the model. In the accumulation mode, higher aerosol number concentrations are observed on 19 than on 31 July due to aged air mass. In this mode, the spatio-temporal variability is particularly well captured, while the number concentrations are underestimated of about 30-50%. Several factors could be responsible for such model behaviour. First, the model number concentrations are sensitive to the size distribution of primary particulate emissions (Kahnert et al., 2003). In our model the PM_{2.5} mass emissions are log-normal distributed with a mean diameter of 0.1 μm and a standard deviation of 1.6. The choice of distribution parameters (diameter and standard deviation) influences the number concentrations in the accumulation mode, but is not sufficient to explain the obtained underestimation. Moreover, the lack of secondary organic aerosols, or the absence of re-suspension of soil material could also contribute to this underestimation. However, the most reliable explication consists in the numerical artefact that occurs when calculating the aerosol number concentrations. Indeed, we should keep in mind that the model was designed for the aerosol mass calculation. Therefore, the small errors on the aerosol mass concentrations that could occur in the fine mode could be considerably amplified when considering the aerosol number concentrations.

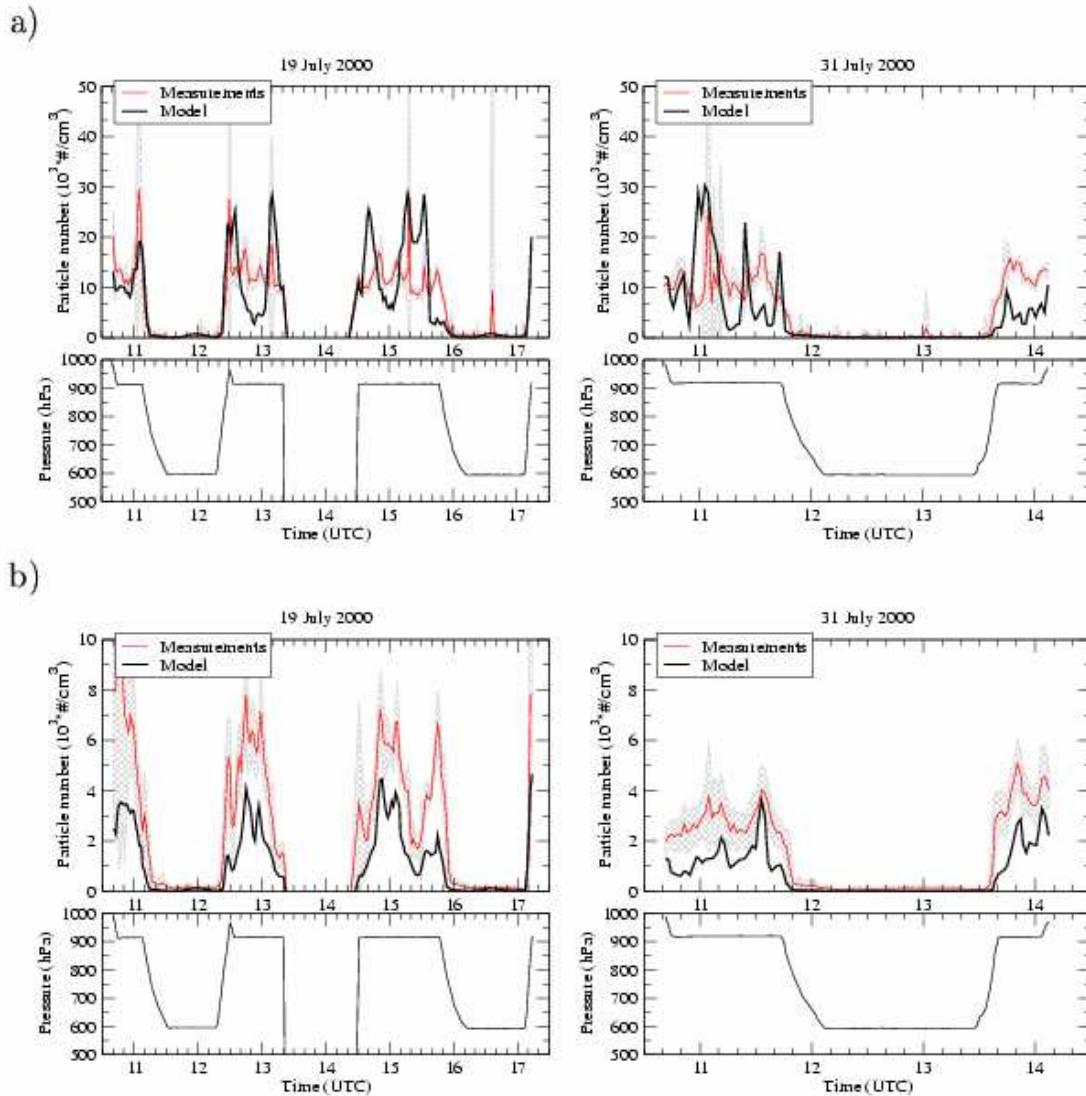


Figure 18: Aerosol total (a) and accumulation mode (b) number concentrations along ARAT flight trajectories as observed and simulated by CHIMERE model on 19 and 31 July 2000. The accumulation mode contains particles with diameters in ranges 0.1 to 1.2 μm .

6. Summary and discussion

This article describes the results of an exhaustive aerosol model validation performed over Paris region in the framework of the ESQUIF field campaign and based on ground and airborne measurements of aerosol chemical and optical properties. It comes in complement to a paper by Chazette et al. (2005) which presented the optical characterization of the observed aerosol over Paris area during the campaign. In the present study, the performance of the CHIMERE model in simulating meteorological variables, gas-phase and aerosol concentrations, as well as the aerosol composition and optical properties, are evaluated with measurements taken during the second part of July 2000. Particular attention is paid to pollution episodes of 19 and 31 July for which airborne data were available.

To assess the model skill, several aspects of the aerosol modeling are discussed: the ability of the model to reproduce the transport and the spatial distribution of pollutants during summertime pollution episodes, the vertical distribution of particles within the boundary layer, and finally the aerosol composition and size-distribution over the Paris region.

The comparison reveals an overall agreement between measured and simulated, gas-species and aerosol components during the study period in summer 2000, with the following specific findings:

- (i) There are no systematical bias in simulated meteorological variables that governs pollutant dispersion and transport such as wind speed and boundary layer height, although a slightly underestimation of the wind velocity during the IOP of 31 July has been noticed. The simulated plume location and geometry are in gross agreement with observations, especially for NO and ozone.
- (ii) The comparison of observed and simulated lidar vertical profiles along flight trajectories on 31 July confirms that the horizontal and vertical aerosol distributions are correctly reproduced in model simulations, although the aerosol load at the top of the boundary layer is underestimated. This discrepancy could be due to both a slight misplacement of the plume 5-10 km westwards and the underestimation of the relative humidity at the top of the PBL slowing the growth of aerosols by the water uptake.
- (iii) Ground measurements performed at Saclay site southwesterly of Paris from 19 to 26 July allowed evaluating the model simulated aerosol mass and its composition. Although the total aerosol mass is underestimated of about 20%, the aerosol composition is reproduced, especially for inorganic components. The aerosol composition is dominated by primary particulate matter that accounts for anthropogenic and biogenic primary particles (40%) and inorganic aerosol fraction including nitrate, sulfate and ammonium (40%). The secondary organic aerosols represent 12% of the total aerosol mass, while the mineral dust accounts for 8%. Detailed evaluation of all aerosol components remains difficult since only inorganic aerosol fraction is clearly identified in measurements. For organic

aerosols there are large uncertainties in correction factors applied to measurements in order to account for elements other than carbon. The rough comparison of observed and simulated secondary organic fraction during the campaign confirms the model tendency to underestimate the secondary organic aerosols, as found in previous studies, and highlights the necessity of a more accurate modeling of their formation processes. Moreover, the absence of the carbon speciation (into elementary and organic carbon) for primary particulate emissions used in the model does not allow the evaluation of the carbon fraction included in the PPM.

(iv) The model reproduces the total levels of nitrate and ammonium and slightly underestimates sulfate concentrations at the end of the study period. The relative agreement in total nitrate concentrations actually results from the error compensation between too high fine-mode and too low coarse-mode nitrates in the model. We argue that the large discrepancies obtained in the fine mode could be due to the evaporation of the semi-volatile ammonium-nitrate during the daytime sampling of nitrate, while the systematic model underestimation of coarse-mode nitrate is due to additional formation pathways for nitrate. The implementation of the heterogeneous formation of coarse nitrate onto mineral dust particles in the CHIMERE model is expected to significantly improve the agreement between simulated and observed coarse-mode nitrate concentrations.

(v) The representation of the aerosol mass distribution and its number concentrations in the model is not satisfactory. For inorganic species the simulated mass distribution is characterized by a unique mode with mean diameters in the range 0.5-0.9 µm, while the observed one is bi-modal (accumulation and coarse modes). The lack of coarse mode particles (nitrate, sea salts, etc.) in the model is not surprising as their formation is not accounted for in this version of the model.

Above all this work highlights the necessity for further improvements in both aerosol measurements and modeling. As far as modeling is concerned a very limiting factor for polluted areas is the accurate description of the aerosol composition at the source level. Next there is a clear improvement to achieve in modeling of coarse particles and in secondary organics. The accurate simulation of the aerosol mass distributions is also definitely a challenge for future research in modeling. For measurements, as in other aerosol measurement field campaigns a large fraction of the total mass remains unspeciated, which is a strongly limiting factor for model validation.

Acknowledgements

We are grateful to AIRPARIF French air quality association for providing ground station data for Paris region used in this study. This research has been financially supported by ADEME and AIRPARIF. The experimental part of this work was supported by the French "Programme National de Chimie Atmosphérique" from the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU), the PRIMEQUAL-PREDIT program of the French Ministry of Ecology and the Commissariat à l'Energie Atomique. The authors thank Hélène Cachier and Stéphane Alfaro for their help to the chemical analysis of filters.

References

- Anderson, T.L., Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Knutti, R., Boucher, O., Rodhe, H., Heintzenberg, J., Climate forcing by aerosols – a hazy picture. *Science* 300, 1103-1104, 2003.
- Ansari, A. S. and Pandis, S. N., An analysis of four models predicting the partitioning of semivolatile inorganic aerosol components, *Aerosol Science and Technology*, 31, 129-153, 1999.
- Baertsch-Ritter N, Prevot ASH, Dommen J, Andreani-Aksoyoglu S, Keller J., Model study with UAM-V in the Milan area (I) during PIPAPO: simulations with changed emissions compared to ground and airborne measurements, *Atmos. Environ.* 37 (29), 4133-4147, 2003.
- Beekmann M, Derognat C., Monte Carlo uncertainty analysis of a regional-scale transport chemistry model constrained by measurements from the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign., *J. of Geophys. Res.* 108 (D17): Art. No. 8559, 2003.
- Bessagnet B, Hodzic A, Vautard R, Beekmann M, Cheinet S, Honore C, Liousse C, Rouil L., Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, 38 (18): 2803-2817, 2004.
- Brémond, M.P., Cachier, H., and Buat-Ménard, P., Particulate carbon in the Paris region atmosphere, *Env. Techn. Lett.*, 10, 339-346, 1989.
- Chazette, P., and Liousse, C., A case study of optical and chemical apportionment for urban aerosols in Thessaloniki, *Atmos., Env.*, 35, 2497-2506, 2001.
- Chazette P, Randriamiarisoa H, Sanak J, Couvert P, Flamant, Optical properties of urban aerosol from airborne and ground-based in situ measurements performed during the Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile de France (ESQUIF) program, *J. of Geophys. Res.* 110 (D2), D02206, 2005.

- Collins WD, Rasch PJ, Eaton BE, Khattatov BV, Lamarque JF, Zender CS, Simulating aerosols using a chemical transport model with assimilation of satellite aerosol retrievals: Methodology for INDOEX, *J. of Geophys. Res.* 106 (D7): 7313-7336, 2001.
- Cousin F, Lioussse C, Cachier H, Bessagnet B, Guillaume B, Rosset R., Aerosol modelling and validation during ESCOMPTE 2001, *Atmos. Environ.*, 39 (8): 1539-1550, 2005.
- Derognat C, Beekmann M, Baeumle M, Martin D, Schmidt H, Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region, *J. of Geophys. Res.*, 108 (D17): Art. No. 8560, 2003.
- Dudhia, J., 1993. A nonhydrostatic version of the Penn State/NCAR mesoscale model: Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and cold front. *Mon. Wea. Rev.*, 121, 1493-1513.
- Dye J. E. and D. Baumgardner, Evaluation of the forward scattering spectrometer probe: I. Electronic and optical studies, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 1, 329-344, 1984.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., and Lin, S.-J., 2001. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *J. Geophys. Res.*, 106, 20255-20273.
- Hänel, G., (1976), The properties of atmospheric aerosols as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air, *Adv. Geophys.* 19, 73-188.
- Hass, H., Van Loon, M., Kessler, C., Stern, R., Matthijsen, J., Sauter, F., Zlatev, Z., Langgner, J., Foltescu, V. and Schaap, M., Aerosol Modeling: Results and Intercomparison from European Regional-scale Modeling Systems, A contribution to the EUROTAC-2 subproject GLOREAM, 2003.
- Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Jourdain, L., Filiberti, M.-A., Walters, S., Lamarque, J.-F., and Holland, E. A., Interactive chemistry in the Laboratoire de Meteorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. of Geophys. Res.*, 109(D04314), doi:10.1029/2003JD003,957, 2004.
- Hegg DA, Livingston J, Hobbs PV, Novakov T, Russell P., Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the mid-Atlantic coast of the United States, *J. of Geophys. Res.* 102 (D21): 25293-25303, 1997.

- Henning S, Weingartner E, Schwikowski M, Gaggeler HW, Gehrig R, Hinz KP, Trimborn A, Spengler B, Baltensperger U., Seasonal variation of water-soluble ions of the aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl), *J. of Geophys. Res.* 108 (D1), 2003.
- Hering S, Eldering A, Seinfeld JH, Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California, *Atmos. Environ.*, 31, 1997.
- Hodzic A, Chepfer H, Vautard R, Chazette P, Beekmann M, Bessagnet B, Chatenet B, Cuesta J, Drobinski P, Goloub P, Haefelin M, Morille Y., Comparison of aerosol chemistry transport model simulations with lidar and Sun photometer observations at a site near Paris, *J. of Geophys. Res.*, 109 (D23): Art. No. D23201, 2004.
- Hodzic, A., Vautard, R., Bessagnet, B., Lattuati, M., Moreto, F., Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations, *Atmos. Environ.*, accepted for publication, 2005a.
- Hodzic, A., Vautard, R., Chepfer, H., Goloub, P., Menut, L., Chazette, P., Deuzé, J.L., Apituley, A., Couvert, P., Evolution of aerosol optical thickness over Europe during the August 2003 heat wave as seen from POLDER data and CHIMERE model simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, accepted for publication, 2005b.
- Hodzic, A., Bessagnet, B., Vautard, R., On the importance of the aerosol coarse nitrate fraction over Europe, manuscript in preparation, 2005.
- Jaffrezo, J.-L., Davidson, C.I., Legrand, M., and Dibb, J.E., Sulfate and MSA in the air snow on the Greenland Ice Sheet, *J. Geophys. Res.*, 99(D1), 1241-1254, 1994.
- Kahnert M., Tarrason L., et al, Transboundary Particulate Matter in Europe: Status Report 2003, EMEP Report 4/2003.
- Kyle AD, Woodruff TJ, Buffler PA, Davis D.L., Use of an index to reflect the aggregate burden of long-term exposure to criteria air pollutants in the United States, *Environmental Health Perspectives* 110: 95-102, 2002.
- Krishnamurti TN, Jha B, Prospero J, Jayaraman A, Ramanathan V, Aerosol and pollutant transport and their impact on radiative forcing over the tropical Indian Ocean during the January-February 1996 pre-INDOEX cruise, *TELLUS B-CHEMICAL AND PHYSICAL METEOROLOGY* 50 (5): 521-542, 1998.

Lonati G, Giugliano M, Butelli P, Romele L, Tardivo R., Major chemical components of PM2.5 in Milan (Italy), *Atmos. Environ.* 39 (10), 1925-1934, 2005.

Menut L, Vautard R, Flamant C, Abonnel C, Beekmann M, Chazette P, Flamant PH, Gombert D, Guedalia D, Kley D, Lefebvre MP, Lossec B, Martin D, Megie G, Perros P, Sicard M, Toupancre G., Measurements and modelling of atmospheric pollution over the Paris area: an overview of the ESQUIF Project, *ANNALES GEOPHYSICAE-ATMOSPHERES HYDROSPHERES AND SPACE SCIENCES* 18 (11), 1467-1481, 2000.

Nenes, A., Pilinis, C., Pandis, S.N., 1998. ISORROPIA: A new thermodynamic model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Aquatic Geochem.*, 4, 123-152.

Pope, C.A., Review : epidemiological basis for particulate air pollution health standards. *Aerosol Science and Technology* 32, 4-14, 2000.

Putaud, J-P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi S., 2004, Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 4, 889-902.

Schaap M, Spindler G, Schulz M, Acker K, Maenhaut W, Berner A, Wieprecht W, Streit N, Muller K, Bruggemann E, Chi X, Putaud JP, Hitzenberger R, Puxbaum H, Baltensperger U, ten Brink H., Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTAC-AEROSOL, *Atmos. Environ.* 38, 6487-6496, 2004a.

Schaap M, van Loon M, ten Brink HM, Dentener FJ, Builtjes PJH., Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate, *Atmos. Chem. And Phys.* 4, 2004b.

Schmidt H, Derognat C, Vautard R, Beekmann M., A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmos. Environ.* 35 (36), 6277-6297, 2001.

Seigneur C., Current status of air quality models for particulate matter, *JOURNAL OF THE Air & Waste Management Association* 51 (11): 1508-1521, 2001.

Seinfeld, J. H., and Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, New York.

Tan et al., 2002 Q. Tan, Y. Hang and W.L. Chameides, Budget and export of anthropogenic SO_x from East Asia during continental outflow conditions, *Journal of Geophysical Research* 107 (D13), 2002.

5.3 Formation hétérogène du nitrate dans le mode grossier

5.3.1 Les principaux résultats de l'étude

La validation détaillée du modèle CHIMERE lors de la campagne de mesure ESQUIF en été 2000 (section 5.2) a mis en évidence une forte sous-estimation des concentrations des nitrates du mode grossier dans les simulations du modèle (Hodzic et al. 2005, c). L'absence du nitrate grossier dans le modèle est liée à la non prise en compte des mécanismes de formation des nitrates par réaction hétérogène de l'acide nitrique avec le carbonate de calcium, mise en évidence lors de nombreuses études expérimentales (Henning et al. 2003; Putaud et al. 2004; Cachier et al. 2005). D'après les observations menées au cours de la campagne ESQUIF, la fraction des nitrates grossiers représente plus de 60% de leur masse totale pendant la nuit et 80% pendant le jour. La présence de fortes concentrations de calcium pendant cet épisode de pollution confirme l'hypothèse de formation de nitrates par voie hétérogène. Actuellement, la formation des nitrates par oxydation de leurs précurseurs gazeux ne permet pas d'expliquer à elle seule les concentrations observées dans le mode grossier. Ceci a donc motivé l'introduction dans le modèle de la chimie hétérogène des nitrates afin d'améliorer leur prise en compte. Deux paramétrisations basées sur des études expérimentales (Goodman et al. 2000; Hanisch and Crowley 2001) ont été testées dans le modèle afin de tenir compte des incertitudes sur la détermination des constantes de réaction.

L'étude a été réalisée au cours de l'année 2001 en utilisant la version continentale du modèle CHIMERE dans la même configuration que celle utilisée pour la validation du modèle en surface (voir Tableau 3.5). Les résultats de simulations obtenus pour les deux paramétrisations ont été comparés aux observations des nitrates issues des stations européennes d'EMEP. Les améliorations apportées au modèle et les résultats d'évaluation des paramétrisations sont discutés dans l'article « *A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles* », soumis pour publication au journal *Atmospheric Environment*. Nous rappelons dans ce paragraphe les principaux résultats de l'étude.

La comparaison menée aux différentes stations EMEP au cours de l'année 2001 a montré une forte sous-estimation des concentrations moyennes des nitrates dans le modèle CHIMERE, notamment en été et sur les stations du sud de l'Europe : le biais est proche de 20% en hiver et dépasse les 50% en été. L'introduction de la chimie hétérogène des nitrates a conduit à l'augmentation de leurs concentrations particulièrement en été et a permis d'améliorer sensiblement les performances du modèle. Toutefois, la production des nitrates dans le mode grossier s'est révélée fortement dépendante du choix de la valeur du coefficient de captation (γ) de l'acide nitrique sur les poussières minérales. Les valeurs de (γ) proposées dans la littérature varient de plusieurs ordres de grandeur et conduisent à des résultats très différents. Ainsi, la paramétrisation de Goodman et al. (2000) basée sur un faible γ de l'ordre de 0,0025 est insuffisante pour expliquer les concentrations observées des nitrates : le biais du modèle est réduit de 2% en été. De meilleurs résultats sont obtenus avec la paramétrisation de Hanisch and Crowley (2001) ($\gamma=0,10$) conduisant à une baisse considérable du biais de plus de 35% en été par rapport à la simulation de référence et de près de 10% en hiver. L'amélioration a été particulièrement visible sur la station située en Italie du Sud où la production de nitrates est six fois plus importante qu'en seule phase gazeuse. La paramétrisation de

Hanisch and Crowley (2001) a permis également un bon accord entre les concentrations mesurées et simulées du nitrate grossier au cours de la campagne ESQUIF en région parisienne.

L'efficacité de formation des nitrates du mode grossier varie spatialement et temporellement. Les plus fortes concentrations sont simulées dans le sud de l'Europe (de 1 à 2 $\mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne annuelle), notamment dans le bassin méditerranéen (de 2 à 3 $\mu\text{g m}^{-3}$), où la présence de poussières minérales et d'acide nitrique favorisent leur formation. En Espagne et dans le sud de la France, les concentrations avoisinent les 1 $\mu\text{g m}^{-3}$, tandis qu'en Italie elles atteignent les 2 $\mu\text{g m}^{-3}$. Dans le nord du domaine, les concentrations moyennes annuelles varient entre 0,5 et 1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Par ailleurs, la production des nitrates grossiers dans le modèle est plus efficace en été (mai-août), en raison de plus fortes concentrations de poussières minérales issues principalement du transport des poussières désertiques et offrant une surface importante à la chimie hétérogène. Toutefois, l'utilisation des concentrations moyennes mensuelles des poussières minérales (fournies par le modèle global GOCART) pour forcer aux limites le modèle CHIMERE ne permet pas de reproduire la variabilité temporelle de la production du nitrate grossier fortement liée à celle des émissions des poussières désertiques. Ceci explique également la faible amélioration des coefficients de corrélation lors de la prise en compte de la chimie hétérogène. Pour tenir compte du caractère sporadique des émissions de poussières, un forçage journalier doit être envisagé aux limites du modèle.

Finalement, les modifications apportées au modèle ont permis d'améliorer également les simulations des PM₁₀ en réduisant notamment la sous-estimation du modèle en été d'environ 10% dans le sud de l'Europe. Même si la contribution des nitrates grossiers à la masse totale des aérosols reste relativement faible devant les autres processus, les résultats de l'étude soulignent l'importance de l'introduction de la chimie hétérogène des nitrates dans les modèles, afin d'expliquer les concentrations observées des nitrates et la granulométrie bi-modale des aérosols.

5.3.2 Article 3 : Contribution de la formation hétérogène du nitrate grossier en Europe**A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles**

^{1*}Hodzic A., ²Bessagnet B., ¹Vautard R..

[1] Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre-Simon Laplace, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex 1, France.

[2] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, INERIS, 60550 Verneuil en Halatte, France.

(*Correspondence to Alma Hodzic (hodzic@lmd.polytechnique.fr)

Tel.: +33 1 69 33 48 01; fax: +33 1 69 33 30 05.

Submitted to Atmospheric Environment**Abstract**

The significance of the heterogeneous formation of particulate nitrate, rarely included in chemistry-transport models (CTMs), is investigated. According to several field campaigns, particulate nitrate in a coarse particle (2-10 microns) can be obtained by reaction of nitric acid with calcium carbonate. This process significantly contributes to the total nitrate mass concentration over land particularly in summer. We introduce this heterogeneous reaction in the CHIMERE CTM and analyze its impact on total nitrate, nitric acid and PM₁₀, by statistical comparison of one-year long simulations with EMEP measurements over Europe. Several values of the nitric acid uptake coefficient are tested in order to investigate the sensitivity to this parameter, and we propose an optimal value. The model performances in simulating nitrates and PM₁₀ significantly improves when the heterogeneous nitrate formation is included. This process also greatly improves the simulation of coarse nitrate by comparison with field campaign measurements near Paris city.

1. Introduction

Nitrate is one of the major compounds of the suspended particulate matter in the atmosphere. It plays an important role both in the radiative forcing of the climate and in the atmospheric chemistry (Metzger et al., 2002). Recent global modeling studies reported that nitrate forcing might exceed, in magnitude, that of sulfate in the next century (Adams et al., 2001). At regional scale and over polluted regions like Europe, the presence of nitrate increases the mass of aerosols and therefore plays a role in the degradation of air quality. It represents between 5% and 15% of the total mass of aerosol particulates smaller than 10 microns (PM_{10}). Over Europe its radiative forcing is estimated as 50% sulfate's forcing during winter (Schaap et al., 2004). The formation of particulate nitrate also enters the atmospheric chemical ozone balance as nitrate is a sink of HNO_3 and therefore of reactive nitrogen (Dentener et al., 1996). Several global modeling studies have shown that nitrate formation leads to a 5-10% decrease in global annual tropospheric ozone concentrations (Courtney et al., 2003; Bauer et al., 2004).

Most of the nitrate mass is found in the aerosol fine mode (smaller than $2.5\text{ }\mu\text{m}$) in the form of ammonium nitrate (Putaud et al., 2004). Although the sub-micron fraction of nitrate is prevalent during winter (Schaap et al., 2003), a coarse-mode fraction has been clearly identified in several studies (Courtney et al., 2003). Wu and Okada, (1994) showed that coarse nitrate is associated with sea salts and crustal elements. Several formation mechanisms have been proposed. In sodium-rich marine conditions, nitric acid produces sodium nitrate (Savoie and Prospero, 1982; Kerminen et al., 1997), while over continental areas, nitric acid reacts with calcium carbonate found on crustal materials from local soil erosion or desert dust and forms calcium nitrate (Wolff, 1984; Mamane and Gotlieb, 1992).

Nitrate formation with soil matter has been confirmed by the presence of coarse nitrate during Asian dust events (Zhuang et al., 1999; Park et al., 2003) and in routine measurements in Asia and Europe (Parmar et al., 2001; Artiñano et al., 2003; Henning et al., 2003; Cousin et al., 2004). During the MINATROC experiment conducted over the northern Italy, Putaud et al. (2004) observed a displacement of nitrate distribution toward coarse mode in the presence of mineral dust. Finally, the field measurements performed over the Paris region within the ESQUIF campaign in summer 2000 (ESQUIF) also confirmed these findings (Hodzic et al., 2005c). Size-resolved impactor measurements have shown that nitrates are mainly in the coarse aerosol fraction most likely attached to dust particles as confirmed by a large amount of calcium. During this period the observed nitrate concentrations in the size-bin of $2\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$

in diameter (see Figure 13 of Hodzic et al. 2003c) range from 0.5 to 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and the coarse nitrate fraction represents up to 60% of the total nitrate mass during the night and 80% during the day.

The modeling of the nitrate coarse-mode fraction received much interest at global scale due to its implication in tropospheric ozone (Dentener et al., 1996) through the heterogeneous uptake of HNO_3 . At regional scale, the heterogeneous uptake of nitric acid is rarely considered in air quality models as well as its impact on PM_{10} and total nitrate. Recent model evaluation studies (Hass et al., 2003, Bessagnet et al., 2004, Van Loon et al., 2004) showed that the simulated total nitrate mass is underestimated even though the mechanisms of the fine-mode nitrate formation are well understood. The modeling results reported in frame of the ESQUIF campaign (Hodzic et al., 2005c) also revealed a strong model underestimation of the coarse nitrate mass during summer period due to the absence of the coarse nitrate formation processes. Similar results were reported during ESCOMPTE campaign by Cousin et al. (2005).

The aim of this paper is to evaluate the sensitivity and the improvement of regional air quality model simulations to the introduction of heterogeneous nitrate formation. We focus on the heterogeneous reaction with calcium carbonate, and in particular on the Goodman (2000) and Hanisch and Crowley (2001) parameterizations. These formulations are tested by one-year simulations of the CHIMERE chemistry-transport model (Schmidt et al., 2001; Bessagnet et al., 2004). The simulations are compared with ground-based nitrate measurements from EMEP stations. In order to test city-scale impact of the nitrate formation process we also re-simulate cases of the ESQUIF field campaign (Hodzic et al., 2005c) with a higher resolution version of CHIMERE.

In section 2, a brief description of the base model configuration is proposed. Chemical pathways for the formation of particulate coarse-mode nitrate as well as the model simulations and data set are also presented. In section 3 the results of the base model run are evaluated. In section 4 the sensitivity to the nitrate heterogeneous chemistry is discussed. Section 5 contains a conclusion.

2. Chemistry-transport model and simulations

2.1. Base model configuration

In this study, the simulations are performed using the regional chemistry-transport model CHIMERE that calculates gas-phase chemistry (Schmidt et al., 2001), aerosol formation, transport and deposition (Bessagnet et al., 2004; Vautard et al., 2005; Hodzic et al., 2005a). In this article the model is used with two types of configurations. The “European” configuration has a model domain, covering Western Europe, similar to that of Vautard et al (2005), a 0.5 degree horizontal resolution and 8 vertical sigma-pressure levels extending up to 500 hPa. The “Ile-de-France” version has a domain similar to that of Hodzic et al (2005c), with a resolution of 6 km and covering a square domain of 180 km size around the Paris city.

The aerosol module calculates the concentrations of both inorganic and organic aerosols, of primary and secondary origin, including primary particulate matter, mineral dust, sulfate, nitrate, ammonium, secondary organic species and water. The aerosol distribution is represented using a sectional approach, with 6 geometrically spaced size bins from 10 nm to 40 μm diameter and internally mixed particles in each size section. Main dynamical processes influencing the aerosol growth, such as nucleation, coagulation or condensation of semi-volatile species are accounted for in the model, as well as dry and wet deposition of particles (Bessagnet et al., 2004 and references therein).

The meteorological input fields are computed using the NCAR mesoscale modeling system MM5 (Dudhia et al., 1993), forced by the ERA40 reanalyses from the European Center for Medium Range Weather Forecasts (ECMWF). The anthropogenic emissions for gas-phase and aerosol species are provided by EMEP inventory (<http://www.emep.int>). For the European model configuration boundary conditions are taken from 1997-2001 monthly climatologies of the MOZART global chemistry-transport model (Horowitz et al., 2003) for gaseous species and from 2000-2001 monthly means of the GOCART model (Ginoux et al., 2001) for aerosol species. The city-scale model is nested in the European model. A detailed description of the model configuration and performances over Europe is reported in several studies (Bessagnet et al., 2004; Vautard et al., 2005; Hodzic et al., 2005b).

2.2. Mineral dust

Mineral dust is accounted for in CHIMERE, and is formed by erosion of soil particles by the wind. Since we expect a large fraction of mineral dust mass to originate from Saharan regions not included in the model domain, dust boundary conditions coming from GOCART

monthly means (Ginoux et al., 2001) are considered for this long-range transport process. The monthly means are corrected in order to represent background dust only. These background concentrations contribute to 0-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Northern Europe and up to 5-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ over the Mediterranean basin during summer (Vautard et al., 2005). These approach of long-range dust transport only accounts for background dust concentrations and not for acute dust transport events due to wind storms in Saharan region. This puts a clear limitation in our dust simulations.

In order to account for local erosion in Europe a simplified mineral dust emission formulation has recently been implemented in the model (Vautard et al., 2005) which depends on wind speed and soil moisture. The dust emission flux is parameterized as:

$$F = \alpha C u_{*s} (u_{*s}^2 - u_{*t}^2) \quad (1)$$

where u_{*s} is the saltation friction velocity calculated from 10 m wind speed, u_{*t} the threshold friction velocity which depends on soil moisture, C the surface factors and α the sandblasting efficiency equal to $5 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$. The mass produced by local erosion reaches 4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in dry areas of Southern Europe during summer, but has a small contribution over Northern Europe (Vautard et al., 2005).

2.3. Fine-mode nitrate formation

In the base model version, nitrate is present in the fine aerosol mode as ammonium-nitrate (NH_4NO_3), a semi-volatile compound:



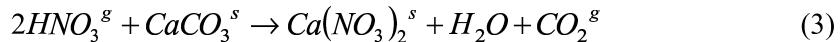
The equilibrium between ammonium-nitrate and its gaseous precursors (nitric acid and ammonia) is calculated using the ISORROPIA equilibrium model (Nenes et al., 1998). The gas/aerosol partitioning of nitrate depends on the availability of its precursor gases (nitric acid) and on the ambient conditions. Nitric acid is produced mainly in the gas phase by NO_x oxidation, but also by heterogeneous reaction of N_2O_5 on the aerosol surface, while ammonia is directly issued from primary emissions and converted into aerosol phase in ammonium-nitrate and ammonium-sulfate by neutralization with nitric and sulfuric acids.

Previous modeling results (Hodzic et al., 2005c) motivated the introduction in the model of a new parameterization for nitrate heterogeneous chemistry in order to account for the

interaction of the nitric acid and mineral dust. The principle of this mechanism and its introduction in the model are described in this section.

2.4. Coarse-mode nitrate heterogeneous formation

Coarse nitrate can be formed by reaction of nitric acid with sodium or with calcium. In this paper we only consider the latter heterogeneous reaction which presumably dominates over continental areas. The reaction is (Wolff, 1984; Mamane and Gotlieb, 1992):



It can be treated either in the bulk phase, mainly dependent on the thermodynamic equilibrium (Jacobson, 1999) or through a heterogeneous process (Goodman et al, 2000; Hanisch and Crowley, 2001). Here we model this process as a heterogeneous reaction.

The uptake coefficient of nitric acid is hard to determine. Several laboratory studies (Goodman et al. 2000; Underwood et al. 2001; Hanisch and Crowley, 2001) used the Knudsen cell technique to measure the rate of heterogeneous reaction between gases and solid surfaces, but ended up with a wide range of uptake coefficients (γ). In Goodman et al. (2000), the uptake coefficient of HNO_3 on $CaCO_3$ was found close to 2.5×10^{-4} in dry atmospheric conditions and rises up to 2.5×10^{-3} in the presence of water vapor (relative humidity greater than 20%). Values ranging between 10^{-3} and 10^{-6} are found by Underwood et al. (2001). In order to account for the mineral dust composition, Hanisch and Crowley (2001) have investigated the uptake of HNO_3 on various mineral dust components using the same experimental method. They found two orders of magnitude greater uptake coefficients ranging from 0.08 to 0.2 depending on dust constituents. They also found that the uptake coefficient is independent of humidity and proposed the value of 0.10 for the uptake of HNO_3 onto calcite samples ($CaCO_3$).

In order to account for the large uncertainties in the determination of the uptake coefficients, both Hanisch and Crowley (2001) ($\gamma = 0.10$) and Goodman et al., (2000) ($\gamma = 2.5 \times 10^{-3}$) uptake coefficient values are tested here and the sensitivity to this parameter is evaluated.

In the model, the uptake of gases onto aerosol particles is defined by a first-order rate constant k ($m^3 s^{-1}$) which describes the mass transfer of gas-phase species to the aerosol surface:

$$k = \sum_l \left(\frac{d_l}{2D_g} + \frac{4}{v\gamma} \right)^{-1} A_l \quad (4)$$

where d_l is the particle diameter (m), D_g is the gas-phase molecular diffusion coefficient (m^2s^{-1}), v is the mean molecular velocity (ms^{-1}), A_l is the aerosol surface area in the particle bin l , and γ is the uptake coefficient of reactive species. A fixed chemical composition of the dust is assumed, with 17% of calcite (CaCO_3), as found by Krueger et al. (2004).

2.5. Model simulations and data set

The model is run for the whole year of 2001 over the European domain. A reference (REF) simulation, using the base model is carried out by pieces of 5 days, each restarting from the last values of the previous one. Two other sensitivity simulations are performed over the same time period and model domain, but with the heterogeneous coarse nitrate formation included. These simulations differ by the nitric acid uptake coefficient taken, $\gamma=2.5\times 10^{-3}$ (G2001) or $\gamma=0.1$ (HC2001).

The ESQUIF (Vautard et al., 2003; Chazette et al., 2004; Hodzic et al., 2005c) intensive aerosol measurement campaign period (13 July to 01 August 2000) is also resimulated, at European scale and with a zoom version over the Paris area. The control experiment uses the base model and only one sensitivity experiment with $\gamma=0.1$ is carried out. For these latter simulations, a prior spin-up 5 day simulation is performed in order to initialize the model from initial climatological values.

The European model simulations are evaluated using daily mean observations of total nitrate concentrations obtained from EMEP stations (<http://www.nilu.no/projects/ccc/network/>). Nine EMEP stations representative of different atmospheric conditions (costal, rural and mountainous regions) are selected for the comparison. Their locations are shown in Figure 1. The comparison with EMEP stations is performed separately over summer and winter seasons, corresponding to April-September for the summer period, and January-March and October-December months for the winter period. Comparisons are also made with measurements from the ESQUIF campaign to support comparison results during summer 2000. These size-resolved nitrate measurements are performed at Saclay site ($48.7^\circ\text{N}, 2.2^\circ\text{E}$) in the southwest of Paris from 19 to 26 July 2000. A detailed description of measurement techniques is given in Hodzic et al., (2005c).

3. Reference model run

Figure 1 shows the spatial distribution of the surface seasonal average of nitrate concentrations simulated by CHIMERE REF model over Europe. In this run, nitrate is present only as ammonium-nitrate and is maximal over land areas where ammonia is emitted. Highest nitrate concentrations ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter and $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in summer seasons) are indeed found over The Netherlands, Belgium, Northern Germany and Northern Italy. In winter, high concentrations are also found over Central and Western Europe ($> 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), while in summer they hardly exceed $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ over these regions. Simulated nitrate concentrations are weaker in summer than in winter due to higher temperatures and dry atmospheric conditions favoring the evaporation of the ammonium-nitrate. Thus, very low nitrate concentrations ($< 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) are simulated in summer over Spain, Southern Italy and The Balkans area. These results are in agreement with previous modeling studies (i.e. Schaap et al., 2002; Bessagnet et al., 2004), but the observations of significant coarse nitrate reported in Mallet et al. (2003) over the south of France during the ESCOMPTE campaign clearly indicate that processes are missing.

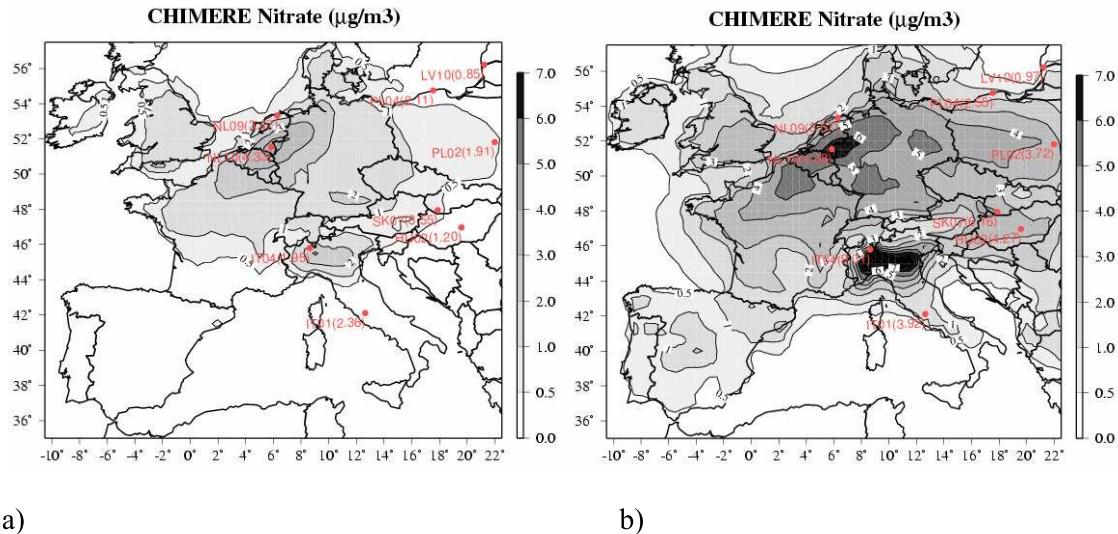


Figure 1: Seasonal average concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of total nitrates over Europe as simulated by CHIMERE model (REF run) for summer (a) and winter (b) periods. The location of EMEP stations is also indicated.

The skill of the base model to simulate nitrate is evaluated by statistical indicators such as normalized biases, root mean square (RMS) errors and correlation coefficients. Results are presented in Table 1. In summer, the model underestimates the total nitrate concentrations by

more than 50% in average. The relatively low correlation coefficients (0.3-0.6) and large RMS errors (1-3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) also highlights the model difficulty to reproduce daily variations of nitrate in summer. Biases are particularly strong (>65%) near the model domain boundaries, indicating an underestimation in boundary conditions. The nitrate underprediction is also very pronounced at the IT01 station (> 80%) located in the Central Italy and a large negative bias is found at NL09 and PL04 coastal stations (>55%) in the Northern Europe. The former station is likely to be influenced respectively by high dust concentration and the latter two by sea salt.

Table 1: Comparison of daily mean nitrate concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) observed at EMEP stations and simulated by CHIMERE model for (a) summer and (b) winter seasons.

Site	a) Stations EMEP			Reference run			Goodman et al., 2000			Hanisch et Crowley, 2001		
	Obs.	N	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	
HU02 ^(R)	1.20	173	-71.58	1.18	0.36	-66.06	1.12	0.36	2.63	1.02	0.19	
IT01 ^(R)	2.39	160	-81.22	2.22	0.29	-72.61	2.02	0.34	15.55	1.93	0.19	
IT04 ^(M)	1.95	113	29.42	2.86	0.57	34.27	2.87	0.57	80.11	3.29	0.54	
LV10 ^(R)	0.85	176	-93.11	0.97	0.17	-89.95	0.94	0.24	-46.03	0.74	0.31	
NL09 ^(C)	3.45	168	-57.63	3.16	0.50	-56.16	3.11	0.51	-38.44	2.64	0.58	
NL10 ^(R)	4.32	168	5.22	3.47	0.39	5.55	3.43	0.39	17.38	3.27	0.49	
PL02 ^(R)	1.91	167	-66.47	1.67	0.48	-64.57	1.63	0.50	-42.16	1.31	0.58	
PL04 ^(C)	2.15	168	-88.89	2.35	0.40	-87.39	2.24	0.43	-59.79	1.76	0.51	
SK07 ^(R)	3.53	181	-82.98	3.24	0.43	-80.99	3.17	0.45	-59.12	2.44	0.55	
ALL	2.43	1474	-52.84	2.48	0.50	-50.45	2.41	0.51	-18.32	2.16	0.53	

Site	b) Stations EMEP			Reference run			Goodman et al., 2000			Hanisch et Crowley, 2001		
	Obs.	N	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	
HU02 ^(R)	4.25	172	-19.36	3.84	0.30	-18.05	3.83	0.30	-6.98	3.66	0.31	
IT01 ^(R)	3.91	184	-57.27	3.31	0.24	-54.63	3.24	0.25	-30.67	2.64	0.35	
IT04 ^(M)	8.99	116	-38.00	7.35	0.42	-37.38	7.33	0.42	-35.01	7.25	0.42	
LV10 ^(R)	0.99	183	-41.66	1.21	0.08	-40.27	1.21	0.08	-17.55	1.59	0.05	
NL09 ^(C)	3.60	138	-19.00	2.27	0.69	-18.25	2.25	0.69	-11.50	2.28	0.70	
NL10 ^(R)	4.73	172	34.89	3.87	0.55	35.09	3.87	0.55	38.97	3.95	0.55	
PL02 ^(R)	3.73	181	-9.91	3.05	0.31	-8.85	3.03	0.32	-2.71	3.04	0.32	
PL04 ^(C)	2.58	183	-45.08	2.28	0.60	-44.08	2.25	0.61	-32.99	2.20	0.60	
SK07	6.14	183	-33.12	4.18	0.33	-32.44	4.14	0.33	-26.22	3.85	0.36	
ALL	4.14	1512	-23.78	3.65	0.51	-22.78	3.63	0.51	-14.03	3.53	0.52	

(*): The normalized bias is computed as follow: $N.Bias(\%) = (100 / N) \sum_i (M_i - O_i) / \sum_i (O_i)$ and the

Root Mean Square Error is defined as: $RMS(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \sqrt{(1/N) \sum_i (M_i - O_i)^2}$; Where N is the number

of samples, O_i are observations and M_i are model predictions, ^(R) rural, ^(C) coastal and ^(M) mountainous sites.

Nitrate concentrations are less biased in winter, but their variability is still poorly simulated, with average correlation coefficients of 0.45. The mean bias reaches about 20%.

Again, skill is lower at costal and boundary stations. The artifacts in the measurement methods of nitrate that occur in winter due to the evaporation of ammonium-nitrate from filters probably reduce the model biases (Schaap et al. 2004).

The systematic model underestimation of nitrate concentrations does not result from systematic errors in dynamical parameters such as boundary layer height, as the observed concentrations of nitrogen dioxide are well reproduced (see Table 2), with no significant bias and a high correlation. This, together with the known ability of the model to simulate ozone (see e.g. Schmidt et al., 2001), also indicates that the model should not suffer from significant deficiencies in the gas-phase photochemistry. The larger nitrate biases obtained during the summer period suggest that the model is missing a typical summertime aerosol formation process, most probably the coarse nitrate formation.

Table 2: Statistics on model to observation comparison for NO₂ over EMEP stations considered for nitrate comparison. All EMEP stations measuring NO₂ are considered here. Note that they generally do not coincide with the nitrate stations.

NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Summer	Winter
Average (EMEP)	8.37	14.03
Average (Model)	9.85	13.00
Normalized bias (%)	17.74	-7.34
RMS	6.16	7.86
Correlation coefficient	0.77	0.76
Number of stations	9	9
Number of data	1591	1512

Another indication that nitric uptake on dust particle is critically missing stems from the analysis of concentrations at the only southern Europe station located in Italy (IT01). There, the nitrate bias is very large, and the station is probably largely influenced by high dust concentrations during summer. At this site nitric acid measurements are also available (Table 3). Compared to observations, the model highly overestimates nitric acid concentrations (bias > 250%) although the correlation coefficient is relatively high (> 0.5). This underestimation is less pronounced at the Hungarian station (HU02) characterized by similar temperatures during summer as IT01 station but presumably less influenced by dust emissions (erosion and transport). This is in agreement with a recent study of Bauer et al. (2004 and references therein) reporting that models only including gas-phase formation of nitrate tend to overestimate nitric acid because they neglect several loss processes for this species.

A clear difference in results of NL09 coastal and NL10 rural stations suggests that nitric acid reaction with sea salt also plays an important role in the nitrate formation. The NL09 station, influenced by sodium-rich marine air displays large negative bias (> 55%), while the NL10 station exhibits a smaller bias (5%) despite a large RMS error.

Table 3: Comparison of daily mean nitric acid concentrations observed at two EMEP stations and simulated by CHIMERE model for summer (a) and winter (b) seasons.

Site	a) Stations EMEP			Reference run			Goodman et al., 2000			Hanisch et Crowley, 2001		
	Obs.	N	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	
HU02 ^(R)	1.26	177	20.99	0.76	0.52	19.57	0.74	0.52	-0.20	0.61	0.55	
IT01 ^(R)	0.81	164	256.55	2.48	0.54	248.65	2.41	0.54	161.22	1.63	0.53	

Site	b) Stations EMEP			Reference run			Goodman et al., 2000			Hanisch et Crowley, 2001		
	Obs.	N	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.	
HU02 ^(R)	0.70	169	-10.92	0.79	0.21	-11.55	0.79	0.22	-19.16	0.78	0.23	
IT01 ^(R)	0.33	184	244.53	1.04	0.71	236.38	1.00	0.71	164.53	0.71	0.72	

4. Impact of the heterogeneous formation of nitrate

We now evaluate the impact of heterogeneous coarse nitrate formation on mineral dust by comparing the concentrations of the two sensitivity experiments with EMEP nitrate measurements. The results of these comparisons are shown in Table 1. A very different behavior is obtained for the two values of the uptake coefficient. Relative to the reference run, there is no significant change in simulations using the Goodman's low uptake coefficient value while a clear increase in mean nitrate concentrations is obtained using the Hanisch and Crowley's higher value. In the latter case the model bias is considerably reduced at almost all sites: the bias reduction is about 35% in summer and 10% in winter.

In the HC2001 experiment RMS errors are also considerably reduced, and the correlation coefficients slightly increase. As expected, the results are particularly improved during summer as the heterogeneous formation of nitrate occurs mainly during summer months when dust concentrations are the highest in the model. The bias reduction is highest in southernmost parts of the domain. At the IT01 site, it is reduced by more than 65%, while it is decreased by less than 20% in Northern Europe.

The introduction of heterogeneous nitrate formation also has a strong impact on nitric acid concentrations at IT01 station, strongly influenced by dust emissions, where its bias is

reduced of about 100%, while the impact is lower at HU01 station (20%). However, at IT01 the overestimation of nitric acid is still large. For this station close to the shore, other loss processes of nitric acid not considered here could occur such as the heterogeneous chemistry on sea salt particles.

The fact that correlation coefficients do not increase significantly in the HC2001 experiment relative to the REF experiment may result from a bad simulated day-to-day variability of dust concentration. The large uncertainty in local erosion, together with the assumed monthly constant dust boundary conditions, hinders the accurate simulation of the dust concentration variability. These factors place a strong limitation to this work.

Above all, the sensitivity experiments suggest that heterogeneous reaction with mineral compounds is an important pathway for nitrate formation in summer. Among the proposed values found in the literature for the nitric acid uptake coefficient, the highest values, like that of Hanisch and Crowley (2001) give the best results.

4.1. Sensitivity to the uptake coefficient

Large uncertainties in the uptake coefficients call for a more careful examination of the sensitivity to this parameter. We perform 5 additional model runs over the whole 2001 year in order to address the influence of the reaction probability on the simulated coarse nitrate fields. In order to cover the factor of uncertainties reported by Courtney et al., (2003) and Hanisch and Crowley, (2001), the uptake coefficient is varied from 2.5×10^{-3} to 0.3. The results for summer-time period are shown in Figure 2. The total nitrate mass strongly depends on the value taken for the uptake coefficient. In the case of the Goodman's value (the lowest value considered in this study) the uptake of the HNO_3 onto dust surface is not efficient enough. The formation of coarse nitrate becomes significant when it is one order of magnitude larger. For values in the range 0.05 to 0.3 the model bias decreases quasi linearly. The highest value of 0.3 leads to overestimation of nitrate concentrations at several stations. Finally, the best agreement with observations, based on statistical indicators, is obtained for the value of 0.1 suggested by Hanisch and Crowley, (2001). In the rest of this article we will use this value.

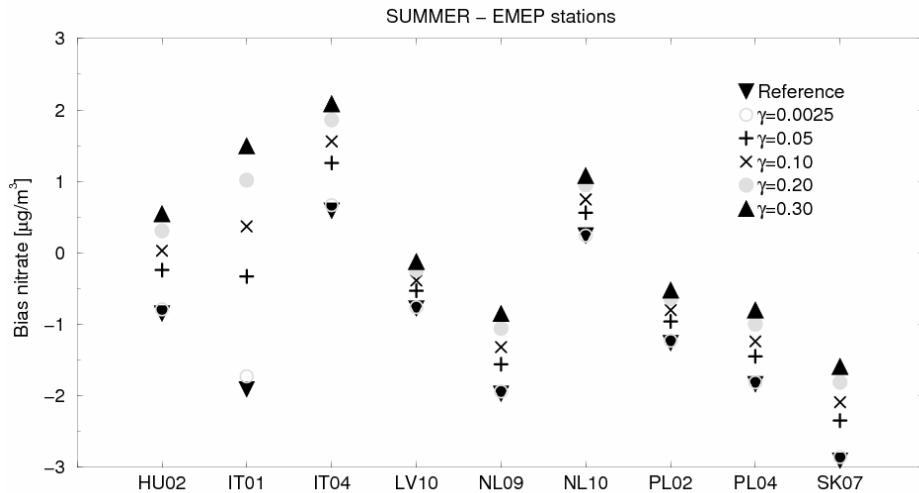


Figure 2: Sensitivity of the total nitrate concentrations to changes in the uptake coefficient values.

4.2. Space and time variability

In this section we investigate the spatial and seasonal variation of simulated coarse-mode nitrate concentrations. For dust load and nitric acid ambient concentrations simulated over Europe, coarse nitrate levels between 0.5 and 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ are predicted by the model (Figure 3). Modeling results for coarse nitrate show the highest concentrations over Mediterranean basin (2 to 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mainly due to high dust load and the presence of high nitric acid concentrations. These high levels of nitric acid over sea result from lower deposition velocity (not shown here), and also from ship's NOx emissions. However over the sea the uptake of nitric acid onto sea salt particles also competes with the uptake onto dust particles (Zhuang et al., 1999). As the uptake onto sea salt dominates under the sodium-rich marine conditions, the simulation overestimates the availability of nitric acid, and therefore the coarse nitrate. The probably more realistic concentrations over continental Northern Europe only reach 0.5 to 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. These annually mean concentrations are also in good agreement with coarse nitrate measurements performed during ESQUIF campaign over Paris region.

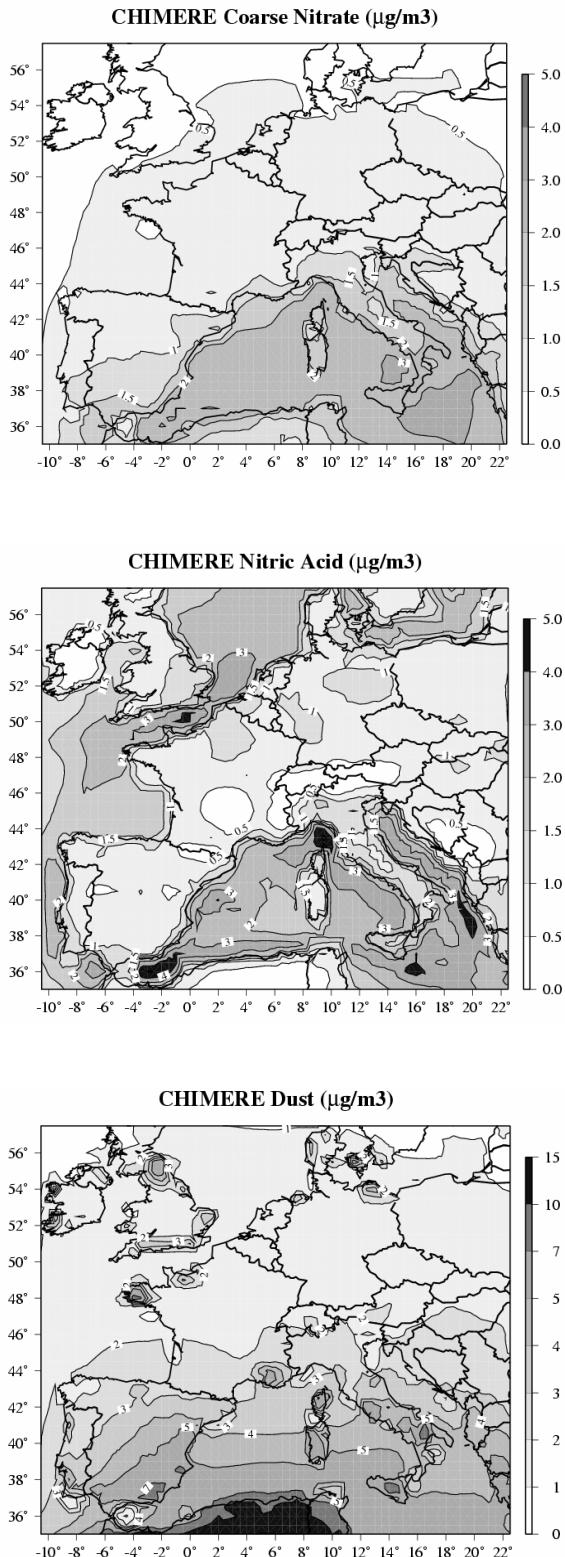


Figure 3: Yearly average concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of coarse nitrate (a) and its precursors, acid nitric (b) and mineral dust (c), over Europe as simulated by CHIMERE model based on “best fit” run.

The heterogeneous formation of nitrate exhibits an important seasonal variation as shown on Figure 4. The highest concentrations of coarse nitrate are simulated from May to August with monthly mean values greater than $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, although total nitrate exhibits a minimum during this period. Summer corresponds also to the highest REF model underestimation of total nitrate concentrations, in the range 50-70%. The nitrate production is strongly linked to the amount of boundary imported dust particles. The strong seasonal variation of the mineral dust concentrations, with maximum emissions during summer and autumn and lower emissions during winter (Kubilay et al., 2003), has a significant impact on the distribution of nitrates in the atmosphere and its seasonal variability. For example, the same amount of dust is simulated in May and October and lead to similar amount of coarse nitrates.

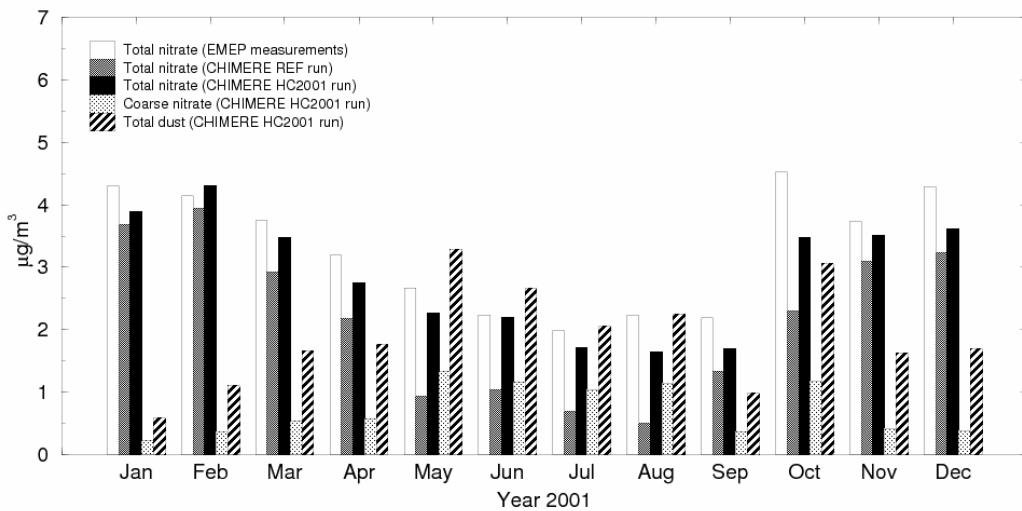


Figure 4: Seasonal variation of monthly mean nitrate concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as observed and simulated (REF and HC2001 runs) at all EMEP stations considered in this study. The simulated coarse nitrate and dust concentrations are also presented for the Hanisch and Crowley's parameterization (HC2001).

4.3. Impact of coarse nitrate on PM_{10} and gas-phase chemistry

The introduction of the heterogeneous nitrate chemistry results in an increase of the PM_{10} mean concentrations over Europe which, together with the increase in correlation, improves the overall model performance (Table 4). The general model underestimation of the total PM_{10} mass in the range 20-55% during summer is reduced: the mean model bias is reduced by 6% over considered stations and up to 10% over some Spanish stations. The largest impact over Spain is not surprising as the coarse nitrate formation is the most efficient in this region. Note that heterogeneous nitrate formation is not the only responsible for the missing PM_{10} mass. Finally, the impact of the heterogeneous removal of nitric acid on the ozone formation

caused by the introduction of heterogeneous nitrate chemistry is not very significant near the ground: the average decrease in ozone surface concentrations is less than 2% in summer.

Table 4: Comparison of daily mean PM₁₀ concentrations observed at EMEP stations and simulated by CHIMERE model for summer season.

Site	Stations EMEP		Reference run			Hanisch et Crowley, 2001		
	Obs.	N	NBias	RMS	Corr.	NBias	RMS	Corr.
AT02	20.00	183	-35.05	10.25	0.67	-30.96	9.58	0.68
AT04	13.13	173	-28.36	7.17	0.68	-23.39	6.62	0.71
AT05	11.82	178	-31.30	6.91	0.64	-25.52	6.39	0.67
CH02	16.05	181	-41.36	9.19	0.64	-36.68	8.49	0.67
CH03	14.98	183	-20.26	6.33	0.64	-15.43	5.79	0.68
CH04	11.91	182	-13.83	5.48	0.66	-7.47	5.08	0.70
CH05	12.29	183	-24.34	6.38	0.65	-19.14	5.87	0.69
DE01	18.17	161	-67.55	15.32	0.24	-65.60	14.99	0.26
DE03	11.66	178	2.93	5.02	0.74	9.35	4.89	0.77
DE05	11.20	181	5.50	4.92	0.70	11.16	4.86	0.72
DE07	12.53	179	-10.99	6.49	0.43	-6.03	6.38	0.44
DE08	11.85	181	2.12	7.68	0.58	7.74	7.55	0.60
DE09	14.32	182	-34.32	7.90	0.52	-29.65	7.50	0.53
ES07	28.28	177	-51.40	19.22	0.69	-44.30	17.49	0.68
ES08	20.94	165	-56.26	14.01	0.69	-51.23	12.94	0.71
ES09	17.63	169	-39.00	10.32	0.73	-32.46	9.41	0.73
ES10	21.35	159	-49.33	11.94	0.36	-39.89	10.57	0.40
ES11	22.04	172	-47.12	12.81	0.80	-40.11	11.28	0.80
ES12	17.98	177	-27.69	7.51	0.62	-16.61	6.37	0.66
ES13	15.95	167	-33.53	8.23	0.75	-26.75	7.40	0.76
ES14	19.19	171	-40.56	9.13	0.59	-30.59	7.82	0.62
ES15	17.42	164	-25.00	7.71	0.77	-16.65	6.95	0.77
ES16	16.48	171	-38.07	8.65	0.77	-34.21	8.04	0.78
IT04	25.28	114	-44.14	15.92	0.63	-39.84	14.89	0.66
ALL	16.57	4131	-34.19	9.87	0.60	-28.04	9.10	0.63

4.4. Quantitative comparison during ESQUIF campaign

The introduction of the heterogeneous formation of coarse nitrate is now tested by comparison of simulated coarse nitrate with corresponding measurements from the ESQUIF experiment described in Hodzic et al., (2005c). Figure 5 is the same as Figure 13c in Hodzic et al (2005), but with the add model results obtained with the introduction of the heterogeneous nitrate formation. Coarse nitrate is defined as 2-10 µm in diameter in both simulation and measurement. In the HC2001 experiment, simulated nitrate concentrations reach 0.5 to 2 µg/m³ during the considered period, while for the REF run they are much smaller. A fairly good agreement is obtained between the observed and simulated coarse nitrate concentrations during both day and night, except on 19 and 20 July where too high nitrate concentrations are predicted. During this pollution episode, stable atmospheric

conditions led to a general model overprediction of most gaseous and aerosol components (Hodzic et al., 2005c). High coarse nitrates concentrations simulated during this episode are associated to high nitric acid and dust levels. This additional test confirms the relevance of the proposed coarse nitrate parameterization.

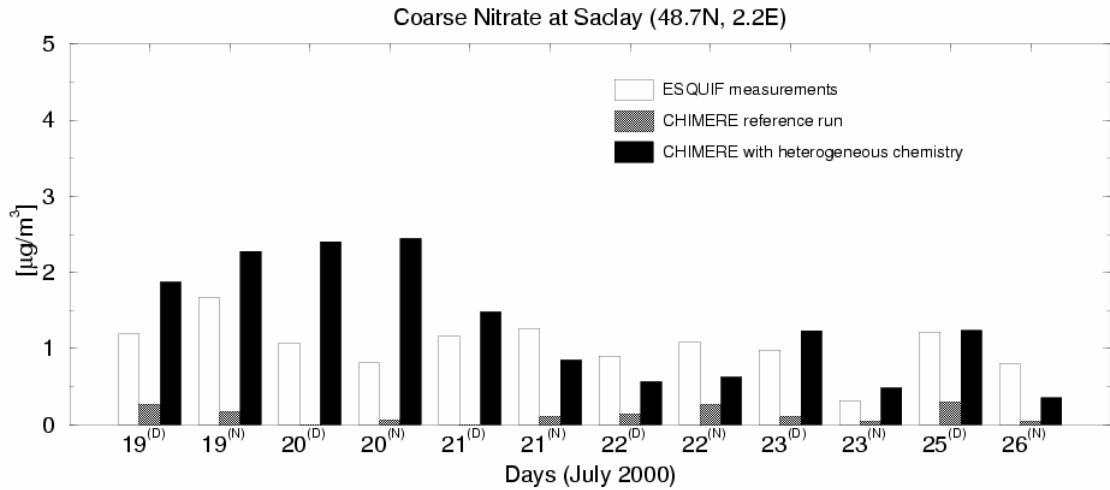


Figure 5: Daily^(D) and nightly^(N) mean coarse-mode (diameter $> 2\mu\text{m}$) nitrate concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) observed during ESQUIF campaign over Paris region from 19 to 26 July (white) and simulated by CHIMERE reference run (gray) and the run that includes the heterogeneous formation of nitrate according to Hanisch and Crowley, 2001 parameterization ($\gamma = 0.1$).

5. Conclusion

In this paper, the significance of the heterogeneous formation of coarse nitrate and its influence on aerosol and gas-phase chemistry has been addressed, based on the simulations of the regional chemistry-transport model CHIMERE. This process, resulting from the uptake of the nitric acid at the surface of mineral dust, has been introduced in the model aerosols chemistry, and tested using available parameterizations proposed in literature. Model simulations with and without this process have been evaluated and compared over an entire year at several European sites by comparison with ground based nitrate measurements of the EMEP network. Coarse nitrate measurements taken during a field experiment near Paris have also been used to support our results at European scale.

The introduction of the heterogeneous formation of nitrate leads to a significant reduction of model biases for mean nitrate and acid nitric concentrations in summer. The efficiency of

the nitrate heterogeneous chemistry is strongly dependent on the assumptions made on the value of the nitric acid uptake onto dust particles. In order to account for large uncertainties that occur in the determination of this coefficient a sensitivity experiment is performed by varying the uptake by two orders of magnitude from 0.0025 to 0.3. Results reveal that the lower value of the uptake coefficient proposed by Goodman et al., (2000) is not efficient enough to explain the observed concentrations of coarse nitrate. The uptake of HNO_3 onto mineral dust particles becomes significant when the uptake coefficient is at least an order of magnitude higher. The best agreement between observed and modeled nitrate concentrations is obtained with the parameterization proposed by Hanisch and Crowley's that assumes γ close to 0.10. This value of the uptake coefficient is consistent with that used in the global scale modeling study of Bauer et al., (2004).

The introduction of this new process in the model increases coarse nitrate concentrations to 0.5 to 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ over Europe in summer with a marked gradient between the south and the north of Europe, due to the availability of Saharan dust particles. The improvement of simulation is also found in PM_{10} total concentrations, while surface ozone remains almost unchanged.

There are however several limitations to the present study. First, the use of monthly mean dust concentrations at model boundaries does not allow accounting for the large time variability of dust emissions and their transport from Saharan regions. This may strongly affect the variability of coarse nitrate production. Further improvements are therefore expected by using daily or hourly resolved boundary conditions for dust. Further, the model does not account for all mechanisms for nitrate formation such as heterogeneous chemistry onto sea salt particles. This other formation process probably hinders a realistic simulation of nitric acid and coarse nitrate over seas and in coastal areas. Finally in order to complete the validation of this process there is a crucial need of nitrate measurements in Europe, especially in Mediterranean regions.

Acknowledgements

We are grateful to EMEP network for providing observation data for Europe used in this study. The authors thank Patrick Chazette, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette, France for providing ESQUIF data. The authors also acknowledge Laurent Menut, Laboratoire de Météorologie Dynamique, Palaiseau, France for its scientific support. This research has been financially supported by ADEME and AIRPARIF.

References

- Adams, P. J., J. H. Seinfeld, D. Koch, L. Mickley, D. Jacob, 2001, General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulfate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res.*, 106(D1), 1097-1112, 10.1029/2000JD900512.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D. G., Querol X., Alastuey A., 2003, Anthropogenic and natural influences on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain) - Analysis of high concentration episodes, *Environmental Pollution*, 125, 453-465.
- Bauer S.E., Balkanski Y., Schulz M., Hauglustaine D.A., and Dentener F., 2004, Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations, *J. Geophys. Res.* vol.109, D02304,
- Bessagnet B, Hodzic A, Vautard R, Beekmann M, Cheinet S, Honore C, Lioussse C, Rouil L., 2004, Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, 38 (18): 2803-2817.
- Dentener F. J., Carmichael G. R., Zhang Y., Lelieveld J., Crutzen P. J., 1996, Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101(D17), 22869-22890, 10.1029/96JD01818.
- Goodman A.L., Underwood G.M., and Grassian V.H., 2000, A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles, *J. Geophys. Res.*, 105, D23, pp. 29,053-29,064.
- Hanisch F. and Crowley J.N., 2001, The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2474-2482.
- Henning S, Weingartner E, Schwikowski M, Gaggeler HW, Gehrig R, Hinz KP, Trimborn A, Spengler B, Baltensperger U., 2003, Seasonal variation of water-soluble ions of the aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl), *J. of Geophys. Res.* 108 (D1).

- Hodzic, A., Vautard, R., Bessagnet, B., Lattuati, M., Moreto, F., 2005a, Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations, *Atmos. Environ.*, accepted for publication.
- Hodzic, A., Vautard, R., Chepfer, H., Goloub, P., Menut, L., Chazette, P., Deuzé, J.L., Apituley, A., Couvert, P., 2005b, Evolution of aerosol optical thickness over Europe during the August 2003 heat wave as seen from POLDER data and CHIMERE model simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, accepted for publication.
- Hodzic A., Vautard R., Chazette P., Menut L., Bessagnet B., 2005c, Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF project, *Atmospheric Chemistry and Physics*, submitted in July 2005.
- Kerminen, V. M., Pakkanen, T. A., Hillamo, R. E., 1997, Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site, *Atmospheric Environment*, 31, 2753-2765.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H., Cowin J.P. and Laskin A., 2004, Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy, *Atmospheric Environment*, 38, 6253-6261.
- Kubilay N., Cokacar T., and Oguz T., 2003, Optical properties of mineral dust outbreaks over the northeastern Mediterranean, *J. Geophys. Res.*, 108 (D21), 4666, doi:10.1029/2003JD003798.
- Mamane Y., Gottlieb, J., 1992, Nitrate formation on sea salts and mineral particles – a single particle approach, *Atmospheric Environment*, 26A, 1763-1769.
- Metzger S., F. Dentener, M. Krol, A. Jeuken, and J. Lelieveld, 2002, Gas/aerosol partitioning, 2, Global modeling results, *J. Geophys. Res.*, 107 (D16), 4313, doi:10.1029/2001JD001103.
- Park, S. H., Song C. B., Kim, M. C., Kon, S. B., Lee, K. W. 2004, Study on size distribution of total aerosol and water-soluble ions during an Asian dust storm event at Jegu Island, Korea, *Environment monitoring and Assessment*, 93, 157-183.
- Parmar, R. S., Satsangi, G. S., Kumari, M., Lakhani A., Srivastava, S. S., Prakash S., 2001, Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra, *Atmospheric Environment*, 35, 693-702.
- Putaud, J-P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi S., 2004, Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 4, 889-902.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini, M.-C. Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., M., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A. 2004, A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2579-2595.
- Jacobson, M. Z. 1999, Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II, *Atmospheric Environment*, 33, 3635-3649.
- Savoie, D. L., Prospero, J. M., 1982, Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere, *Geophysical Research Letter* 9, 1207-1210.

- Schaap, M., Müller, K., ten Brink, H. M., 2002, Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analyzed data, *Atmospheric Environment* 36, 1323-1335.
- Schaap M, Spindler G, Schulz M, Acker K, Maenhaut W, Berner A, Wieprecht W, Streit N, Muller K, Bruggemann E, Chi X, Putaud JP, Hitzenberger R, Puxbaum H, Baltensperger U, ten Brink H., 2004a, Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL, *Atmos. Environ.* 38, 6487-6496.
- Schaap M, van Loon M, ten Brink HM, Dentener FJ, Builtjes PJH., 2004b, Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate, *Atmos. Chem. and Phys.* 4.
- Van Loon, M., 2004. Model intercomparison in the framework of the review of the unified EMEP model. Technical report TNO-MEP R2004/282, Apeldoorn, the Netherlands.
- Wolff, G. T., 1984, On the nature of nitrate in coarse continental aerosols, *Atmospheric Environment*, 18, 977-981.
- Wu, P.-M., Okada, K., 1994, Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere – A single particle approach, *Atmospheric Environment*, 28, 2053-2060.
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang M., Wexler, A. S. 1999, Formation of nitrate and non sea salt sulfate on coarse particles, *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.

Chapitre 6

Évaluation de la distribution verticale des aérosols

6.1 Introduction

La représentation correcte de la distribution verticale des aérosols dans les CTM constitue un enjeu majeur lors de la modélisation des particules. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, elle dépend du mélange vertical, qui joue un rôle essentiel dans la dispersion des aérosols dans l'atmosphère et peut influencer considérablement leurs concentrations au sol. Toutefois, les mesures routinières de qualité de l'air ne permettent pas aujourd'hui d'évaluer la capacité des modèles à simuler les profils verticaux des aérosols, et des observations supplémentaires doivent être prises en compte.

Dans cette optique, les données du lidar constituent une source importante d'informations sur la structure verticale de l'atmosphère, permettant de déterminer avec précision la présence de couches d'aérosols, leur altitude et leurs évolutions spatio-temporelles (Bösenberg et al. 2003). De plus, les données des photomètres solaires fournissent des renseignements sur le contenu des aérosols dans la colonne atmosphérique. Cependant, l'utilisation de ces données dans le cadre de la validation systématique des modèles d'aérosols reste marginale à ce jour, en raison d'une comparaison directe impossible entre le signal mesuré et les concentrations d'aérosols simulées en sortie des modèles. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la mise en place d'une méthodologie permettant de relier les mesures du lidar et du photomètre avec les simulations modèles. Cette évaluation de la distribution verticale des aérosols constitue une étape de validation complémentaire à celle au sol. Ce travail a donné lieu à une publication dans le *Journal of Geophysical Research* (Hodzic et al. 2004).

Dans ce chapitre, le principe de fonctionnement du lidar est décrit dans un premier temps. Puis, la méthodologie de validation du modèle à partir des données de télédétection est présentée sous la forme d'un article, comprenant les résultats de comparaison entre un grand nombre de profils verticaux de rétrodiffusion simulés par le modèle CHIMERE et mesurés sur le Site Instrumenté de Recherche par Télédétection Atmosphérique (SIRTA) au cours de l'année 2002/2003. Cette com-

paraison a permis d'aborder différents points, tels que la validité des profils verticaux modélisés, l'impact de la composition de l'aérosol sur le signal rétrodiffusé, ou encore la signature optique de l'aérosol lors d'un épisode de pollution. Cette étude a donc permis de proposer un nouveau diagnostic pour les modèles d'aérosols, basé sur l'utilisation des données optiques.

6.2 Fonctionnement du Lidar Nuages Aérosols (LNA)

Développé en 1993 par le LMD, le Lidar Nuages Aérosols (LNA) fonctionne depuis de façon quasi-permanente sur le site instrumenté du SIRTA, situé sur le campus de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau. Il est dédié à l'étude des particules d'aérosols présentes dans l'atmosphère, des cristaux de glace des cirrus et de la dynamique de la couche limite atmosphérique (Haeffelin et al. 2005). Ce système permet de mesurer les altitudes de la base et du sommet de chaque couche présente dans l'atmosphère, ainsi que la distribution spatiale et temporelle du coefficient de rétro-diffusion des constituants atmosphériques, à deux longueurs d'ondes : 532 nm et 1064 nm. Son principe de fonctionnement est brièvement rappelé dans le paragraphe suivant.

6.2.1 Principe du lidar de rétrodiffusion

Le lidar (*Light Detection And Ranging*) est un instrument de télédétection active (Collis 1969) constitué d'une source laser et d'un télescope alignés (Figure 6.1). Le principe de la télédétection lidar consiste à émettre dans l'atmosphère à l'instant initial t_0 une impulsion laser de longueur d'onde λ_0 . Au cours de sa propagation, l'onde est absorbée et diffusée dans toutes les directions par les diffuseurs atmosphériques qu'elle rencontre (molécules, particules de poussière, gouttes d'eau, section 2.2), ce qui conduit au retour d'une fraction d'énergie lumineuse vers l'instrument (processus de *rétrodiffusion*). Lorsque la longueur d'onde de 532 nm est utilisée, l'absorption peut être négligée. Le signal rétrodiffusé est ensuite collecté par un télescope et numérisé à l'aide d'un système d'acquisition. Le signal reçu s'exprime en fonction du temps, mais peut être facilement converti en un signal dépendant de l'altitude, car le signal laser se déplace à la vitesse de la lumière c . La relation de conversion temps-distance est alors obtenue par la relation :

$$R = \frac{c t}{2} \quad (6.1)$$

Le lidar permet donc de sonder une couche atmosphérique avec une résolution verticale Δz . Pour que le signal puisse être détecté, le faisceau laser doit être inclus dans le champ du télescope θ , on parle alors de recouvrement total. En effet, sur une distance initiale z_s proche du sol, le champ de vue du télescope et la divergence du laser sont disjoints et le signal reçu au sol est nul ; à partir du point d'intersection, le recouvrement est partiel et le signal est imparfaitement connu. Les profils lidar ne sont donc fiables que lorsque l'altitude seuil, correspondant au recouvrement total, est dépassée. Pour avoir des informations fiables dans toutes les parties de l'atmosphère, deux télescopes sont utilisés au SIRTA :

- télescope *basses couches*, ayant un champ de vue très ouvert (θ grand, $z_s = 700$ m) ;

- télescope *hautes couches*, ayant un champ de vue plus étroit et un diamètre plus large (θ petit, $z_s = 2$ km).

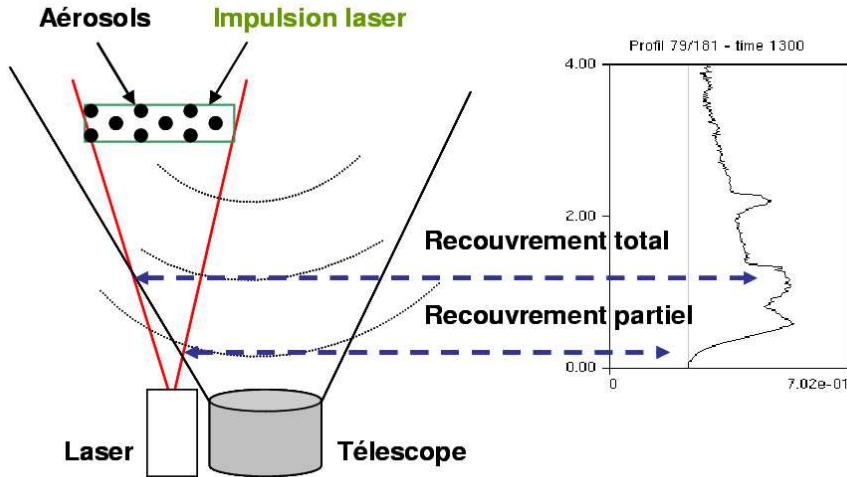


FIG. 6.1 – Représentation schématique du système Lidar Nuages Aérosols.

6.2.2 Equation du lidar

Pour chaque impulsion laser, une distribution verticale d'intensité lumineuse rétrodiffusée $P(\lambda, z)$ (en $J s^{-1}$ ou W) peut être mesurée, appelée *signal lidar* ou *profil lidar*. L'expression de l'évolution de cette puissance reçue en fonction de l'altitude est donnée par l'équation (Collis and Russel 1976) :

$$P(\lambda, z) = E_0 \cdot \frac{\eta}{z^2} \cdot \beta(\lambda, z) \cdot \exp(-2 \delta(\lambda, z)) \quad (6.2)$$

Avec E_0 l'énergie initiale du faisceau (en $J s^{-1}$) ; η la constante instrumentale prenant en compte les caractéristiques optiques du système ; $\beta(\lambda, z)$ le coefficient de rétrodiffusion à l'altitude z (en $m^{-1} sr^{-1}$) ; $\delta(\lambda, z)$ l'épaisseur optique de la couche atmosphérique entre 0 et z .

6.3 Comparaisons LNA / CHIMERE

6.3.1 Objectifs de l'étude et méthodologie

L'évaluation du modèle CHIMERE à l'aide des profils de rétrodiffusion du LNA a été réalisée à Palaiseau entre octobre 2002 et septembre 2003 dans le cadre du projet COMPRES (COMparaison PERmanentE au Sirta, <http://euler.lmd.polytechnique.fr/comperes>). L'objectif de l'étude

était d'une part de proposer une méthode de validation des modèles d'aérosols à partir des données de télédétection, et d'autre part d'évaluer la capacité du modèle CHIMERE à simuler la distribution verticale des aérosols dans la basse troposphère. Les observations du lidar et du photomètre solaire, disponibles en continue au SIRTA, fournissent de nombreux renseignements sur la quantité et la nature des aérosols contenus dans la colonne atmosphérique. En effet, la réflectivité lidar étant dépendante de la concentration des aérosols, les profils lidar permettent de localiser avec précision les couches d'aérosols, leur altitude et leur évolution spatio-temporelle, fournissant ainsi une validation continue de la structure verticale des aérosols. Parallèlement, les mesures de l'indice de réfraction effectuées par le photomètre solaire et dépendant de la composition des particules et de l'humidité relative, apportent des informations complémentaires sur la nature des aérosols.

Pour comparer ces données avec les simulations du modèle une approche directe (*modèle vers observations*) a été privilégiée. Elle consiste à simuler les profils lidar en sortie de modèle afin d'éviter l'introduction d'hypothèses supplémentaires pour inverser le signal lidar. Pour cela une interface de calcul permettant la restitution des propriétés optiques des aérosols à partir des concentrations simulées a été développée. Le modèle CHIMERE fournit en sortie la composition chimique et la distribution massique des principaux constituants de l'aérosol pour chaque classe de taille, avec un pas de temps horaire et une résolution verticale de 20 niveaux. Ces variables sont ensuite utilisées pour simuler un signal « lidar modèle » : les profils de puissance rétrodiffusée sont calculés en se basant sur l'équation lidar et en utilisant la distribution granulométrique des aérosols et leurs propriétés optiques (les coefficients de rétrodiffusion, d'extinction et la fonction de phase), préalablement calculées pour chaque classe de taille à l'aide de la théorie de Mie. L'influence de l'humidité sur les propriétés optiques des aérosols est également prise en compte selon la relation de Hanel (1976) présentée dans la section 2.2.5. Les données indépendantes du photomètre solaire sont utilisées pour valider les paramètres optiques ainsi calculés, avant leur utilisation dans le calcul des profils lidar. Au final, les profils lidar simulés sont corrigés de la fonction de recouvrement au-dessous de 700 mètres afin de se rapprocher au maximum des profils lidar observés.

La méthodologie développée pour permettre la validation du modèle à partir des données de télédétection, ainsi que les résultats de cette comparaison sont présentés dans la suite de ce chapitre avec l'article intitulé : « *Comparison of aerosol chemistry transport model simulations with lidar and Sun photometer observations at a site near Paris* ». Les principaux résultats de l'étude sont rappelés dans le paragraphe suivant. Notons également que la version du modèle utilisée dans cette étude (voir Tableau 3.5) n'inclut ni le transport de poussières aux limites du domaine du modèle (conditions aux limites pour les aérosols), ni les processus d'érosion et de resuspension des poussières minérales et déposées.

6.3.2 Principaux résultats de la comparaison

La comparaison systématique des propriétés optiques des aérosols simulées par le modèle CHIMERE et observées par le lidar et le photomètre sur le site de Palaiseau entre octobre 2002 et septembre 2003 a montré des résultats encourageants. Tout d'abord, la comparaison des profils

moyens de rétrodiffusion lidar sur la période de l'étude montre la capacité du modèle à reproduire correctement la distribution verticale des aérosols. Cela signifie que le mélange vertical est correctement simulé dans le modèle et que l'évolution diurne de la couche limite est bien reproduite par le modèle météorologique (MM5). Toutefois, bien que la forme des profils soit respectée, le modèle a tendance à sous-estimer les concentrations des aérosols dans la couche limite, notamment au cours de l'après-midi. Cette sous-estimation se retrouve également dans les comparaisons des épaisseurs optiques (moyennes mensuelles) simulées en sortie de CHIMERE et observées par le photomètre. Elle est particulièrement prononcée pendant les mois d'été, laissant à présager que certains processus de formation d'aérosols sont manquants dans le modèle pendant cette période.

Les résultats obtenus confirment la sous-estimation par le modèle des concentrations de PM_{2,5} et PM₁₀, déjà constatée lors des comparaisons avec les stations au sol. Elle résulte probablement de la non prise en compte dans cette version du modèle des émissions de particules primaires, dues aux processus de resuspension et d'érosion, ainsi que des incertitudes liées aux mécanismes de formation des aérosols organiques secondaires. Les tests de sensibilité confirment que ces deux processus pourraient être à l'origine de la sous-estimation du modèle. Ainsi, une augmentation d'un facteur trois de la masse des SOA permet d'améliorer considérablement les résultats de la comparaison des profils lidar. L'impact de l'introduction des composés minéraux dans le modèle (poussière minérale et sels minéraux) à raison de 10% dans le mode d'accumulation et 31% dans le mode grossier (Putaud et al. 2004) n'est pas très significatif. Cela s'explique par le fait que le mode grossier est responsable de moins de 7% de l'effet de rétrodiffusion des particules à 532 nm, et n'est donc pas très efficace en terme de propriétés optiques. Les différences observées s'expliquent également par les résolutions verticale et horizontale du modèle, insuffisantes pour reproduire des phénomènes de fine échelle auxquels est sensible le lidar.

Par ailleurs, cette comparaison souligne les limites de l'utilisation d'un modèle régional, qui ne permet pas de prendre en compte le transport à grande échelle des poussières désertiques, pouvant jouer un rôle important sur l'épaisseur optique lors d'épisodes particuliers comme celui du 26 mars 2003. Au cours de cette journée, le modèle ne reproduit pas les couches d'aérosols désertiques situées entre 2 et 3,5 km d'altitude en fin de matinée et qui se mélangent dans l'après-midi à la couche limite. Cette étude a motivé l'introduction des conditions aux limites du modèle GOCART dans les versions postérieures du modèle, permettant de mieux prendre en compte ces phénomènes de transport.

Finalement, cette étude montre que le lidar et le photomètre solaire fournissent des mesures très utiles pour la détermination quantitative de la charge d'aérosol dans la basse troposphère et permettent la validation des modèles d'aérosol à l'échelle régionale. Cette comparaison pourra être appliquée à d'autres sites de mesure notamment dans le cadre du projet européen EARLINET, ainsi qu'aux observations des lidars spatiaux tels que GLAS qui sera opérationnel sur le satellite CALIPSO (Cloud Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations, lancement prévu pour l'été 2005). Dans la suite de la thèse (Chapitre 7), ce travail de validation du modèle à partir des données de télédétection sera généralisé aux observations spatiales du radiomètre POLDER dédié à l'observation des aérosols et offrant une large couverture spatiale sur l'Europe.

6.3.3 Article 4 : Comparaisons LNA/CHIMERE

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 109, D23201, doi:10.1029/2004JD004735, 2004

Comparison of aerosol chemistry transport model simulations with lidar and Sun photometer observations at a site near Paris

A. Hodzic,¹ H. Chepfer,¹ R. Vautard,¹ P. Chazette,² M. Beekmann,³ B. Bessagnet,⁴ B. Chatenet,⁵ J. Cuesta,¹ P. Drobinski,³ P. Goloub,⁶ M. Haefelin,¹ and Y. Morille¹

Received 4 March 2004; revised 6 May 2004; accepted 29 June 2004; published 1 December 2004.

[1] The ability of the aerosol chemistry transport model CHIMERE to simulate the vertical aerosol concentration profiles at a site near the city of Paris is evaluated using routine elastic backscatter lidar and Sun photometer measurements. The comparisons of model aerosols with measurements are carried out over a full year time period between October 2002 and September 2003. The methodology we propose here is new: From the model concentration outputs (optical properties varying with chemical composition and mass vertical distribution) we simulate the lidar backscattering profiles and compare them with the observed ones. The comparisons demonstrate the ability of the model to reproduce correctly the aerosol vertical distributions and their temporal variability.

However, the aerosol load within the boundary layer is generally underestimated by the model, in particular during the afternoon hours and the summertime period. Several sensitivity tests indicate that this underestimation may have two origins: the lack of secondary organic and, to a lesser extent, mineral aerosols inside the model. The second deficiency is due to the absence of erosion/resuspension of soil material in the primary aerosol sources considered here; the first deficiency is probably due to incomplete knowledge about the formation of organic species in a photochemically active atmosphere. The results also show that the particles ranging from 0.08 to 1.25 μm in radius represent more than 89% of the volume backscattering at 532 nm, while the coarse particles are not efficient in terms of optical properties. The missing aerosol mass must therefore be found within the accumulation mode. *INDEX TERMS:* 0305 Atmospheric Composition and Structure: Aerosols and particles (0345, 4801); 0345 Atmospheric Composition and Structure: Pollution—urban and regional (0305); 0394 Atmospheric Composition and Structure: Instruments and techniques; *KEYWORDS:* aerosol modeling, aerosol optical properties, lidar profile, model validation, vertical distribution of aerosols

Citation: Hodzic, A., et al. (2004), Comparison of aerosol chemistry transport model simulations with lidar and Sun photometer observations at a site near Paris, *J. Geophys. Res.*, 109, D23201, doi:10.1029/2004JD004735.

1. Introduction

[2] In the lower troposphere anthropogenic aerosols have a significant impact on health and visibility [e.g., Bennet *et al.*, 1985; Lurmann *et al.*, 1997; Eleftheriadis *et al.*, 1998] especially in the vicinity of large cities like Paris where aerosols may result both from direct emissions and from secondary formation. Their concentration and composition vary spatially and temporally because of numerous sources, meteorological conditions and aerosol dynamical processes,

such as nucleation, condensation, evaporation, and coagulation. Some of them are not completely understood today. In order to improve our knowledge and quantify the aerosol impact on the environment, aerosol monitoring and modeling have become a real scientific challenge.

[3] In order to predict aerosol concentrations during pollution events, to understand the processes involved and to test the theoretical knowledge about these processes against observations, scientists have developed complex, fully three-dimensional (3-D) air quality models. Most of these models now include the particulate matter components and the associated physics and chemistry [Hass *et al.*, 2003]. The chemistry transport models (CTMs) have been extensively tested against ozone and other gas-phase concentration observations, but the evaluation of the aerosol components is largely incomplete. In Europe, the most comprehensive evaluation has been conducted by Hass *et al.* [2003] comparing simulations from six models of different complexity of the aerosol module (bulk, modal, sectional approach) to surface measurements of inorganic ions gathered from the EMEP and national air quality networks during April to September 1995. For sulfate and ammonium

¹Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre-Simon Laplace, Palaiseau, France.

²Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Institut Pierre-Simon Laplace, Gif sur Yvette, France.

³Service d'Aéronomie, Institut Pierre-Simon Laplace, Paris, France.

⁴Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Verneuil en Halatte, France.

⁵Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Créteil, France.

⁶Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Lille, France.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

particles, most of the comparisons for station averages fall within a factor of two without a systematic bias (taking the six models altogether). Nitrate is systematically overestimated by models. The CHIMERE model used in this study shows normalized errors between 50 and 80% for inorganic ions and 40–90% for PM₁₀ (particles smaller than 10 µm), in comparison to summer 2000 data. Systematic comparison of other aerosol components such as soot and organic carbon has not yet been performed in Europe. The evaluation of the space-time variability of the aerosol concentration simulated by 3-D aerosol CTMs is therefore fairly incomplete and further efforts of model evaluation have to be made.

[4] Aerosol lidar measurements represent another type of available data in a great number of sites [Bösenberg *et al.*, 2003]. Today, these data are not used for the validation of aerosol chemistry transport models near urban areas, mainly because the retrieval of the aerosol concentration from the lidar signal is still difficult, since there is no one-to-one correspondence between the lidar backscatter signal and the aerosol concentration, because backscattering properties of the aerosol mixture depends on its composition and on relative humidity [Hänel, 1976]. However, it is possible to link the chemical composition of the aerosol to its optical properties through the refractive index which is known for the major aerosol components [Chazette and Lioussse, 2000]. Some studies have been carried out for characterizing urban aerosols using lidar observations over the Tessaloniki area [e.g., Balis *et al.*, 1999]. Also, lidar measurements have been used for the evaluation of desert dust aerosol transport forecast models [Guelle *et al.*, 2000; Ansmann *et al.*, 2003], but lidar measurements have never been used for the validation of aerosol pollution models. Elastic and inelastic backscatter lidar profiles contain valuable information on the vertical distribution of aerosol layers. When these lidar profiles are taken at the same site over a long time period (several days or months), they provide the basis for a statistical validation of the model, which allows a better understanding of the transport and mixing processes over a variety of meteorological situations [Bösenberg *et al.*, 2003].

[5] Sun photometers also bear a complementary potential for aerosol chemistry transport model validation. Under clear-sky conditions, these instruments measure the integrated optical properties of the aerosols present in the atmospheric column (optical thickness, scattering albedo and complex refractive index). Sun photometer measurements are now taken routinely in the Aerosol Robotic Network (AERONET) (available at <http://aeronet.gsfc.nasa.gov>) [Holben *et al.*, 1998]; therefore numerous measurements are available in several sites over the globe. Sun photometer measurements are very important constraints for the lidar inversion procedure as shown during INDOEX (Indian Ocean Experiment) by Pelon *et al.* [2002] or Chazette [2003]. They are also important to validate spaceborne observations [e.g., Moulin *et al.*, 1997]. Nevertheless, so far these measurements have mostly been used for the validation of global mineral aerosol transport models [e.g., Guelle *et al.*, 2000].

[6] In this article, we use the quasi-continuous measurements taken at the “Site Instrumental de Recherche par Télédétection Active” (SIRTA) [Haeffelin *et al.*, 2003] in order to assess the ability of the aerosol chemistry transport model CHIMERE [Bessagnet *et al.*, 2004; Schmidt *et al.*, 2001] to simulate the space-time variability of the aerosol

concentrations in a suburban environment. This paper is also designed to propose a new model validation methodology using elastic lidar measurements by directly simulating the lidar signal from the model outputs and comparing the resulting profiles to the observed actual lidar signals. The optical properties of the model aerosols are compared, in a statistical manner, to measurements obtained with a Sun photometer of the AERONET network also located at the SIRTA site. All these comparisons are made over several tens of days spread over a full year. Differences between summertime and wintertime results are discussed. In section 2, the chemistry transport model CHIMERE and its aerosol module are briefly described. In section 3 the available observations are presented. Section 4 describes the method used for the comparison of observed and modeled data, and finally the results of the comparison with Sun photometer and lidar are presented and discussed in sections 5 and 6. Section 7 contains our conclusions.

2. Model Description

2.1. General Model Configuration

[7] CHIMERE is a 3-D chemistry transport model that simulates gas-phase chemistry [Schmidt *et al.*, 2001; Vautard *et al.*, 2001], aerosol formation, transport, and deposition [Bessagnet *et al.*, 2004] at European and urban scales. It has been designed with the aim of performing both episodic and long-term simulations at various spatial scales ranging from local to regional scale, on a personal computer or a workstation. The latest versions of the model and their documentation are available for download on the Web site <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>. The general performances of the model for the simulation of ozone and aerosols are given by Schmidt *et al.* [2001], Vautard *et al.* [2001], and Bessagnet *et al.* [2004] and also in a more recent application over Bangkok (B. Zhang *et al.*, Comparison of the UAM-V/SAIMM and CHIMERE/ECMWF photochemical modeling system performance in a tropical urban area, submitted to *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2004). The model has also been used for other applications such as sensitivity to emissions [Derognat *et al.*, 2003; Menut, 2003; Schmidt and Martin, 2003; Sillman *et al.*, 2003] or ozone data assimilation [Blond *et al.*, 2003; Blond and Vautard, 2004].

[8] In the present application, the model is run at meso-scale in a domain covering the Paris greater metropolitan area (Figure 1). The model domain is described by Vautard *et al.* [2001, 2003]. It is 150 km wide with a 6-km grid size resolution. Compared to previous studies, vertical resolution of the small-scale model version is increased to 20 sigma-pressure levels extending up to 500 hPa that covers the boundary layer and the lower part of the free troposphere.

[9] Boundary conditions are provided by a prior regional, large-scale simulation using a model configuration similar to that used by Bessagnet *et al.* [2004]. In this case the model domain covers Western Europe with a 0.5° resolution. The vertical resolution of this large-scale configuration is also coarse, with eight vertical levels also extending from ground to 500 hPa. As in the Vautard *et al.* [2003] work we use a one-way nesting procedure. Boundary conditions of regional simulations are taken from climatologies of the MOZART global chemistry transport model [Horowitz *et*

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

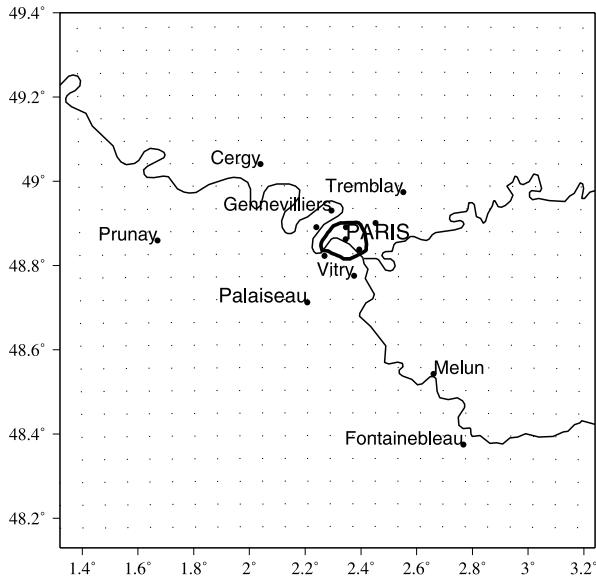


Figure 1. The model horizontal grid (dots) and domain. A few sites where air quality is monitored by the AIRPARIF network are indicated on the figure, as well as the site where lidar observations are made (Palaiseau).

al., 2003]. For aerosol species, zero concentrations are assumed at outer boundaries.

[10] The model simulates the concentration of 44 gaseous species and 6 aerosol chemical compounds. The gas-phase chemistry scheme [Lattuati, 1997] has been extended to include sulfur aqueous chemistry, secondary organic chemistry and heterogeneous chemistry of HONO [Aumont *et al.*, 2003] and nitrate [Jacob, 2000].

2.2. Aerosol Module

[11] The population of aerosol particles is represented using a sectional formulation, assuming discrete aerosol size sections and considering the particles of a given section as homogeneous in composition (internally mixed). Like in the work of Bessagnet *et al.* [2004], we use six diameter bins ranging between 10 nm and 40 μm , with a geometric increase of bin bounds. The aerosol module accounts for both inorganic and organic species, of primary or secondary origin, such as, primary particulate matter (PPM), sulfates, nitrates, ammonium, secondary organic species (SOA) and water. PPM is composed of primary anthropogenic species such as elemental and organic carbon and crustal materials. In the model, ammonia, nitrate, and sulfate are considered in aqueous, gaseous, and particulate phases.

[12] Sulfate is produced from gaseous and aqueous oxidation of SO_2 [Berge, 1993; Hoffman and Calvert, 1985; Lee and Schwartz, 1983]. Nitric acid is produced in the gas phase by NO_x oxidation, but also by heterogeneous reaction of N_2O_5 on the aerosol surface [Jacob, 2000]. Issued directly from primary emissions, ammonia is converted into aerosol phase (mainly ammonium-nitrate and ammonium-sulfate) by neutralization with nitric and sulfuric acids. Secondary organic aerosols are formed by condensation of biogenic and anthropogenic hydrocarbon oxidation products, they are partitioned between the aerosol and gas

phase through a temperature-dependent partition coefficient [Pankow, 1994]. A lookup table method, set up from the ISORROPIA equilibrium model [Nenes *et al.*, 1998, 1999], is used to calculate concentrations at equilibrium for inorganic aerosols composed of sulfate, nitrate, ammonium, and water. Dynamical processes influencing aerosol population are also described. New particles are formed by nucleation of H_2SO_4 [Kulmala *et al.*, 1998]. Particles' growth due to the coagulation and condensation of semivolatile species is also taken into account. The coagulation process applied for multicomponent system is calculated as in the work of Gelbard and Seinfeld [1980]. Aerosols can be removed by dry deposition [Seinfeld and Pandis, 1998] and wet removal [Guelle *et al.*, 1998; Tsyro, 2002]. Particles can be scavenged either by coagulation with cloud droplets or by precipitating drops. Moreover, particles act efficiently as cloud condensation nuclei to form new droplets.

2.3. Meteorological Forcing

[13] CHIMERE requires several meteorological variables as input. These are wind, temperature, mixing ratio for water vapor and liquid water in clouds, 2 m temperature, surface heat and moisture fluxes and precipitation. In previous CHIMERE applications, meteorological fields from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts were used. Owing to the relatively high resolution required for the present application, we use a mesoscale meteorological model, MM5 [Dudhia, 1993], in order to force the CHIMERE simulations. Meteorological mesoscale simulations are performed with a two-way nesting procedure with two domains of respective resolutions 15 km and 5 km. The smallest meteorological domain encompasses the CHIMERE domain. In order for the synoptic flow to stay close to meteorological analyses, the 15-km resolution meteorological simulation uses nudging for all variables with a coefficient of 10^{-4} s^{-1} . Regional CHIMERE simulations are forced by regional simulations using MM5 with a 36-km resolution.

2.4. Emissions

[14] For the large-scale simulations, the anthropogenic emissions for NO_x , CO , SO_2 , NMVOC and NH_3 gas-phase species for 10 anthropogenic activity sectors (as defined by the SNAP categories) are provided by EMEP (available at <http://www.emep.int>) with spatial resolution of 50 km. Emissions of primary particulate matter PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ are taken from the TNO (Netherlands Organization for Applied Scientific Research) European inventory (available at <http://www.air.sk/tno/cepmip/>).

[15] For the local-scale simulations around Paris, the gas-phase emission inventory built by the AIRPARIF air quality-monitoring network is used. This emission inventory, valid in principle for year 1998, is described and evaluated by Vautard *et al.* [2003]. However, no inventory of particulate matter emission was available at the time of the study. In order to have physically meaningful PM emissions, we use the regional-scale PM to NO_x annual emission ratios, for each first-level activity sector available in the TNO emissions in the neighborhood of Paris, and apply the same ratios for the small-scale distribution of PM emissions in the Ile-de-France area. PM emissions are therefore spatially distributed exactly as NO_x for each first-level SNAP activity

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

sector, while PM emission totals are coherent with the EMEP inventory. The use of PM/NO_x ratios instead of ratios to another gaseous species is motivated by the assumption that most of the urban aerosol emissions are of small size and come from combustion and more particularly from the road traffic sector.

2.5. Model Simulations

[16] The model is run in time slices of five consecutive days with full restarts, so that the concentrations are continuous in time. Both regional and small-scale versions are run in this way. This whole set of simulations starts on 28 September 2002 and ends on 2 October 2003. It is initialized with a first spin-up run of 3 days. A small period of time, from 1 January to 9 February 2003 is not simulated because of missing NCEP analyses in our database.

3. Experimental Setup

[17] Measurements used in this comparison have been performed quasi continuously in Palaiseau, in the southwestern suburb of Paris (2.208°E, 48.713°N), France, by two different instruments, an elastic backscatter lidar and a Sun photometer, at the French observatory SIRTA [Haefelin et al., 2003] initiated by Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL). Routine measurements at SIRTA offer an exceptional framework to compare model simulations and observations over long time periods.

3.1. Elastic Backscatter Lidar

[18] The elastic backscatter lidar provides routine measurements at 532 nm since year 2000, in the frame of the European lidar network EARLINET [Bösenberg et al., 2003]. The lidar system is based on Nd-YAG pulsed laser emitting at 1064 nm. The emission frequency is doubled (532 nm) and linearly polarized. Backscattered photons are collected through a large narrow-field-of-view (NFOV) telescope that ranges from ground to 15 km and smaller wide-field-of-view (WFOV) telescope that ranges from ground to 6 km. Vertical raw resolution is of 15 m. The laser pulse repetition frequency is 20 Hz and the temporal sampling is made every 10 s, with power of 100 mJ pulse⁻¹. It is important to notice that the lidar signal must be corrected from the overlap factor below about 800 m caused by the incomplete overlap between the telescope and the laser beam [e.g., Sicard et al., 2002; Chazette, 2003]. This factor can be estimated from the lidar system characteristics given in Table 1.

[19] Each raw lidar vertical profile is normalized to the molecular signal at an aerosol-free level following the method proposed by Fernald et al. [1972]. The altitude of normalization varies with time, but it is registered for each profile to allow comparisons with the simulations (section 6).

3.2. Sun Photometer

[20] Another independent data set comes from a CIMEL 318-CE Sun photometer that has operated at SIRTA since July 2002, as part of AERONET network. The Sun photometer instrument performs measurements of the optical thickness at several wavelengths in the visible spectrum. Data are corrected from cloud contamination. For this study, we derive the optical thickness data at 532 nm from

Table 1. Lidar Characteristics Relative to Overlap Factor Correction^a

System Parameters	Values
Field of view	2 mrad
Laser beam divergence	0.6 mrad
Radius of the emitter beam	3 mm
Diameter of the primary mirror	208 mm
Diameter of the secondary mirror	57 mm
Distance between emitted laser beam and telescope optical axis	60 cm

^aLidar characteristics relative to overlap factor correction for the wide-field-of-view telescope are given.

the 440 and 670 nm channels using the Angström relation [Angström, 1964]:

$$\delta_{532} = \delta_{670} \left(\frac{532}{670} \right)^{-\alpha}, \quad (1)$$

where α is the Angström exponent defined as equation (2)

$$\alpha = \ln \left(\frac{\delta_{440}}{\delta_{670}} \right) / \ln \left(\frac{670}{440} \right). \quad (2)$$

Direct measurement of the aerosol optical thickness gives a maximal absolute uncertainty of 0.02, independent of aerosol load [e.g., Holben et al., 1998]. The relative uncertainty on α is a function of the optical thickness. As proposed by [Hamonou et al., 1999], the relative error on δ_{532} can be expressed as

$$\frac{\Delta\delta_{532}}{\delta_{532}} = \left(1 + \frac{\ln \left(\frac{532}{440} \right)}{\ln \left(\frac{670}{440} \right)} \right) \frac{\Delta\delta_{440}}{\delta_{440}} + \left(\frac{\ln \left(\frac{532}{670} \right)}{\ln \left(\frac{670}{440} \right)} \right) \frac{\Delta\delta_{670}}{\delta_{670}}. \quad (3)$$

In our study the value of $\frac{\Delta\delta_{532}}{\delta_{532}}$ does not exceed 8% in an aerosol layer of $\delta_{440} > 0.3$.

[21] The Angström exponent depends mostly on the aerosol size distribution: Small values correspond to large particles such as sea salt or mineral particles, whereas values between 1 and 2 are found in polluted air masses containing submicron-sized particles such as sulfates, nitrates and carbonaceous aerosol [Lioussse et al., 1995]. As suggested by Dubovik et al. [2001], we considered aerosol optical thickness data only when Angström exponent is higher than 0.6. This filtering procedure has the advantage of eliminating all cloud-contaminated data in a conservative manner.

[22] The Sun photometer measurements also allows to determine the aerosol optical properties such as the integrated single-scattering albedo (SSA) at 532 nm, deduced from the channels at 440 and 670 nm using the Dubovik algorithm [Dubovik and King, 2000; Dubovik et al., 2000], and the real (n) and imaginary (k) parts of the refractive index at 673 nm. The analysis showed [Dubovik et al., 2001] that an accurate SSA (within accuracy of 0.03) and refractive index retrievals (errors about 30% for k and 0.04 for n) can be provided only for high aerosol loading ($\delta_{440} > 0.3$). Therefore, in this study only the measurements corresponding to a high aerosol loading are considered.

4. Comparison Methodology

[23] In order to compare aerosol lidar data with model outputs, we use an original approach: The aerosol lidar

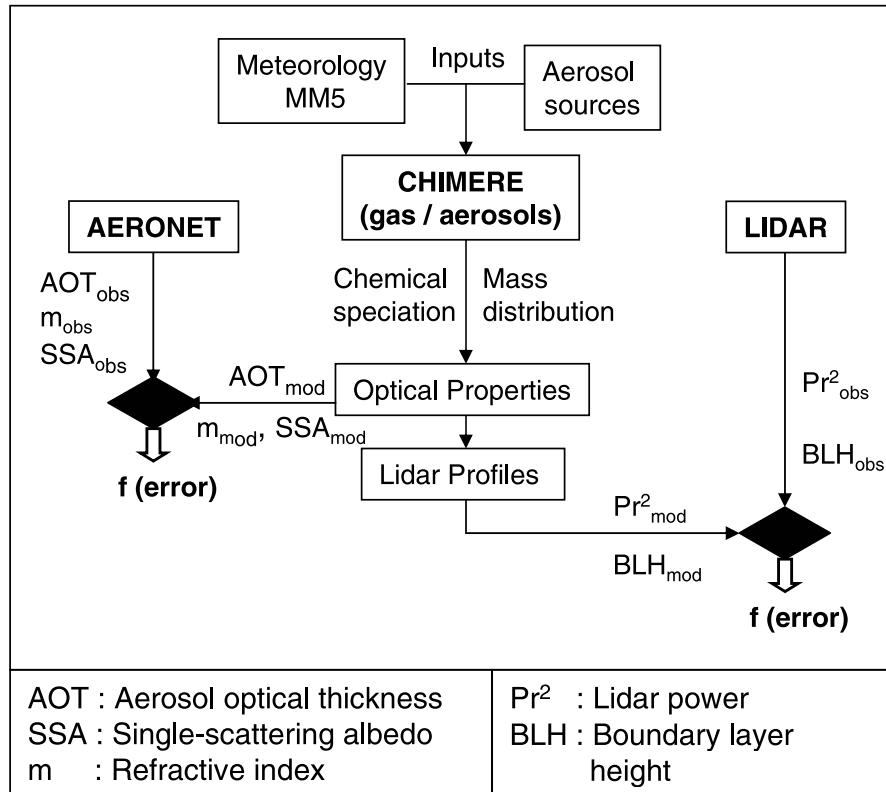


Figure 2. Diagram describing the method of the comparison of the model results with lidar and photometer data.

signal is directly simulated from the model aerosol vertical profiles. More precisely, the lidar equation [Measures, 1984] is solved using the optical properties and the number or the mass concentration of particles in each size section and altitude layer of the model. This approach has the advantage of minimizing the number of assumptions as the simulation of the aerosol lidar signal does not require adding new hypothesis to the ones already used in the model parameterizations. In this section we describe the method used to compute both the aerosol optical properties and the aerosol lidar signal from the model outputs (Figure 2).

4.1. Aerosol Optical Properties

[24] The aerosol and molecular optical properties such as extinction, backscattering coefficients, and backscatter phase function for each size section of the model are computed following the Rayleigh [Ulaby *et al.*, 1943] and Mie [1908] theories of scattering and absorption of electromagnetic radiation by homogeneous spheres. The calculation was done using the calculated model refractive index ($m = n - ik$) associated to the composition of the aerosol in each size bin. In our study we used the refractive index for wet particles in order to take into account the effect of water vapor on hydrophilic aerosols. It was computed from the dry one using the Hänels [1976] relation:

$$m_{\text{wet}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + (m - m_{\text{H}_2\text{O}})(r/r_{\text{wet}})^3 \quad (4)$$

$$r_{\text{wet}} = r(1 - \text{RH})^{-e} \quad (5)$$

where r and r_{wet} are the radius of dry and wet particles, respectively; m and m_{wet} are the corresponding refractive indexes; and RH is the relative humidity. The coefficient e depends on the type of aerosol and is equal to 0.285 for sulfate aerosol and has been established to be equal to 0.25 for particulate organic matter over Tessaloniki by Chazette and Lioussse [2000].

[25] This previous value is very close to the sulfate one, and as the Paris aerosol is a mixture of water soluble and carbonaceous compounds, the value $e = 0.285$ is kept hereafter. In any case, the sensitivity test shows that using the value $e = 0.25$ the results will be changed by less than 1%. The dry refractive index used for different aerosol species are given in Table 2 [Mallet, 2003].

4.2. Simulation of Lidar Profile

4.2.1. Lidar Equation

[26] The lidar elastic backscattered signal is defined by the classical lidar equation [e.g., Collis and Russell, 1976]:

$$P(z) \cdot z^2 = C_L \cdot F(z) \cdot (\beta_m(z) + \beta_a(z)) \cdot \exp \left(-2 \cdot \int_0^z (\alpha_m(z) + \alpha_a(z)) dz \right) \quad (6)$$

where C_L is the constant geometric factor depending on the technical characteristics of the emitting and receiving optics (instrumental constant and transmitted energy) and $F(z)$ is the overlap factor that is a function of the emitting and

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

Table 2. Refractive Index for Different Aerosol Components at 0% of Relative Humidity at Wavelength of 550 nm^a

Aerosols	Real Part n	Imaginary Part k
Primary particulate matter	1.75	0.44
Secondary organic aerosol	1.55	0.05
Water soluble (sulfate, nitrate, ammonium)	1.53	6×10^{-3}
Mineral dust ^b	1.53	5.5×10^{-3}
Sea salt ^b	1.56	6×10^{-3}
Water	1.33	0

^aSource is Mallet [2003].^bThe mineral dust issued from soil erosion and resuspension and the sea salt are not considered in the model, but they are used in a sensitivity study.

receiving geometry. $F(z)$ is here calculated for a biaxial lidar system with the characteristics given in Table 1 [Lefrère, 1982]; $\beta_m(z)$ and $\beta_a(z)$ are respectively the volume backscattering coefficients for the atmospheric molecules and particles ($m^{-1} \text{ sr}^{-1}$) respectively, while $\alpha_m(z)$ and $\alpha_a(z)$ are the corresponding extinction coefficients (m^{-1}) at altitude z .

[27] The lidar equation is linked to the model outputs by extinction and backscattering coefficients which depend on several parameters, such as the mass distribution of particles n_M ($\text{g cm}^{-3} \text{ m}^{-1}$) and their refractive index m related to their composition in each size bin [e.g., Seinfeld and Pandis, 1998]:

$$\alpha_a = \int_0^{R_{\max}} \frac{\sigma_{\text{ext}}(m, r)}{\pi \cdot \rho \cdot r^3} \cdot n_M(r) \cdot dr \quad (7)$$

$$\beta_a = \int_0^{R_{\max}} k_a(r) \cdot \frac{\sigma_{\text{sca}}(m, r)}{\pi \cdot \rho \cdot r^3} \cdot n_M(r) \cdot dr \quad (8)$$

where ρ is the particle density (g cm^{-3}), σ_{ext} and σ_{sca} are the extinction and the scattering cross sections (m^2) of particles, and k_a is the aerosol backscatter phase function (sr^{-1}). The simulated molecular lidar profile is deduced from vertical profiles of temperature and pressure (Trappes radiosounding) using the method described by Collis and Russell [1976].

4.2.2. Normalization of the Simulated Lidar Signal

[28] To compare the simulated lidar profiles with the observed ones, we compute the normalized backscattered power, corrected from the altitude and the geometric overlap:

$$P(z)z_{\text{norm}}^2 = \frac{P(z)z^2}{P(z_{\text{ref}})z_{\text{ref}}^2} = \frac{F(z) \cdot \beta(z)}{\beta_{\text{ref}}(z_{\text{ref}})} \cdot \exp(-2(\delta(z) - \delta_{\text{ref}}(z_{\text{ref}}))) \quad (9)$$

where $\delta(z)$ is the integrated optical thickness due to extinction of lidar signal by the atmospheric molecules and particles. The normalization altitude z_{ref} is taken at the beginning of an aerosol-free area of the atmosphere, where $F(z_{\text{ref}}) = 1$, independently, for each lidar profile ($z_{\text{ref}} > 3 \text{ km}$).

5. Model Validation With the Sun Photometer

5.1. Comparison With AERONET Data

[29] We now compare model outputs with all available cloud-free data from the Aerosol Robotic Network Sun

photometer. The optical properties used for these comparisons are the refractive index, the aerosol optical thickness (AOT) and the single-scattering albedo (SSA). The months during which data were available are indicated in Table 3. Unfortunately, almost no data were available during the fall/winter period because of almost permanent cloudiness. On the model side, optical properties are calculated as averages over the model column, from the ground to 500 hPa. Both observed and simulated monthly mean values are shown together with their respective uncertainty. The error bars correspond to the standard deviation of the monthly mean values, $\pm 2\sigma/\sqrt{N}$, where σ is the standard deviation of the signal and N is the number of available days. For the observations the instrumental error has also been added.

5.1.1. Refractive Index

[30] The refractive index is an instructive indicator of the model behavior because it strongly depends on the aerosol chemical composition and its internal structure. Figure 3 shows the integrated monthly mean refractive index, separated into its real and imaginary parts, at 532 nm for the modeled values and 673 nm for the observed ones. Since the refractive index of the continental aerosol is rather constant in the visible spectrum [Volz, 1973], we can directly compare those values. The observed real part values range from 1.44 to 1.52, while the imaginary part values lie between 0.03 and 0.1. For the real component, the model lies within observed error bars showing a rather good agreement with observations, especially in March and April. For the imaginary component, the differences between simulated and observed values are larger: The model tends to overestimate in winter and spring and to underestimate during summer.

[31] The disagreement between the photometer and the model is probably related to the errors in the aerosol composition. The large uncertainties in the formation of secondary organic aerosols during summer and the lack of mineral dust emission from soil erosion or resuspension are probably the key factors in these discrepancies. Moreover, according to equations (4) and (5), these parameters are also sensitive to relative humidity. A rapid inspection of MM5 humidity profiles as compared with radiosounding reveals an overestimation of the relative humidity by the MM5 model in summer (from 3 to almost 10%) that may be

Table 3. Sun Photometer Measurements in Palaiseau, France, From October 2002 to September 2003

Month	Number of Available Photometer Data				
	Number of Days	Re(m), Im(m) ^a	SSA	Number of Days	AOT
October 2002	-	-	-	17	47
November 2002	-	-	-	-	-
December 2002	-	-	-	4	17
January 2003	-	-	-	-	-
February 2003	5	10	10	16	245
March 2003	12	29	29	22	585
April 2003	5	17	17	26	432
May 2003	6	22	17	21	254
June 2003	12	21	20	28	355
July 2003	4	10	7	27	339
August 2003	16	43	42	30	673
September 2003	4	10	10	25	612

^aRe(m) is real part of the refractive index; Im(m) is imaginary part of the refractive index.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

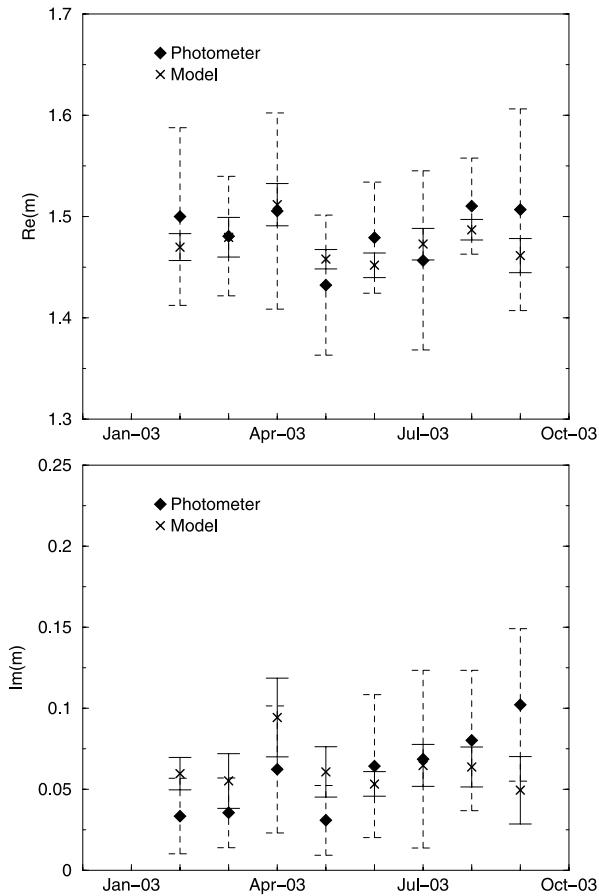


Figure 3. Integrated monthly mean refractive index, (top) real and (bottom) imaginary parts, deduced from Sun photometer measurements at 673 nm and CHIMERE simulations at 532 nm close to Paris (Palaiseau, France) between January and September 2003.

responsible for the underestimation of the refractive index values.

5.1.2. Aerosol Optical Thickness (AOT)

[32] Figure 4 shows the monthly mean values of the aerosol optical thickness observed as well as those simulated by CHIMERE. The observed AOT varies from 0.18 in December and February to 0.34 in August. It is obvious that the model underestimates the observed AOT values in spring and summer (from 20% in March to more than 50% in August), while from October to February the sign of the bias is not clear. The highest values of the optical thickness, greater than 0.5, are observed during stable atmospheric situations favorable to pollution episodes, as for the case of 26 March 2003, discussed in the following, but also during the great pollution episode associated to the heat wave that occurred in Western Europe during the first two weeks of August 2003.

[33] The differences observed between the photometer and the model data result from the uncertainties in the aerosol composition as seen on the refractive index values, but also from the underestimation of the aerosol mass concentrations. The summer bias is most likely related to

an underestimation of secondary organic species by the CHIMERE model. There are large uncertainties in precursor emissions and above all in the chemical processes leading to SOA formation. As previously mentioned the wind resuspended and natural eroded dust particles, which are not taken into account in the model, could significantly contribute to the lack of the aerosol load in spring and summer time periods. This mass underestimation will be confirmed in the next section by the comparison with lidar measurements. We have to notice that the Sun photometer considers the AOT due to the whole atmosphere column, while the model only takes into account the first 5 km, which could also lead to model underestimation, especially in the presence of high-altitude suspended desert aerosols.

5.1.3. Single-Scattering Albedo (SSA)

[34] Another valuable optical indicator of the model behavior is the single-scattering albedo. Figure 5 shows that the model tends to underestimate the observed SSA over the study period, except in September. The observed mean values vary from 0.69 to 0.84, while the simulated ones range from 0.68 to 0.75 with less monthly variability. The bias is particularly important in February, March, and May, months during which the model also indicates an important overestimation of the imaginary part of the refractive index. This suggests that the simulated aerosols are more absorbent than the observed ones especially during winter and spring months.

[35] The comparison with AERONET data shows that aerosol optical parameters are rather correctly reproduced, on average, by CHIMERE for the considered period. We conclude that the model optical parameters can be used to compute backscattering profiles for the comparison with the lidar measurements.

5.2. Sensitivity Study of the AOT

[36] In this section we try to identify possible model deficiencies by performing sensitivity tests. First of all, size sections are not equally contributing to the total AOT. Table 4 shows that, for each month, more than 89% of

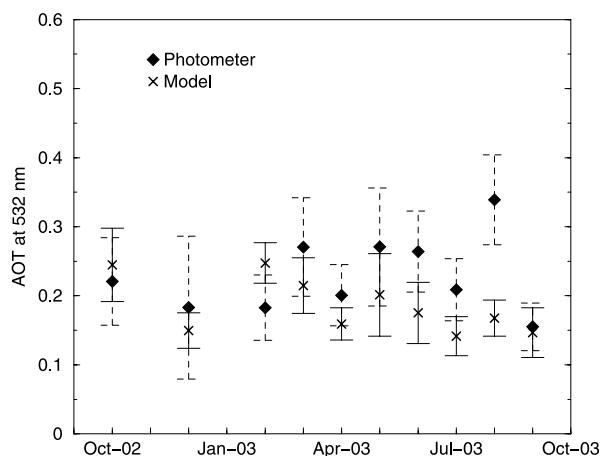


Figure 4. Monthly mean aerosol optical thickness at 532 nm, issued from Sun photometer measurements and CHIMERE simulations at Palaiseau, France, between October 2002 and September 2003.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

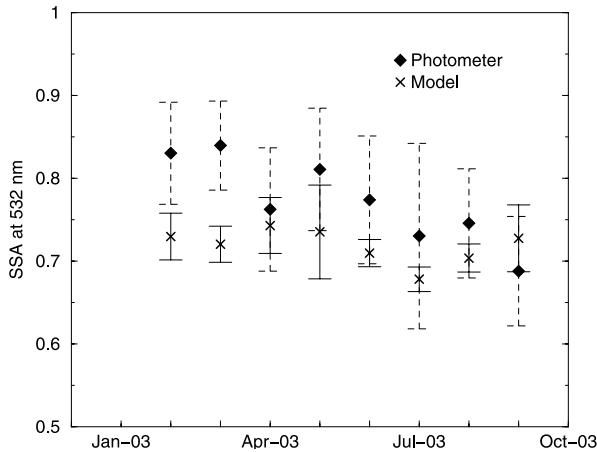


Figure 5. Monthly mean single-scattering albedo at 532 nm, issued from Sun photometer measurements and CHIMERE simulations at Palaiseau, France, between January and September 2003.

the integrated optical thickness is due to the accumulation mode (model sections 3 and 4) corresponding to aerosol radius from 0.08 to 1.25 μm . The nucleation and the coarse modes have a smaller effect, less than 4% and 7%, respectively. These results are in good agreement to those found during the ESQUIF campaign over Paris (P. Chazette et al., Optical properties of urban aerosol from airborne and ground in situ measurements performed over Paris area, the ESQUIF program, submitted to *Journal of Geophysical Research*, 2004). A possible bias in the aerosol mass must therefore be sought in this mode.

[37] Second, Bessagnet et al. [2004] demonstrated the ability of the model to simulate nitrate, sulfate, and ammonium aerosol compounds, although they only used ground-level observations for the comparisons. A good candidate aerosol class for the AOT bias is the SOA class, because it is mainly located in the accumulation mode and because a comparison of simulations and observations for this class has not yet been possible. By trial and error, we found that multiplying by three the mass of the model

SOA compound provides a fairly good match between simulated and observed lidar signals especially during spring and summer months (see section 6). In the case of AOTs, the monthly mean predictions rise on average from 7% in winter to 28% in summer, and the normalized biases decrease from 4% in December to more than 20% in June (Table 5). However, the increase of the SOA during autumn and winter (except in December) contributes to the overestimation of photometer-derived AOT values, and the results are not improved. The increase in the SOA mass undeniably allows a better agreement between the observed and simulated AOT values in spring and summer period, but underestimation still remains (close to 15% in July and 36% in August).

[38] Furthermore, missing sources such as mineral compounds or sea salt can also contribute to the underestimation of the model aerosol mass. Putaud et al. [2003] propose an average composition of aerosol based on ground measurements in Europe: In “near city” sites the mineral dust accounts for 7% and 22% in fine (particles smaller than 2.5 μm) and coarse fraction (particles greater than 2.5 μm), respectively, while the sea salt contributes for 3% and 9%, respectively. Adding these contributions to the simulated aerosol total mass would improve the results compared to the reference simulation, except in October and February: The monthly mean values increase from 6% to 10%, and the normalized biases decrease from 4% to 11%.

6. Comparisons With Lidar Vertical Profiles

6.1. Case of 26 March 2003

[39] In order to compare the model with the aerosol lidar data, a case study is first carried out. The pollution episode of 26 March 2003 is chosen to illustrate our comparison. The episode is characterized by stable windless anticyclonic conditions over France, favoring the formation of aerosol pollution. Figure 6 shows a map of mean PM_{10} concentrations simulated by CHIMERE over the Paris area between 1100 and 1600 UTC, together with the AIR-PARIF ground stations corresponding measurements (indicated by the little square boxes on the map). The formation of a PM_{10} plume is observed in the southwest of Paris, with mean concentrations greater than $50 \mu\text{g m}^{-3}$. The comparison with ground stations principally located

Table 4. Contribution of Each Section of the Model to the Mean AOT at 532 nm^a

Month	Percentage of mean AOT at 532 nm (%)					
	Section 1 (0.005–0.02 μm)	Section 2 (0.02–0.08 μm)	Section 3 (0.08–0.3 μm)	Section 4 (0.3–1.25 μm)	Section 5 (1.25–5 μm)	Section 6 (5–20 μm)
October 2002	0.0	3.7	68.3	24.1	3.8	0.1
November 2002	-	-	-	-	-	-
December 2002	0.0	3.0	74.5	21.1	1.4	0.0
January 2003	-	-	-	-	-	-
February 2003	0.0	3.2	77.0	18.3	1.5	0.0
March 2003	0.0	2.2	73.8	22.2	1.8	0.0
April 2003	0.1	3.8	72.0	22.3	1.8	0.0
May 2003	0.0	2.1	66.9	26.8	4.1	0.1
June 2003	0.0	3.4	65.1	26.5	4.9	0.1
July 2003	0.0	3.7	64.3	27.2	4.7	0.1
August 2003	0.1	3.6	59.8	29.6	6.8	0.1
September 2003	0.0	4.0	64.1	27.8	4.1	0.0

^aContributions are given in percent. The limit radius of each section is indicated in parentheses.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

Table 5. Comparison of Observed and Simulated AOTs for the Reference Scenario (1), the Scenario (2) With SOA Increased by 300%, and the Scenario (3) Including Mineral Dust and Sea Salt

AOT, 532 nm	<i>O</i>	Reference 1			Scenario 2			Scenario 3		
		<i>M</i>	Normalized Bias, ^a %	RMS	<i>M</i>	Normalized Bias, ^a %	RMS	<i>M</i>	Normalized Bias ^a %	RMS
October 2002	0.223	0.245	9.9	0.087	0.281	26.0	0.113	0.268	20.2	0.100
November 2002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
December 2002	0.183	0.149	-18.6	0.101	0.156	-14.8	0.095	0.159	-13.1	0.099
January 2003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
February 2003	0.183	0.247	35.0	0.109	0.270	47.5	0.123	0.267	45.9	0.125
March 2003	0.271	0.215	-25.8	0.111	0.255	-5.9	0.101	0.231	-14.8	0.103
April 2003	0.201	0.159	-20.9	0.093	0.185	-8.0	0.087	0.170	-15.4	0.091
May 2003	0.277	0.201	-27.4	0.141	0.242	-12.6	0.126	0.222	-19.9	0.140
June 2003	0.262	0.175	-33.2	0.159	0.229	-12.6	0.190	0.189	-27.9	0.157
July 2003	0.209	0.142	-32.1	0.111	0.177	-15.3	0.125	0.151	-27.8	0.108
August 2003	0.339	0.168	-50.4	0.226	0.217	-36.0	0.205	0.181	-46.6	0.218
September 2003	0.155	0.147	-5.2	0.091	0.182	17.4	0.114	0.157	1.3	0.098

^aBias (%) is computed as follows: normalized bias (%) = $100 \sum_i (M_i - O_i) / \sum_i (O_i)$; the root mean square is defined as RMS = $\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (M_i - O_i)^2}$; where N is the number of samples given in Table 3 for each month, O_i are the observations and M_i are the simulations.

near the city of Paris shows a good agreement between model simulations and ground measurements. However, the site of Prunay, located in the western part of the domain (see Figure 1), was also equipped with a reference instrument for PM₁₀ measurement (PARTISOL). For the

meteorological conditions encountered (temperature from 15°C to 20°C), using the PARTISOL working at 20°C instead of TEOM instrument operating at 50°C, should provide more accurate measurements of PM₁₀ because it avoids the evaporation of semivolatile species. Indeed, the

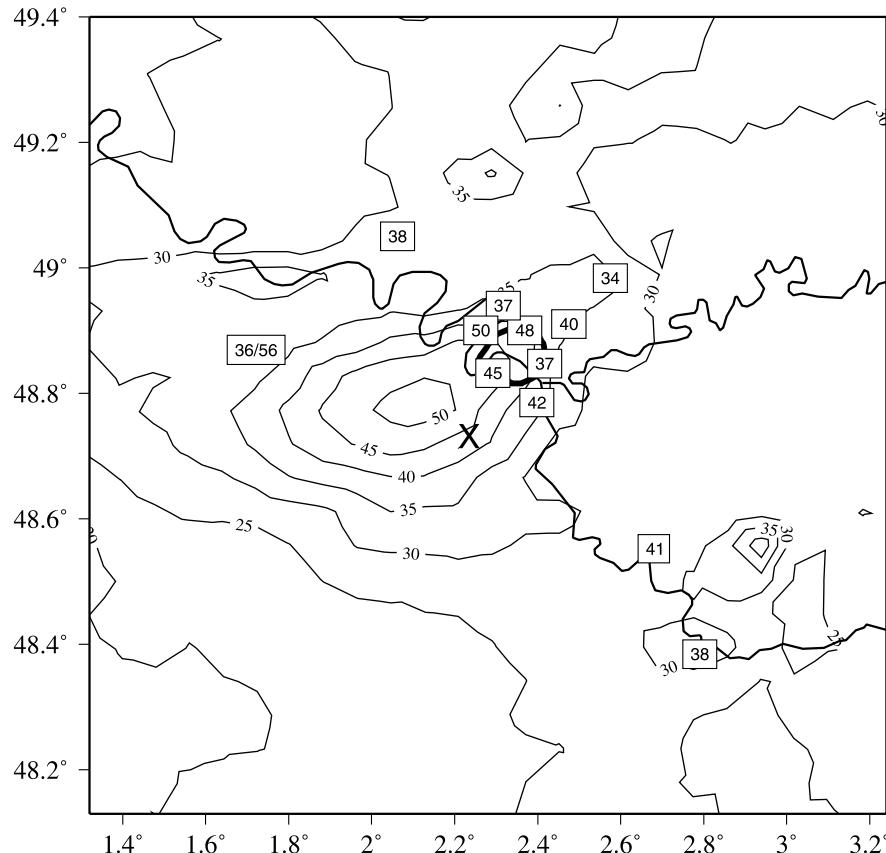


Figure 6. PM₁₀ mean concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) as computed by CHIMERE model and observed by AIRPARIF network (ground stations indicated by square boxes) for a polluted day between 1100 and 1600 UTC. Palaiseau experimental site is indicated by a cross.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

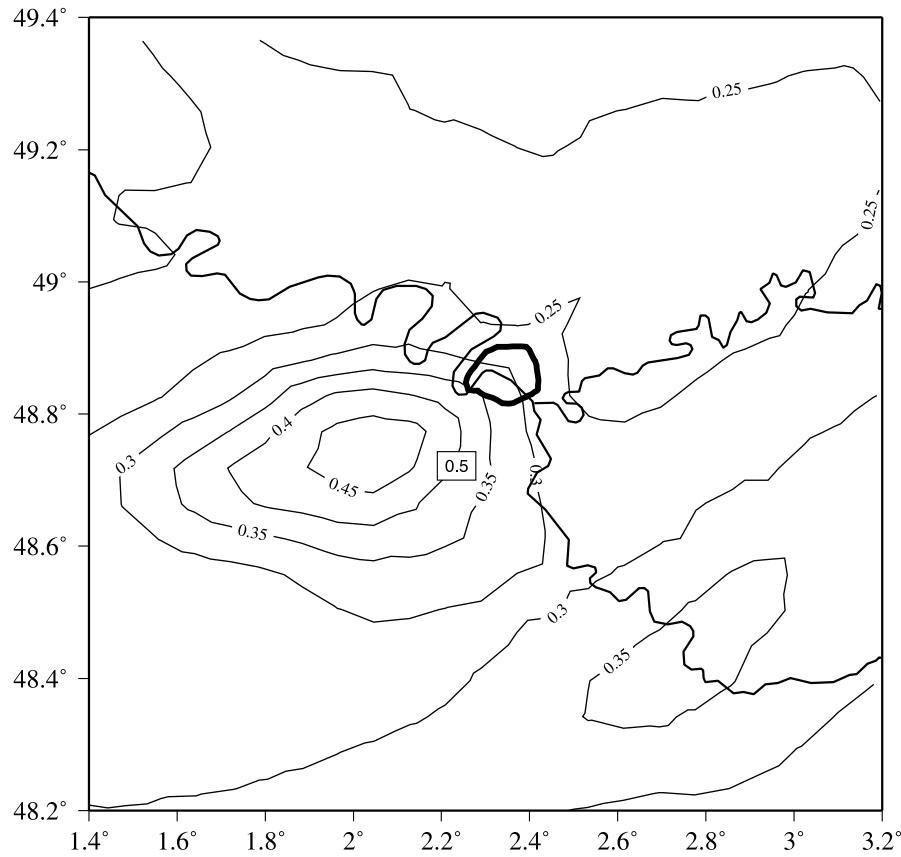


Figure 7. Column integrated aerosol optical thickness computed by CHIMERE model for 26 March 2003 between 1100 and 1600 UTC and observed by Sun photometer located at the site of Palaiseau (square box).

semivolatile material is known to be lost with routinely used devices, like the TEOM monitor used in AIRPARIF stations, and consequently, the PM_{10} concentrations are underestimated by 20% up to 50%, depending on the season and the site [van Loon *et al.*, 2003]. The reference instrument of the Prunay station (about 30 km west of Paris) gives high PM_{10} concentrations (56 instead of $36 \mu\text{g m}^{-3}$) suggesting that the real PM_{10} concentrations are probably underestimated at the others stations. The PM_{10} concentrations retrieved by the model are therefore also probably underestimated.

[40] The aerosol plume is also characterized by its optical signature in the AOT fields (Figure 7). The AOT values simulated by the model reach a maximum of 0.45 inside the plume, because of secondary aerosol formation and particle growth, thus making them more efficient for light extinction. The high AOT values are not located over the center of the city as one could expect, but clearly in the downwind plume. The mean AOT value of 0.5 observed at Palaiseau is comparatively higher than those retrieved by the model.

[41] In order to evaluate the ability of the model to reproduce the daily variation of the aerosols vertical distribution (that depends on the local emissions and atmospheric mixing conditions) we compute the logarithm of the elastic

backscattered lidar range-corrected signal (LRCS) and compare it to the observed one for this particular day. Figure 8 shows a complex vertical structure of the observed atmosphere in the early afternoon by lidar observations. Three different layers can be distinguished: a planetary boundary layer (PBL) that contains the major part of the aerosol load, a residual layer (RL) visible until 1300 UTC, and an aerosol layer located between 2 and 3.5 km particularly well defined in the late morning. The model simulates correctly the vertical structure of the convective boundary layer, but not the thin aerosol layer (between 2 and 2.5 km) and hardly the residual layer. The timing of the development of the boundary layer is fairly well reproduced. The top of the aerosol layer rises from 1 km in the morning to a maximum height of 3 km at 1500 UTC and begins to fall after 1600 UTC.

[42] The hourly mean profiles of the LRCS shown in Figure 9 allow a more accurate comparison between the lidar and the model data. A good agreement between the model and observations is readily seen for the afternoon simulations, even though the model tends to underestimate the aerosol load after 1500 UTC. The morning residual layer also reveals significant underestimations. These underestimations can be due to missing sources in the inventory as well as problems of mixing and advection during

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

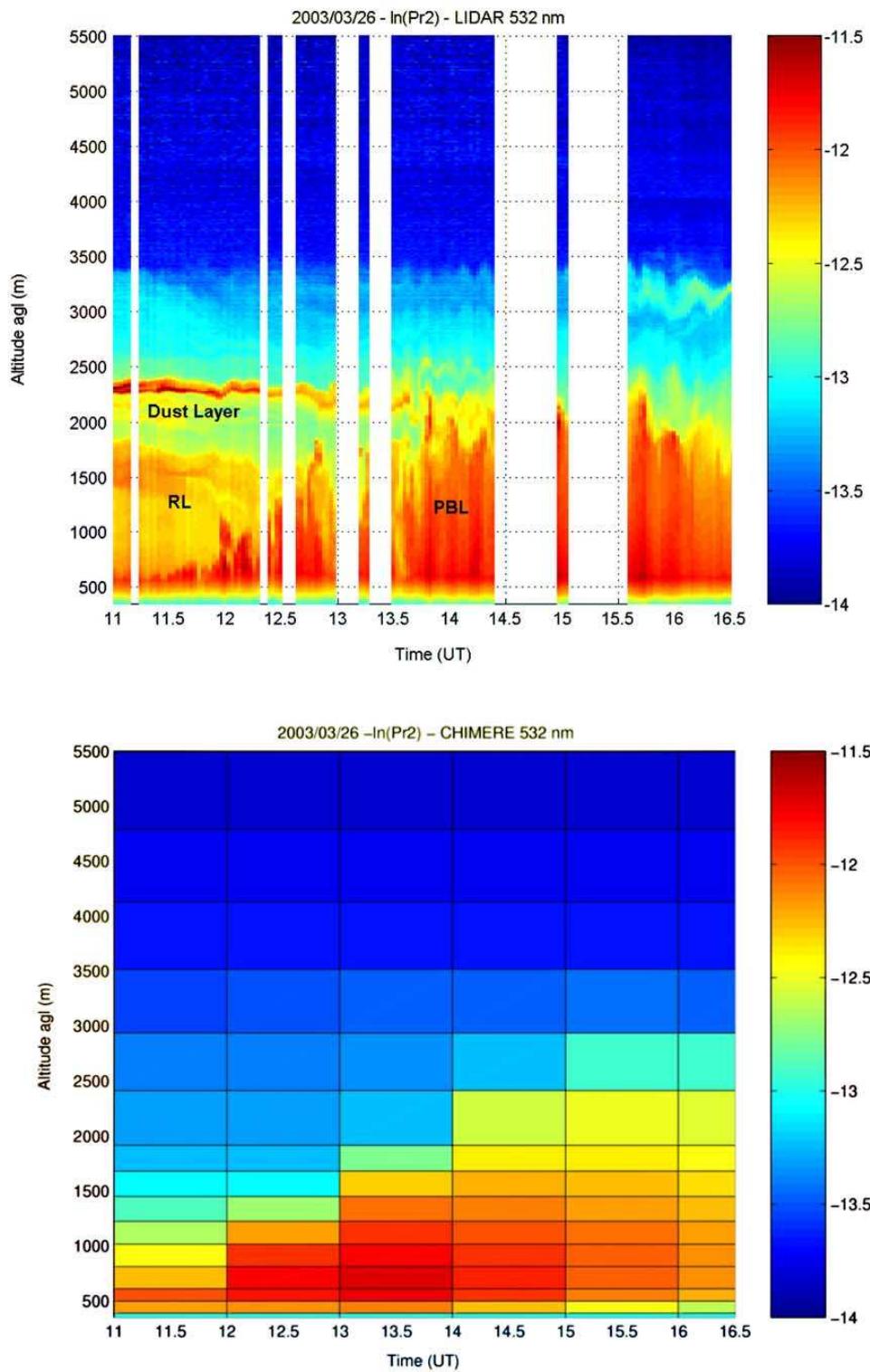


Figure 8

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

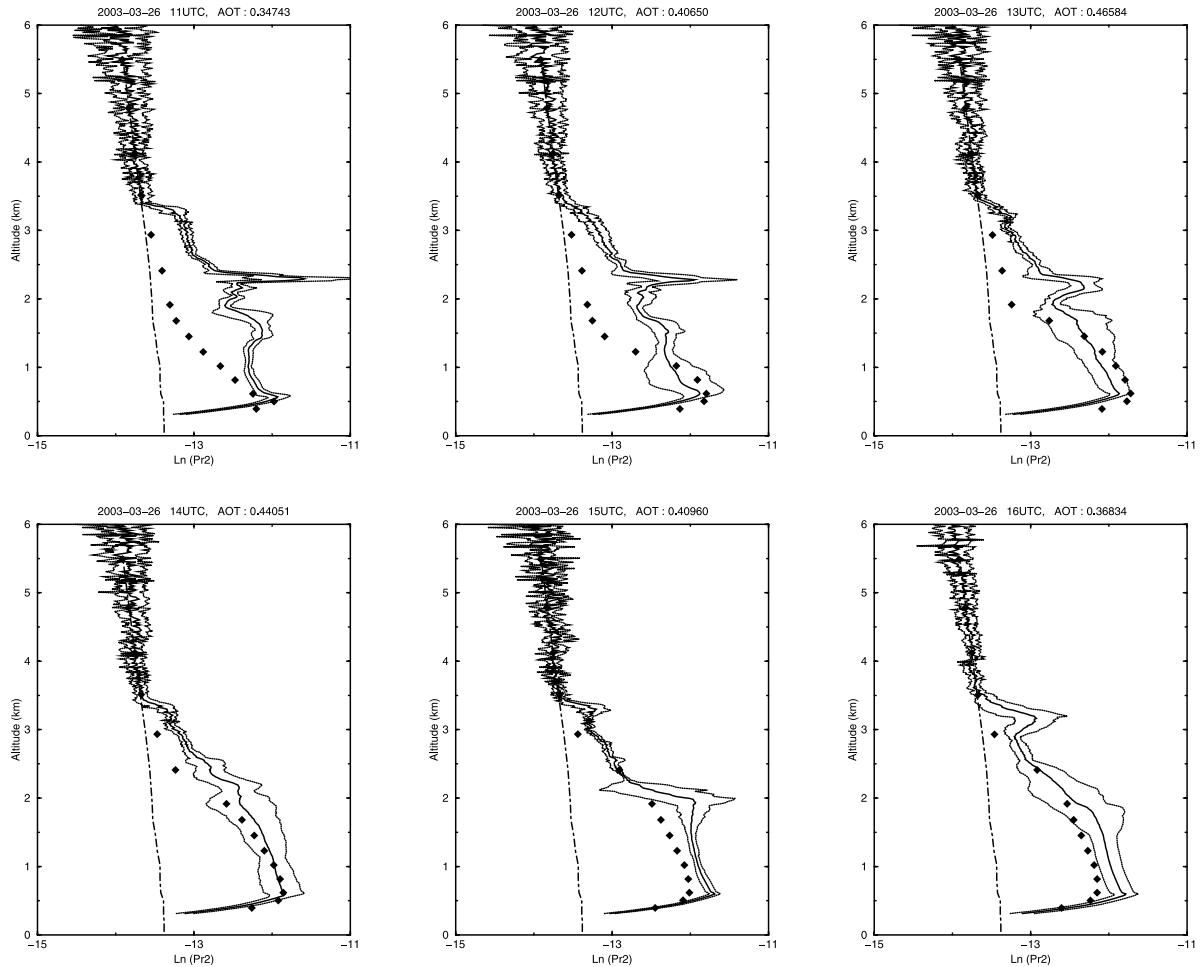


Figure 9. Comparison between the hourly mean backscattering vertical profiles observed by lidar (central solid line) and simulated by CHIMERE (diamonds) at Palaiseau on 26 March 2003 from 0900 to 1600 UTC. The variability of the lidar profile within an hour is also drawn (outer lines). The molecular profile is plotted using a dot-dashed line. Data below 300 m are not plotted because of the visibility restrictions of the lidar near the ground.

nighttime. The thin but concentrated aerosol layer observed between 2 and 2.5 km in the early afternoon is missing in the model simulation. The lidar backscatter profiles display typical signatures of desert mineral dust layers. Furthermore, the lidar linear depolarization ratio is much stronger for aerosol layer observed between 2 and 2.5 km than in the lower aerosol layers, showing that the upper layer is composed of non spherical particles, that is in agreement with a dust origin. The presence of Saharan dust aerosols is consistent with the back trajectories displayed in Figure 10. However, tracking air masses over several days using backtrajectories is difficult, and only a chemical analysis of the aerosol itself would ascertain this result. Saharan

mineral aerosol emission fluxes are not yet accounted for in anyway in our model, and hence they could not reproduce this phenomenon.

6.2. Statistical Analyses

[43] The ability of the model to simulate the aerosol vertical load in the lower troposphere is now assessed by systematic comparisons of the observed and simulated lidar LRCS profiles. Owing to the meteorological conditions and constraints linked to the use of a lidar, there are a limited number of days when the lidar was running and measurements could be taken (Table 6). However, for these days, several hours are available for the comparisons. In order to

Figure 8. Daytime evolution of the vertical distribution of the aerosol lidar range-corrected signal (RCS) at 532 nm, (top) observed by the lidar at Palaiseau during a high air pollution episode of 26 March 2003 and (bottom) simulated by CHIMERE. Various layers, such as planetary boundary layer (PBL), residual layer (RL), and dust layer are also indicated.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

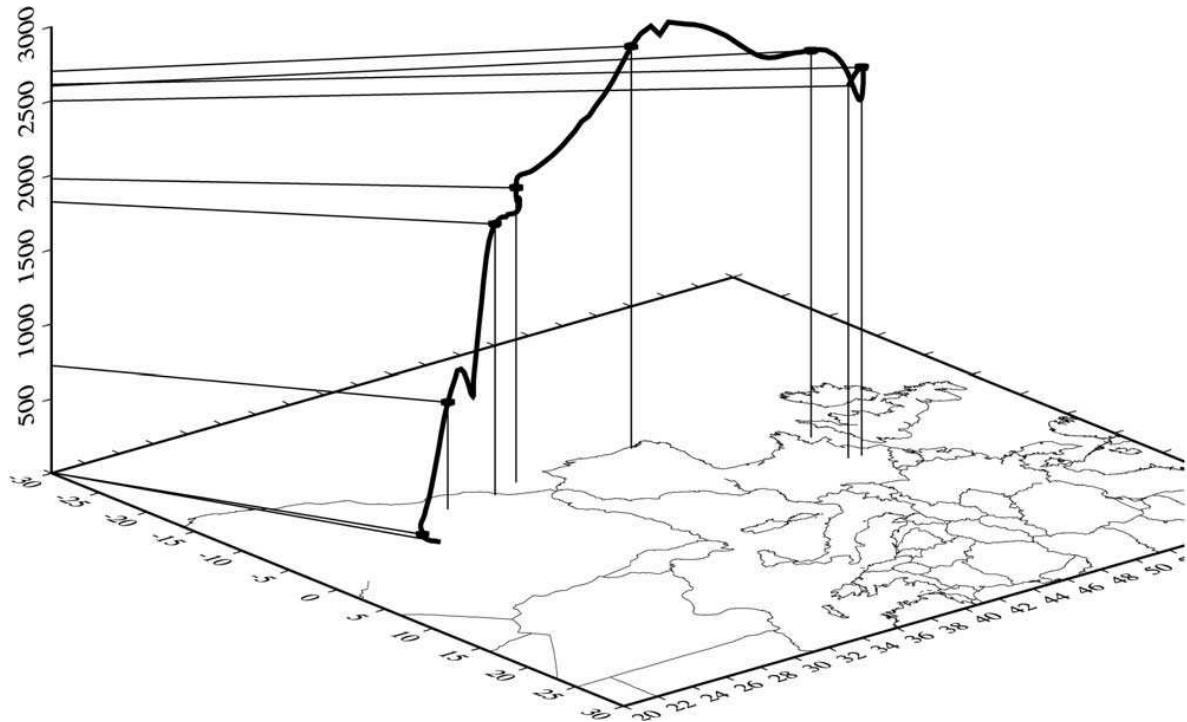


Figure 10. Backward trajectory ending at 1100 UTC 26 March 2003 at Palaiseau, computed using National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model and FNLF meteorological data (courtesy of NOAA Air Resources Laboratory, <http://www.arl.noaa.gov>).

smooth the signal, the lidar profiles are averaged over an hour, and only cloudless data periods are considered in the present study.

6.2.1. Boundary Layer Height

[44] Before comparing optical parameters, we first examine whether the boundary layer height is correctly reproduced by the model on average. For such a comparison we use the lidar and model backscattering profiles. The boundary layer height is taken as the altitude where the signal vertical gradient is strongest [Menut, 1999]. Owing to the occurrence of the multiple aerosol layers in some situations the detection of the boundary layer height is not reliable. Consequently, the number of available data for comparison is limited (67 values for considered profiles). The absence of systematic biases of the model is demonstrated on Figure 11. However, considering the simplicity of this

algorithm and the complexity of real situations, the results contain a large degree of uncertainty.

6.2.2. Mean Profile

[45] In Figure 12, the daily variation of mean backscattering profiles is calculated for both lidar observations and model predictions. The profiles show that the aerosol load

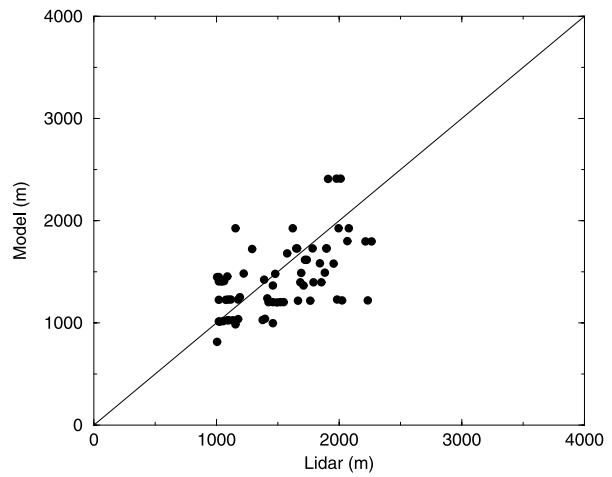


Table 6. Lidar Measurements at Palaiseau Between October 2002 and April 2003 in Cloudiness Conditions

Month	Number of Days	Number of Hours
October 2003	2	8
November 2002	4	6
December 2002	2	8
January 2003	-	-
February 2003	6	23
March 2003	8	44
April 2003	4	19

Figure 11. Scatter diagram of lidar-derived versus model-derived boundary layer height for the period from October 2002 to April 2003.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

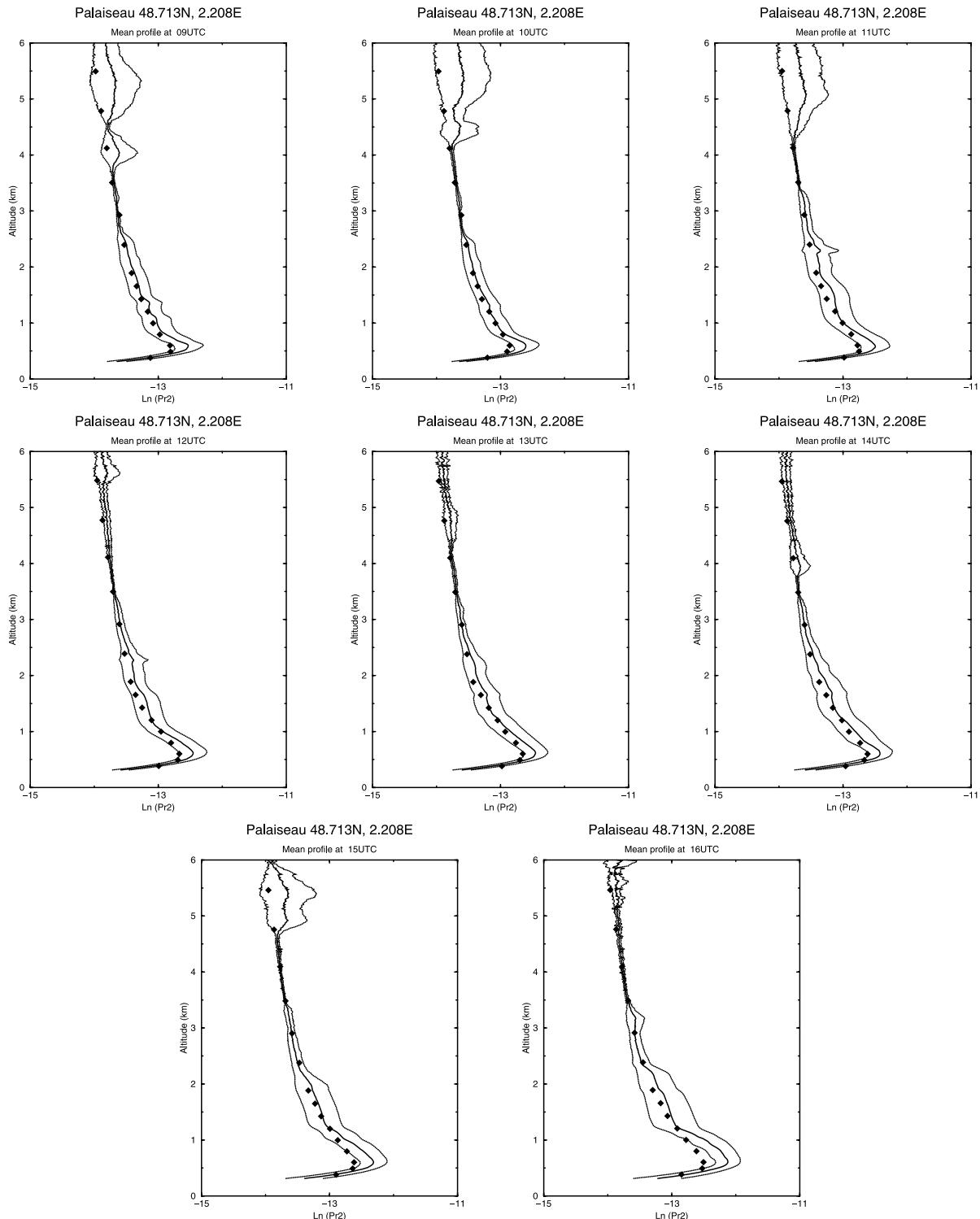


Figure 12. Comparison between the mean hourly lidar RCS vertical profiles observed by lidar (solid line) and the profiles simulated by CHIMERE (diamonds) at Palaiseau between 0900 and 1600 UTC and averaged from October 2002 to April 2003. The error bars are indicated by outer lines. Data are not shown below 300 m because of visibility restrictions of the lidar near the ground.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

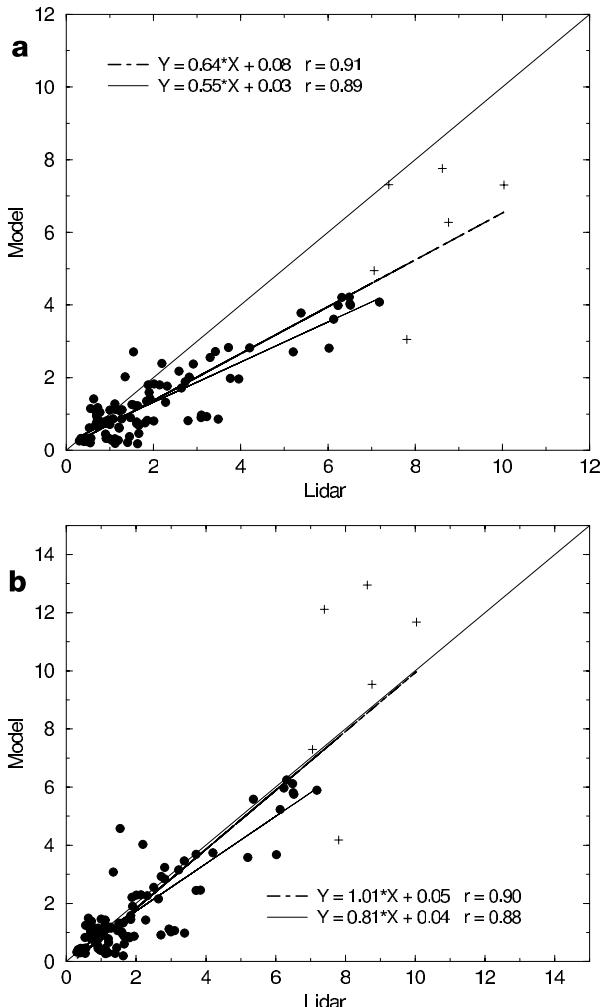


Figure 13. Scatterplot of simulated versus observed integrated Pr^2 values (times 10^{-3}) between 300 m and 3 km from October 2002 to April 2003 for the (a) reference scenario and (b) scenario with increased secondary organic species. Only the aerosol component is compared (the molecular part is not taken into account). The linear regression slope with (black line) and without (gray line) the episode of 26 March and correlation coefficients are also indicated.

accumulates in the boundary layer during the day. The model systematically underestimates the mean lidar profile in the middle of the boundary layer especially during the late afternoon: The aerosol loading is underestimated by more than 20%. However, the model produces a satisfactory shape of the mean vertical profile.

6.2.3. Comparison of Integrated Profiles

[46] In order now to compare the ability of the model to simulate the variability of the profiles, we calculate the integrated Pr^2 lidar values between 300 m and 3 km for each available profile. The scatterplot of simulated versus observed integrated profiles shown in Figure 13a confirms the underestimation of aerosol load by the model within the boundary layer by about 30%, particularly during the

pollution events: The linear regression slope reaches 0.64 for all considered profiles and 0.55 if high values corresponding to the episode of 26 March (influenced by Saharan dust) are excluded.

6.2.4. Comparison for Various Model Levels

[47] In order to avoid possible error compensations in integrated Pr^2 lidar profiles, we also compared lidar and model profiles at various model levels (Figure 14). For the comparison, the lidar values are averaged over the corresponding model layers. According to their altitude, the comparison points can be divided into three groups: points located below 500 m (Figure 14a), affected by the geometric form factor; points within the mixed layer from 500 to about 1500 m (Figures 14b and 14c); and those above 1500 m located in the PBL transition zone (Figure 14d). The very clear underestimation within the mixed layer due to the lack of the aerosol load in the model (Figure 14b) is also present in the transition zone and above the mixed layer (Figures 14c and 14d). The underestimated values in the transition zone generally coincide with the model underestimation of the boundary layer height. Therefore these points (indicated by triangles) are situated within the observed and above the model boundary layer. Figure 14d also shows that the dust layers present on 26 March (indicated by squares) contribute a lot to the model underestimation. The corresponding correlation coefficients vary from 0.71 to 0.92, depending on the model layer.

6.3. Sensitivity Study of the Simulated Lidar Profile

[48] As in section 5, we evaluate here the impact of artificially increasing by a factor 3 the SOA mass and introducing mineral compounds and sea salt on the predicted backscattering profiles. The error statistics presented in Tables 7 and 8 show that the increase of the SOA leads to the better agreement between model and observations within the boundary layer. In this layer and above 500 m, the absolute value of normalized biases decreases from 9 to 12% in the morning and from 7 to 14% in the afternoon. However, in the PBL transition zone, the model underestimation is replaced by an overestimation of the aerosol load, but the dispersion among the observed and simulated values is reduced as suggested by RMS errors. For all layers, the RMS errors generally decrease from 2 to 18%, except at 600 m in the afternoon because of a model overestimation at that level. The correlation coefficient remains high, exceeding 0.7. The improvement of the comparison results by the increase of the SOA is also visible in the integrated profiles (Figure 13b): The linear regression slope reaches 0.81 instead of 0.55 for the reference scenario.

[49] Furthermore, we also find that the impact of the introduction of mineral material and sea salt on lidar backscattering power is less significant, as those particles contribute principally to the coarse aerosol mode which is not very efficient in terms of backscattering at the wavelength of 532 nm. In this case, the decrease of normalized biases and RMS errors is less than 5% in average.

7. Conclusions

[50] In this paper we attempted to provide objective elements for the validation of the vertical structure of the CHIMERE chemistry transport model in its current aerosol

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

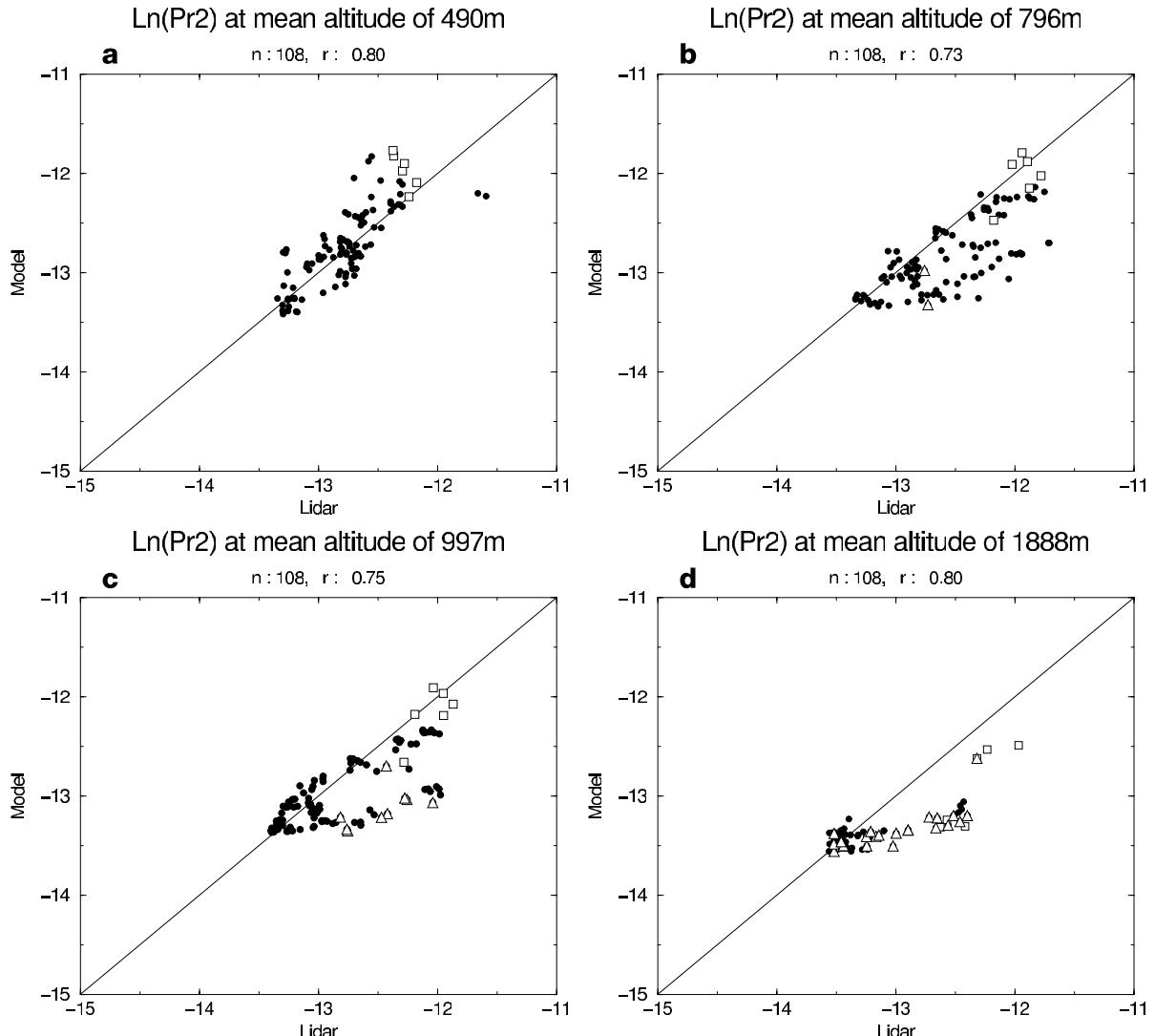


Figure 14. Scatter diagrams of $\ln(\text{Pr}^2(z))$ as defined by equation (9) for measured versus modeled lidar profiles at different model levels: (a) below 500 m of altitude, (b) in the mixing layer, (c) in the transition zone, and (d) above the PBL top. Points situated above the model boundary layer height (BLH) for which the model underestimates the lidar BLH are indicated by triangles, and the 26 March episode is indicated by squares. Lidar profiles were averaged over the model vertical layers. The number of available data (n) and correlation coefficients (r) are also indicated.

version. The validation is made by comparing a number of elastic volume backscattering lidar profiles over the site of Palaiseau near Paris with their simulated equivalent. The comparison is made directly on the range-corrected backscattering lidar signal. Model simulations are also compared, on monthly averages, with measurements of optical parameters using a Sun photometer. All these comparisons experiments use data collected as often as possible between October 2002 and September 2003.

[51] The model is able to reproduce with reasonable skill both the observed aerosol optical thickness and the vertical elastic backscatter lidar profiles. The comparison with Sun photometer measurements shows that the model tends to underestimate the monthly mean values of AOT by more

than 20% in spring and up to 50% in summer time period. Other optical parameters related to the aerosol composition, such as complex refractive index and single-scattering albedo, are predicted with acceptable errors: They are generally underestimated, except the imaginary part of the refractive index that is overestimated in winter and spring. Above all, this evaluation of aerosol optical properties clearly demonstrates that these latter can be used to simulate an elastic backscattering lidar signal.

[52] The comparison with backscattering lidar profiles allows the evaluation of the ability of the model to simulate the aerosol vertical distribution. First of all, the general shape of lidar signals is quite well simulated on the average, which means (1) that the MM5 meteorological model has

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

Table 7. Comparison of Observed and Simulated Backscatter Mean Profiles Between 0800 and 1100 UTC at Palaiseau From October 2002 to April 2003 for the Reference Scenario (1), the Scenario (2) With Secondary Organic Species Increased by 300%, and the Scenario (3) Including Mineral Dust and Sea Salt^a

	Altitude, m									
	490	600	796	997	1203	1426	1654	1888	2387	2916
M _{OBS}	0.237	0.715	0.782	0.546	0.392	0.310	0.287	0.219	0.139	0.089
<i>Scenario 1</i>										
Normalized bias, %	1.5	-25.2	-28.7	-15.0	-6.4	-7.4	-29.9	-33.3	-25.0	-46.2
RMS	0.232	0.269	0.350	0.229	0.207	0.167	0.228	0.240	0.227	0.195
Corrected	0.79	0.85	0.79	0.86	0.87	0.94	0.91	0.84	0.84	0.79
<i>Scenario 2</i>										
Normalized bias, %	41.1	-13.4	-19.1	-3.2	7.1	6.5	-18.9	-22.5	-12.6	-37.5
RMS	0.282	0.241	0.316	0.217	0.198	0.137	0.195	0.214	0.204	0.181
Corrected	0.81	0.86	0.78	0.85	0.88	0.95	0.91	0.92	0.87	0.83
<i>Scenario 3</i>										
Normalized bias, %	26.1	-18.1	-23.1	-8.8	0.1	-1.2	-25.2	-29.0	-20.3	-43.3
RMS	0.252	0.247	0.324	0.217	0.203	0.156	0.214	0.232	0.222	0.191
Corrected	0.79	0.85	0.79	0.86	0.87	0.94	0.91	0.84	0.83	0.79

^aThe molecular component is not taken into account. Under 500 m the comparison depends on the geometric factor and is not really significant. Number of samples is 40.

no particular bias in simulating the daytime height of the boundary layer and (2) that the mixing rate within the boundary layer is such that the aerosol mean vertical distributions are represented correctly. Second, there is a clear underestimation of the lidar signal within the boundary layer and above. Many factors could lead to such a behavior. The primary anthropogenic emissions may be underestimated, in which case one should in principle observe a rather seasonally uniform bias. Such is not the case: The bias is much higher in summer than in winter. Therefore processes typical to summertime aerosol formation can be incriminated such as secondary organic aerosol formation and dust emission by wind erosion of dry soil. Our knowledge about the first process is highly uncertain, and wind blown dust is not accounted for in our model. We also performed sensitivity experiments showing that both

processes could be responsible for the model bias. However, the missing mineral components (mineral dust and sea salt) composed principally of coarse particles are not the primary cause of the underestimation as they are not efficient in terms of aerosol optical properties: The coarse modes account for less than 7% of the backscattering effect at 532 nm, while the accumulation mode (particles from 0.08 to 1.25 μm in radius) accounts for more than 89%. Finally, the aerosol load bias above the boundary layer is probably due to several factors, among which the lack of long-range transport of fine Saharan dust in the model. Such a bias could also stem from insufficient exchange between the boundary layer and the free troposphere, because of a too rough parameterization of turbulent processes in the model. We detailed an example (26 March 2003) that illustrates all these problems.

Table 8. Comparison of Observed and Simulated Backscatter Mean Profiles Between 1200 and 1600 UTC at Palaiseau From October 2002 to April 2003^a

	Altitude, m									
	490	600	796	997	1203	1426	1654	1888	2387	2916
M _{OBS}	0.319	0.827	1.002	0.864	0.643	0.437	0.352	0.310	0.228	0.110
<i>Scenario 1</i>										
Normalized bias, %	30.0	-13.3	-23.2	-22.3	-17.6	-3.3	-13.0	-29.5	-34.2	-34.6
RMS	0.325	0.255	0.384	0.371	0.329	0.219	0.216	0.263	0.259	0.170
Corrected	0.73	0.83	0.69	0.73	0.76	0.88	0.92	0.88	0.78	0.68
<i>Scenario 2</i>										
Normalized bias, %	84.0	5.7	-9.4	-9.5	-4.5	11.9	0.9	-18.2	-24.4	-25.7
RMS	0.448	0.307	0.365	0.359	0.321	0.212	0.178	0.223	0.235	0.160
Corrected	0.75	0.83	0.70	0.73	0.77	0.89	0.93	0.89	0.80	0.71
<i>Scenario 3</i>										
Normalized bias, %	50.6	-6.0	-17.8	-17.0	-12.1	3.0	-7.4	-24.9	-29.8	-30.3
RMS	0.357	0.245	0.359	0.354	0.320	0.216	0.203	0.249	0.251	0.167
Corrected	0.73	0.83	0.70	0.73	0.76	0.88	0.92	0.88	0.78	0.69

^aThe molecular component is not taken into account. Number of samples is 68.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

[53] In our study showed that the backscatter lidar provides very useful information on the quantitative determination of the aerosol load in the lower troposphere and allows the validation of mesoscale aerosol models. This work, performed only at one particular site, calls for a generalization of the comparisons to other European lidar measurement sites in frame of the EARLINET project situations [Bösenberg *et al.*, 2003], and thus it could be promising for the use of space-borne lidar systems (e.g., CALIPSO validation).

[54] **Acknowledgments.** The authors would like to acknowledge the SIRTA team (Christophe Pietras, Christophe Boitel, Florian Lapouge, Bernard Romand, Maurice Grall), who helped collecting and interpreting lidar data. We also thank L. Menut (LISA), T. Kerzenmacher (IPSL), G. Roux (Météo-France), R. Armante (IPSL), P. Flamant (IPSL), and F. Gibert (IPSL) for their scientific support and O. Blanchard (INERIS) for providing PARTISOL data. This work has been financially supported by ADEME and AIRPARIF.

References

- Angström, A. (1964), The parameters of atmospheric turbidity, *Tellus*, **16**, 64–75.
- Ansmann, A., et al. (2003), Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11–16 October outbreak observed with EARLINET, *J. Geophys. Res.*, **108**(D24), 4783, doi:10.1029/2003JD003757.
- Aumont, B., F. Chervier, and S. Laval (2003), Contribution of HONO sources to the $\text{NO}_x/\text{HO}_x/\text{O}_3$ chemistry in the polluted boundary layer, *Atmos. Environ.*, **37**, 487–498.
- Balis, D., A. Papayannis, E. Galani, F. Marenco, V. Santacesaria, E. Hamonou, P. Chazette, I. Ziomas, and C. Zerefos (1999), Tropospheric LIDAR aerosol measurements and Sun photometric observations at Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.*, **34**, 925–932.
- Bennet, B. G., J. G. Kretzchmar, G. G. Akland, and H. W. Koning (1985), Urban air pollution worldwide, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 298–304.
- Berge, E. (1993), Coupling of wet scavenging of sulphur to clouds in a numerical weather prediction model, *Tellus, Ser. B*, **45**, 1–22.
- Bessagnet, B., A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, L. Rouil, and R. Rosset (2004), Aerosol modeling with CHIMERE—First evaluation at continental scale, *Atmos. Environ.*, **38**, 2803–2817.
- Blond, N., and R. Vautard (2004), Three-dimensional ozone analyses and their use for short-term ozone forecast, *J. Geophys. Res.*, **109**, D17303, doi:10.1029/2004JD004515.
- Blond, N., L. Bel, and R. Vautard (2003), Three-dimensional ozone data analysis with an air quality model over the Paris area, *J. Geophys. Res.*, **108**(D17), 4744, doi:10.1029/2003JD003679.
- Bösenberg, J., et al. (2003), EARLINET: A European aerosol research lidar network to establish an aerosol climatology, *Rep.* **348**, 200 pp., Max-Planck Inst. for Meteorol., Hamburg, Germany.
- Chazette, P. (2003), The monsoon aerosol extinction properties at Goa during INDOEX as measured with lidar, *J. Geophys. Res.*, **108**, 4187, doi:10.1029/2002JD002074.
- Chazette, P., and C. Lioussse (2000), A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Thessaloniki, *Atmos. Environ.*, **35**, 2497–2506.
- Collis, R. T. H., and P. B. Russell (1976), Lidar measurements of particles and gases by elastic backscattering and differential absorption, *Top. Appl. Phys.*, **14**(8), 89–97.
- Derognat, C., M. Beekmann, M. Baeumle, D. Martin, and H. Schmidt (2003), Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region, *J. Geophys. Res.*, **108**(D17), 8560, doi:10.1029/2001JD001421.
- Dubovik, O., and M. D. King (2000), A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from sun and sky radiance measurements, *J. Geophys. Res.*, **105**, 20,673–20,696.
- Dubovik, O., A. Smirnov, B. N. Holben, M. D. King, Y. J. Kaufman, T. F. Eck, and I. Slutsker (2000), Accuracy assessment of aerosol optical properties retrieval from Aerosol Robotic Network (AERONET) Sun and sky radiance measurements, *J. Geophys. Res.*, **105**, 9791–9806.
- Dubovik, O., B. N. Holben, T. F. Eck, A. Smirnov, Y. J. Kaufman, M. D. King, D. Tanré, and I. Slutsker (2001), Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations, *J. Atmos. Sci.*, **59**, 590–608.
- Dudhia, J. (1993), A nonhydrostatic version of the Penn State/NCAR mesoscale model: Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and clod front, *Mon. Weather Rev.*, **121**, 1493–1513.
- Eleftheriadis, K., D. Balis, I. Colbeck, and N. Manalis (1998), Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, **32**, 2183–2191.
- Fernald, F. G., B. M. Herman, and J. A. Reagan (1972), Determination of aerosol height distributions by lidar, *J. Appl. Meteorol.*, **11**, 482–489.
- Gelbard, F., and J. H. Seinfeld (1980), Simulation of multicomponent aerosol dynamics, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 485–501.
- Guelle, W., Y. J. Balkanski, J. E. Dibb, M. Schulz, and F. Dulac (1998), Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model: 2. Influence of the scavenging scheme on ^{210}Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition, *J. Geophys. Res.*, **103**, 28,875–28,891.
- Guelle, W., Y. J. Balkanski, M. Schulz, B. Marticorena, G. Bergametti, C. Moulin, R. Arimoto, and K. D. Perry (2000), Modeling the atmospheric distribution of mineral aerosol: Comparison with ground measurements and satellite observations for yearly and synoptic timescales over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **105**, 1997–2012.
- Haefelin, M. C., et al. (2003), SIRTA, a ground-based atmospheric observatory for clouds, aerosols and water vapor, *Notes Activ. Instrum.* **37**, 46 pp., Inst. Pierre Simon Laplace, Paris. (Available at <http://www.ipsl.jussieu.fr/documentation/NAI/Notes.htm>)
- Hamonou, E., P. Chazette, D. Balis, F. Dulac, X. Schneider, E. Galani, G. Ancellet, and A. Papayannis (1999), Characterization of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin, *J. Geophys. Res.*, **104**, 2257–2270.
- Hänel, G. (1976), The properties of atmospheric aerosols as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air, *Adv. Geophys.*, **19**, 73–188.
- Hass, H., M. Van Loon, C. Kessler, R. Stern, J. Matthijesen, F. Sauter, Z. Zlatev, J. Langner, V. Foltescu, and M. Schaap (2003), Aerosol modeling: Results and intercomparison from European regional scale modeling systems, *EUROTRAC 2 Rep.*, Eur. Exp. on Transp. and Transfer of Environ. Relevant Constituents in the Troposphere over Europe, Int. Sci. Secr., Munich, Germany.
- Hoffman, M. R., and J. G. Calvert (1985), Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models, in *The Aqueous Phase Chemistry*, vol. 2, *Rep. EPA/600/3-85/017*, U.S. Environ. Protect. Agency, Research Triangle Park, N. C.
- Holben, B. N., et al. (1998), AERONET—A federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Remote Sens. Environ.*, **66**, 1–16.
- Horowitz, L. W., et al. (2003), A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2, *J. Geophys. Res.*, **108**(D24), 4784, doi:10.1029/2002JD002853.
- Jacob, D. J. (2000), Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, **34**, 2131–2159.
- Kulmala, M., A. Laaksonen, and L. Pirjola (1998), Parameterization for sulfuric acid/water nucleation rates, *J. Geophys. Res.*, **103**, 8301–8307.
- Lattuati, M. (1997), Impact des émissions Européennes sur le bilan d'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: Apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude, Ph.D. thesis, Univ. é Pierre et Marie Curie, Paris.
- Lee, Y. N., and S. E. Schwartz (1983), Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (IV) by nitrogen dioxide, in *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, vol. 1, edited by H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, and W. G. N. Slinn, pp. 453–470, Elsevier Sci., New York.
- Lefrère, J. (1982), Etude par sondage laser de la basse atmosphère, Ph.D. thesis, Univ. é Paris 6, Paris.
- Lioussse, C., C. Devaux, F. Dulac, and H. Cachier (1995), Aging of savanna biomass burning aerosols: Consequences on their optical properties, *J. Atmos. Chem.*, **22**, 1–17.
- Lurmann, F. W., A. S. Wexler, S. N. Pandis, S. Mussarra, N. Kumar, and J. H. Seinfeld (1997), Modeling urban and regional aerosols. II. Application to California's South Coast Air Bassin, *Atmos. Environ.*, **31**, 2695–2715.
- Mallet, M. (2003), Etude des propriétés microphysiques et optiques de l'aérosol en zone périurbaine durant ESCOMpte—Estimation de l'impact radiatif direct, Ph.D. thesis, Univ. é de Toulon et du Var, Toulon, France.
- Measures, R. M. (1984), *Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications*, p. 208, Wiley-Interscience, Hoboken, N. J.
- Menut, L. (1999), Urban boundary-layer height determination from lidar measurements over the Paris area, *Appl. Opt.*, **38**, 945–954.
- Menut, L. (2003), Adjoint modeling for atmospheric pollution process sensitivity at regional scale, *J. Geophys. Res.*, **108**(D17), 8562, doi:10.1029/2002JD002549.
- Mie, G. (1908), Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidalen Metallösungen, *Ann. Phys.*, **25**(3), 377–445.

D23201

HODZIC ET AL.: CHIMERE EVALUATION WITH OPTICAL DATA

D23201

- Moulin, C., F. Dulac, C. E. Lambert, P. Chazette, I. Jankowiak, B. Chatenet, and F. Lavenu (1997), Long-term daily monitoring of Saharan dust load over ocean using Meteosat ISCCP-B2 data: 2. Accuracy of the method and validation using Sun photometer measurements, *J. Geophys. Res.*, **102**, 16,959–16,969.
- Nenes, A., C. Pilinis, and S. N. Pandis (1998), ISORROPIA: A new thermodynamic model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols, *Aquat. Geochim.*, **4**, 123–152.
- Nenes, A., S. N. Pandis, and C. Pilinis (1999), Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models, *Atmos. Environ.*, **33**, 1553–1560.
- Pankow, J. F. (1994), An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **28**, 185–188.
- Pelon, J., C. Flamant, P. Chazette, J. F. Léon, D. Tanré, M. Sicard, and S. K. Satheesh (2002), Characterization of aerosol spatial distribution and optical properties over the Indian Ocean from airborne lidar and radiometry during INDOEX '99, *J. Geophys. Res.*, **107**(D19), 8029, doi:10.1029/2001JD000402.
- Putaud, J. P., et al. (2003), A European aerosol phenomenology: Physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Rep. EUR 20411 EN*, Joint Res. Cent., Ispra, Italy. (Available at <http://ccu.ei.jrc.it/ccu/>)
- Schmidt, H., and D. Martin (2003), Adjoint sensitivity of episodic ozone in the Paris area to emissions on the continental scale, *J. Geophys. Res.*, **108**(D17), 8561, doi:10.1029/2001JD001583.
- Schmidt, H., C. Derognat, R. Vautard, and M. Beekmann (2001), A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmos. Environ.*, **35**, 6277–6297.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley, Hoboken, N. J.
- Sicard, M., P. Chazette, J. Pelon, J. G. Won, and S. C. Yoon (2002), Variational method for the retrieval of the optical thickness and the back-scatter coefficient from multiangular lidar profiles, *Appl. Opt.*, **41**, 493–502.
- Sillman, S., R. Vautard, L. Menut, and D. Kley (2003), O₃-NO_x-VOC sensitivity and NO_x-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements, *J. Geophys. Res.*, **108**(D17), 8563, doi:10.1029/2002JD001561.
- Tsyro, S. (2002), First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM₁₀ and PM_{2.5}, *Rep. MSC-W Note 4/02*, Norw. Meteorol. Inst., Oslo. (Available at www.emep.int)
- Ulaby, F. T., R. K. Moore, and A. K. Fung (1943), *Microwave Remote Sensing Fundamentals and Radiometry*, Artech House, Norwood, Mass.
- van Loon, M., J. P. Wesseling, H. A. C. Denier van der Gon, and A. J. H. Visschedijk (2003), Assessment of present and future PM₁₀ concentrations, *Rep. TNO-MEP-R2001*, Neth. Organ. for Appl. Sci. Res., Apeldoorn.
- Vautard, R., M. Beekmann, J. Roux, and D. Gombert (2001), Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmos. Environ.*, **35**, 2449–2461.
- Vautard, R., D. Martin, M. Beekmann, P. Drobinski, R. Friedrich, A. Jaubertie, D. Kley, M. Lattuati, P. Moral, B. Neininger, and J. Theloke (2003), Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model, *J. Geophys. Res.*, **108**(D17), 8564, doi:10.1029/2002JD002797.
- Volz, F. E. (1973), Infrared optical constants of ammonium sulfate, Saharan dust, volcanic pumice and fly-ash, *Appl. Opt.*, **12**, 564–568.
- M. Beekmann and P. Drobinski, Service d'Aéronomie, Institut Pierre-Simon Laplace, 75252 Paris, France.
- B. Bessagnet, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), 60550 Verneuil en Halatte, France.
- B. Chatenet, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, 94010 Créteil, France.
- P. Chazette, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Institut Pierre-Simon Laplace, 91191 Gif sur Yvette, France.
- H. Chepfer, J. Cuesta, M. Haefelin, A. Hodzic, Y. Morille, and R. Vautard, Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre-Simon Laplace, Palaiseau Cedex 1 91128, France. (hodzic@lmd.polytechnique.fr)
- P. Goloub, Laboratoire d'Optique Atmosphérique, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.

Chapitre 7

Vers une validation à l'aide des données spatiales

7.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'évolution spatio-temporelle des aérosols pendant la vague de chaleur qui a touché l'Europe en août 2003 (Rasool et al. 2004) et qui a conduit à des niveaux exceptionnellement élevés d'ozone et de particules dans l'atmosphère (Vautard et al. 2005; Hodzic et al. 2005, b). La modélisation d'un épisode de pollution d'une telle ampleur et d'une telle étendue spatiale est aujourd'hui un défi, car les paramétrisations utilisées dans les modèles n'ont pas nécessairement été conçues pour simuler ces conditions extrêmes. Cet épisode constitue donc une occasion unique pour s'interroger sur la capacité des modèles actuels à simuler de tels phénomènes de pollution. Aujourd'hui, les données satellites offrent une couverture spatiale suffisante pour permettre cette étude. Bien que leur utilisation présente un intérêt évident pour la validation des modèles, notamment à l'échelle globale (Chin et al. 2004), des interrogations subsistent quant à la fiabilité des restitutions du signal aérosol et de leur apport réel pour la validation des modèles régionaux et pour la surveillance de la qualité de l'air.

Pour répondre à ces questions, les épaisseurs optiques des aérosols simulées par le modèle CHIMERE seront comparées aux observations du satellite POLDER-2 et aux mesures au sol des photomètres solaires d'AERONET. Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre 6), l'épaisseur optique (AOT) est une grandeur proportionnelle au contenu en aérosols de l'atmosphère et permet d'identifier leurs zones d'émission et de suivre leur transport. L'objectif de cette comparaison est triple. Nous chercherons tout d'abord à analyser l'évolution des épaisseurs optiques des aérosols pendant la première moitié du mois d'août 2003 en analysant les mesures POLDER-2 et les simulations du modèle. Puis, dans un deuxième temps, l'intercomparaison entre les épaisseurs optiques simulées par le modèle et celles dérivées des observations POLDER et AERONET permettra d'une part de valider le modèle CHIMERE et d'autre part de mieux comprendre les processus dominant le signal optique des aérosols. Enfin cette intercomparaison permettra également d'identifier les incertitudes liées à la restitution des propriétés optiques des aérosols à partir des

mesures satellites.

Les résultats de l'étude sont présentés sous forme d'article intitulé « Evolution of aerosol optical thickness over Europe during the August 2003 heat wave as seen from CHIMERE model simulations and POLDER data » et accepté pour publication dans *Atmopsheric Chemistry and Physics Discussions*. Un résumé des principaux résultats de l'étude ainsi qu'une brève description des données POLDER sont proposés au préalable.

7.2 Observations spatiales POLDER

L'instrument POLDER (POLarization and Directionality of the Earth's Reflectances) est un radiomètre imageur grand champ développé par le Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA) et le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES). C'est le premier instrument spatial capable de mesurer simultanément les caractéristiques multi-spectrales, multi-directionnelles et polarisées du rayonnement solaire réfléchi par le système Terre-Atmosphère (Deschamps et al. 1994).

Il réalise des mesures dans quinze bandes spectrales dont trois (443, 670 et 865 nm) sont équipées de filtres polarisés, ce qui rend possible la détection des aérosols au dessus des continents. En effet, en luminance totale, les terres émergées réfléchissent fortement le rayonnement solaire et masquent la contribution des aérosols. Par contre, ces surfaces polarisent peu et leur contribution au signal polarisé est du même ordre de grandeur que celle des aérosols. Toutefois seule la fraction submicronique des particules polarise la lumière et est par conséquent visible par POLDER au-dessus des continents : les grosses particules non sphériques telles que les poussières désertiques ne sont pas détectées par l'instrument. Au-dessus des océans, les caractéristiques des aérosols sont obtenues selon le principe du schéma d'inversion classique des luminances mesurées (Deuzé et al. 2000).

L'instrument a participé à deux missions POLDER-1 et POLDER-2 sur le satellite franco-japonais ADEOS I et II, ce qui a permis d'acquérir quinze mois de données entre novembre 1996 et juin 1997 et entre avril et octobre 2003. Son principe d'observation de la Terre offre une couverture quotidienne quasi-complète de la surface du globe avec un champ de vue correspondant à une fauchée de 2400 kilomètres. La résolution instrumentale est de $6 \times 7 \text{ km}^2$ au nadir, elle augmente avec l'angle d'incidence à cause de la courbure de la Terre. Les données sont fournies sur une grille composée de « superpixels » regroupant neuf pixels d'image et donnant une résolution spatiale d'environ $20 \times 20 \text{ km}^2$ à nos latitudes.

Au cours de cette étude, les données d'épaisseur optique à 865 nm dérivées des observations POLDER-2 et correspondant au mode d'accumulation seront comparées à leurs équivalents modèles afin d'analyser l'évolution des aérosols en Europe pendant l'épisode de pollution du mois d'août 2003.

7.3 Étude d'un épisode de pollution à partir des données POLDER-2

Les conditions atmosphériques anticycloniques stagnantes du début du mois d'août 2003 ont été favorables à l'accumulation des aérosols dans l'atmosphère. Le caractère exceptionnel de cet épisode est confirmé par les observations de l'instrument POLDER-2 : les valeurs d'AOT observées du 1 au 15 août sont deux fois plus élevées que celles obtenues pendant les autres mois de l'été 2003, ce qui suggère une charge particulièrement élevée en aérosols.

La comparaison des AOTs simulées par le modèle CHIMERE avec celles observées par le satellite au cours de la première quinzaine d'août montre que le modèle simule correctement la distribution spatiale des particules au cours de l'épisode, à l'exception des journées du 05 et 06 août. Toutefois, les AOTs simulées sont systématiquement plus élevées que celles observées par POLDER-2. La comparaison avec une autre source de données au sol fournies par les photomètres solaires d'AERONET indique que cette différence est due à la présence d'un biais négatif dans les AOTs de POLDER-2. Cette sous-estimation des épaisseurs optiques par les satellites est probablement liée aux incertitudes de calculs lors de l'inversion des observations satellites et de la correction du signal due à la surface (Deuzé et al. 2000; Deuzé et al. 2001). Le modèle présente quant à lui un bon accord avec les épaisseurs optiques observées par les photomètres solaires sur les 14 sites de mesure en Europe, ce qui suggère que la quantité d'aérosols dans l'atmosphère est correctement simulée.

Les principales différences entre les simulations et les observations apparaissent entre le 02 et le 06 août, où de fortes valeurs d'AOT sont observées au Portugal, en Grande Bretagne et surtout aux Pays-Bas, et ne sont pas reproduites par le modèle. L'étude montre que les couches d'aérosols à l'origine de ce fort signal proviennent des incendies de forêt qui se sont produits au Portugal au début du mois d'août 2003. Les particules de fumée produites par ces feux sont transportées loin de leurs sources et affectent de manière significative les propriétés optiques des aérosols au-dessus de l'Europe pendant la canicule. Les émissions sporadiques des aérosols dues aux feux de forêt ne sont pas actuellement prises en compte dans les modèles, ce qui explique la sous-estimation importante des AOT dans les simulations du modèle pendant cette période. Ces couches d'aérosols, situées en altitude vers 3 à 5 km, peuvent dominer le signal d'aérosol observé par le satellite et ainsi masquer complètement la contribution à ce signal de la pollution au sol, ce qui rend difficile actuellement l'utilisation des seules données satellites pour la surveillance de la qualité de l'air.

Cette comparaison montre que les données satellites apportent incontestablement une aide à la compréhension des émissions et du transport des aérosols, et donc à la validation des modèles. Toutefois, il est essentiel de garder à l'esprit les difficultés et les limites de ce type de validation dues aux incertitudes dans la restitution des propriétés optiques des aérosols à partir des observations satellites et des simulations modèles.

7.4 Article 5 : Résultats de la comparaison CHIMERE/POLDER-2

Evolution of aerosol optical thickness over Europe during the August 2003 heat wave as seen from CHIMERE model simulations and POLDER data

¹Hodzic A., ¹Vautard R., ¹Chepfer H., ²Goloub P., ¹Menut L., ³Chazette P., ²Deuzé J.L.,
⁴Apituley A., ³Couvert P..

- (1) Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre-Simon Laplace, Palaiseau, France.
(2) Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Lille, France.
(3) Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Institut Pierre-Simon Laplace, Gif sur Yvette, France.
(4) National Institute of Public Health and the Environment, The Netherlands.
- Correspondence to: A. Hodzic (hodzic@lmd.polytechnique.fr)
Tel.: +33 1 69 33 48 01; fax: +33 1 69 33 30 05.

Abstract

This study describes the atmospheric aerosol load encountered during the large-scale pollution episode that occurred in August 2003, by means of the aerosol optical thicknesses (AOTs) measured at 865 nm by the Polarization and Directionality of the Earth's Reflectances (POLDER) sensor and the simulation by the CHIMERE chemistry-transport model. During this period many processes (stagnation, photochemistry, forest fires) led to unusually high particle concentrations and optical thicknesses. The observed/simulated AOT comparison helps understanding the ability of the model to reproduce most of the gross AOT features observed in satellite data, with a general agreement within a factor 2 and correlations in the 0.4-0.6 range. However some important aerosol features are missed by the simulation using regular sources. Additional simulations including emissions and high-altitude transport of smoke from wildfires that occurred in Portugal indicate that these processes could dominate the signal. This study also highlights the difficulties of comparing simulated and POLDER-derived AOTs due to large uncertainties in both cases. Observed AOT values are significantly lower than the simulated ones (30-50%). The simultaneous comparison with the ground-based Sun photometer Aerosol Robotic Network (AERONET) measurements suggests, for the European sites considered here, an underestimation of POLDER-derived aerosol levels with a factor between 1 and 2. AERONET AOTs compare better with simulations (no particular bias) than POLDER AOTs do.

1. Introduction

During the first half of August 2003 a severe heat wave hit Western and Central Europe (Rasool et al., 2004). The persistent anticyclonic conditions characterized by exceptionally high temperatures, were favorable to the development of a large-scale photochemical pollution episode (Vautard et al., 2004). The stagnation of the air mass also conduced to the accumulation of the primary emitted particulate matter (PM) and the development of secondary aerosols. Furthermore, in conjunction with the dry, hot weather conditions, the Southern part of Europe was hit by important forest fires that generated a huge amount of primary particles.

Modeling such a wide pollution episode is a challenging problem because models have to deal with an exceptional environment for which their parameterizations are not necessarily appropriate. For instance the formulation of classical models of dry gaseous deposition or biogenic emissions do not generally account for the exceptional deficit in soil water. In models the evaporation of anthropogenic non-methane volatile organic compounds, which is usually made function of temperature in a more or less “climatological” way, may be strongly underestimated due to extreme temperatures. For aerosols the drought increases the erodibility of soils and favors forest fires, phenomena which are generally not taken into account in an accurate manner in the emissions of chemistry-transport models (CTMs). Therefore in such extreme weather conditions there is a large degree of uncertainty in aerosol sources and physical parameterizations, leading to significant difficulties for CTMs to simulate the aerosol distribution and there is a strong need for the models to be tested against observations in cases like these.

The use of satellite measurements to assess the model performances in simulating the aerosol spatial distribution at regional scale offers a great advantage due to their wide spatial coverage. Long-term comparisons between satellite retrieved and model simulated aerosol optical properties have already been performed using global scale models in several studies (Chin et al., 2002; Yu et al., 2003; Matsui et al., 2004), but such a comparison has not been carried out at regional scale, with a much higher spatial resolution (typically 4-8 times).

The retrieval of aerosol optical thickness from satellite measurements has been attempted several times (Kaufman et al., 2002). Depending on the measurement technique the aerosol detection was often restricted to specific regions or types of aerosols. First, the aerosol remote sensing was performed using a single wavelength and single angle of observation sensors, such as AVHRR (Advanced Very High Resolution Radiometer), METEOSAT and GOES (Geostationary Operational Environmental Satellite). Measurements performed by the TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) instrument were based on two wavelengths and allowed the monitoring of the transport of elevated smoke or dust layers. However, the detection by TOMS of the aerosol load over several regions known to be highly polluted was limited (Chiapello et al., 2000, Tanré et al., 2001). The POLDER (Polarization and Directionality of the Earth's Reflectances, Deschamps et al. 1994) sensor was the first instrument designed for the aerosol monitoring over land and

ocean (Herman et al., 1997). The measurement technique is based on the combination of two spectral channels as well as the observation of the state of polarization of the light when reflected by atmosphere and ground. Despite those recent progresses in remote sensing of aerosols, quantitative retrieval of aerosol loads above land surfaces remains challenging because aerosols signature is small in comparison to surface one. POLDER-1 (1997) and POLDER-2 (2003) have collected respectively 8 and 7 months of observations and a new generation of POLDER instrument (PARASOL) has been successfully launched in fall 2004. Others recent sensors, such as ATSR and MODIS (Moderate-resolution Imaging Spectroradiometer) are producing maps of aerosols (Remer et al., 2002). Even if time overlaps between those missions is still insufficient, inter-comparisons between aerosols properties derived from those different missions (Goloub and Arino 2000, King et al. 1999, Myhre et al. 2004) allow to improve aerosol observations. In comparison to others sensors, POLDER takes the advantage of the light polarization to detect fine aerosols over the land.

The aim of this study is threefold. First of all we give a description of the aerosol optical depth evolution during the August 2003 heat wave, by using the POLDER sensor measurements and simulations from the CHIMERE (Schmidt et al., 2001; Bessagnet et al., 2004) regional CTM. Second the intercomparison between POLDER optical depth, the simulated one, and the equivalent values obtained by Sun photometers belonging to the AErosol RObotic NETwork (AERONET) (Holben et al., 1998) helps validating the CHIMERE model, which contains a detailed aerosol formulation (Bessagnet et al., 2004), and helps understanding its main deficiencies and gaps in our knowledge about aerosol processes. Finally this intercomparison also helps understanding problems present in the satellite measurements and in the algorithms used to derive the atmosphere's content properties.

In the following sections, data set issued from both satellite and ground-based measurements is presented, and the AOT retrieval methods are described (section 2). The CHIMERE model description and simulations are presented in section 3. The comparison results between model and satellite data are discussed in section 4 and finally, the origins of the model discrepancies are identified. Section 5 contains our conclusions.

2. Aerosol data and retrieval methods

Measurements used in this study are issued from both POLDER remote sensing and AERONET ground-based measurements.

2.1 POLDER data and retrieval methods

The POLDER instrument on board the ADvanced Earth Observation Satellite (ADEOS-2) was operational during 7 months between April and October 2003 (Deschamps et al., 1994). The sensor is a wide

fields of view imaging radiometer that provides instantaneous measurements of spectral, directional and polarized radiance in the visible domain over land and oceans with local overpass time around 10:30 a.m.

The retrieval of aerosol optical properties from POLDER-2 is different over ocean and land surfaces. Over the ocean, basically, the inversion scheme uses the spectral variability of the total radiances between 865 and 670 nm channels (Deuzé et al., 2000). Over land, where the surface contribution to the total radiance is generally large, aerosol retrieval is based on a best fit between measured polarized radiances and the ones simulated for different aerosol types (aerosol model and optical thickness) and ground surfaces conditions (Herman et al., 1997, Leroy et al., 1997, Deuzé et al. 2001). As the largest particles generate low polarization (Li et al., 2004), only the optical characteristics of the accumulation mode (radius < 0.6 μm) are derived. Thus, coarse or non spherical particles, such as desert dust are not detected by POLDER sensor because they polarize the natural light 5-10 times less than anthropogenic aerosols in the scattering angles used for the retrieval. A lognormal size distribution is assumed and the aerosol refractive index is fixed to $m=1.47-0.01i$ based on climatology. Over land surfaces (except for desert regions), departure between satellite and ground-based accumulation aerosol optical thickness has been shown to be less than 20-30% when medium and high anthropogenic or biomass burning aerosol loadings are considered. Discrepancies could reach 100% and more for small aerosol amount. Over the ocean, the retrieval errors on the accumulation aerosol optical thickness is less than 15% when corresponding optical thickness is larger than 0.08 at 670 nm.

In this study, we use the POLDER Level-2 AOT data at 865 nm and Angstrom exponent coefficients derived from AOT at 670 and 865 nm, corresponding to aerosol fine mode (radius less than 0.6 μm) and including anthropogenic aerosols, smoke and dust fine fraction. Data are corrected from cloud contamination. Finally, for all model/observation comparisons, we average POLDER data over each cell of the CHIMERE regional 0.5°x0.5° longitude-latitude grid.

2.2 AERONET ground-based measurements

The aerosol optical depth is also measured by ground-based CIMEL Sun photometers in the AErosol RObotic NETwork (AERONET; Holben et al., 1998). For comparisons with model and POLDER data, AOT data at 870 nm corresponding to the POLDER overpass and to clear-sky conditions according to the POLDER cloud mask, have been selected in the AERONET database at 14 European monitoring sites (see Figure 7b). As for POLDER data, the AERONET measurements retained for the comparison only account for the aerosol fine mode.

3. Model simulations

3.1 General configuration

In this study atmospheric aerosols are simulated using a regional version of the chemistry-transport model CHIMERE that calculates the concentrations of both inorganic and organic aerosols, of primary and secondary origin, including primary particulate matter, mineral dust, sulfate, nitrate, ammonium, secondary organic species and water. The aerosol population is represented using a sectional approach, considering 11 size bins geometrically spaced from 10 nm to 20 μm diameter and particles internally mixed in each size section. Detailed description of the model configuration and performances over Europe are presented in previous studies (Bessagnet et al., 2004; Vautard et al., 2004). The simulation domain covers Western Europe, with a 0.5 degree horizontal resolution and 14 vertical sigma-pressure levels extending up to 500 hPa. The model inputs, including meteorological fields, anthropogenic emissions and boundary conditions are identical to those used in Vautard et al. (2004). The simulations are performed from 25 July to 15 August 2003, with a prior 5 day initialization spin-up run. For the comparison, the model outputs are taken at 11:00 UTC, corresponding to the satellite overpass time over Europe, only when the cloud screened POLDER data are available.

3.2 Aerosol optical thickness simulation

The aerosol optical properties are estimated from model outputs following the method described in Hodzic et al., (2004). All aerosols contributing to the optical thickness are assumed to be accounted for the model. Given the simulated aerosol size distribution and mass concentrations, the aerosol optical thickness is calculated using the Mie-theory extinction coefficients depending on the aerosol refractive indexes and their hygroscopic properties.

As in POLDER data retrieval, the refractive index has been fixed to $m=1.47-0.01i$ and only particles smaller than 0.6 μm in radius have been considered. As the refractive index depends on the aerosol composition and relative humidity (Hanel, 1976), the sensitivity study has been performed in order to evaluate the impact of this assumption on AOT values: Using a variable refractive index during our study period, characterized by dry atmospheric conditions, the simulated AOT values are changed by less than 1%.

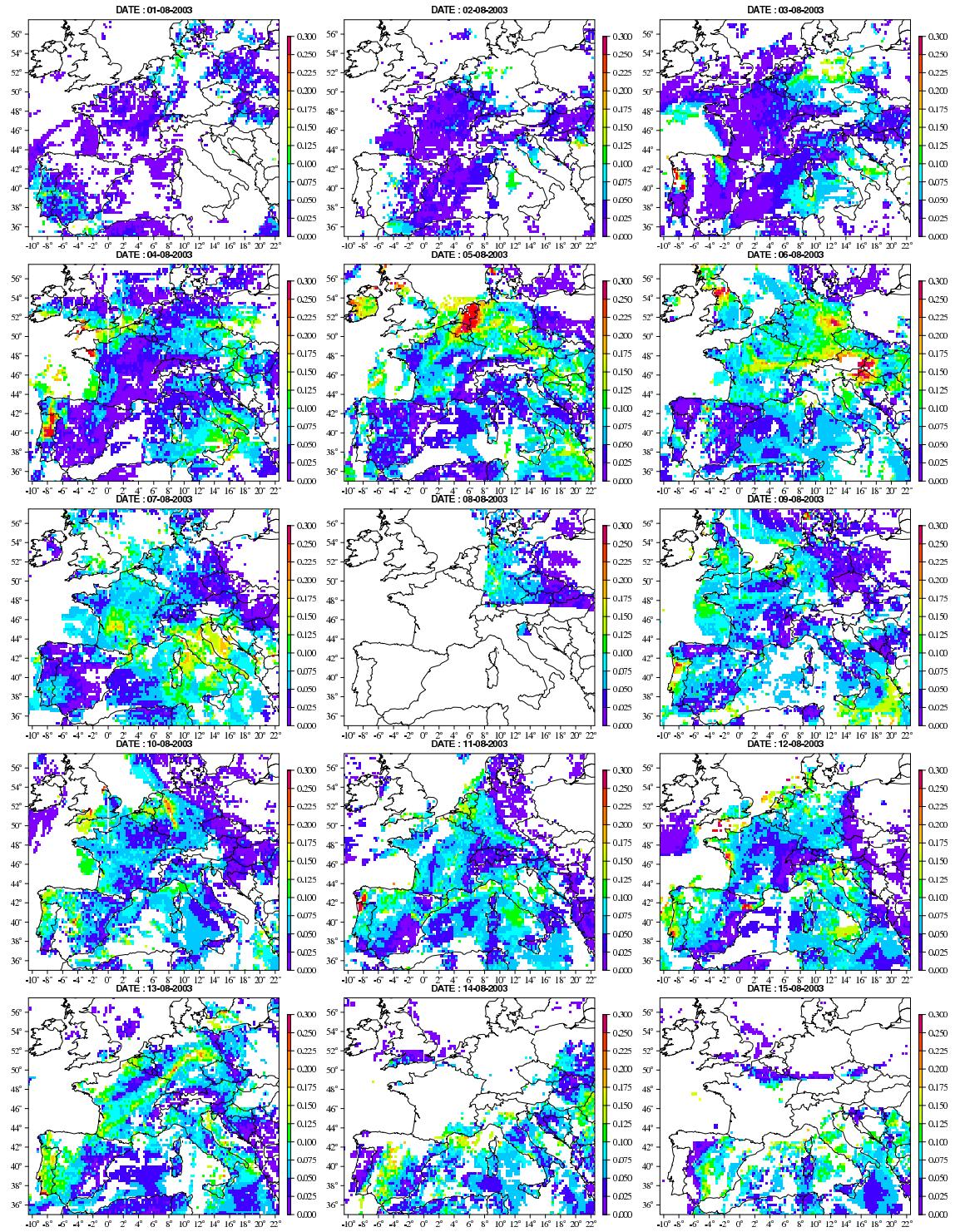


Figure 1 : Fine-mode Aerosol Optical Thickness obtained from POLDER-2 data at 865 nm during the August 2003 heat wave episode (from 1 to 15 August).

4. Results and discussion

4.1 Description of the August 2003 AOT episode from POLDER data

The August 2003 pollution episode was characterized by exceptionally high aerosol optical thicknesses over Europe associated to high aerosol concentrations. The episode was particularly well captured by POLDER-2 instrument due to cloudless atmospheric conditions. Figure 1 shows the spatio-temporal evolution of the POLDER-derived AOTs over Europe from 1 to 15 August. The exceptionally wide spatial extension of this episode and the progressive accumulation of the aerosol load are clearly illustrated. The “background” AOTs increase from low values (<0.025) at the beginning of the episode (01-05 August) to higher values (0.05-0.075) from 06 to 13 August. Several AOT peaks (>0.25) could be noticed, especially on 03 and 04 over Portugal and on 05 August over The Netherlands. This last AOT peak shifts towards the Eastern and Southern Germany on 06 August, and probably towards Italy on 07 August. The episode ends on 14-15 August with the arrival of a weather system and rainy weather conditions.

The exceptionality of this heat wave period in terms of aerosol optical thicknesses could be judged by performing the comparison with other summer-time periods during which the POLDER-2 instrument was operational. The mean AOT values from April to October over Europe are summarized in Table 1. The mean AOT observed from 4 to 13 August reaches 0.064 and is a factor 2 higher than AOTs obtained during other summer months.

Table 1: POLDER-2 mean AOT values from April to October 2003.

Months	Mean AOT	Standard Deviation	Number of Data (grid cells)
April	0.046	0.0066	1752969
May	0.031	0.0049	1217425
June	0.039	0.0054	1683926
July	0.034	0.0066	1810997
August	0.052	0.0072	3138817
4 th -13 th	0.064	0.0136	1496892
16 th -31 st	0.041	0.0081	1212944
September	0.028	0.0041	2119962
October	0.022	0.0031	716878

4.2 Cases of 5 and 11 August

We now examine in greater detail two interesting cases, 5 and 11 August. Figure 2 shows the spatial distribution of the aerosol optical thickness at 865 nm as observed by POLDER and simulated by CHIMERE model over Europe for these two days. In these figures POLDER data are averaged over the

exact CHIMERE grid cells in order to facilitate comparison. On both days, POLDER AOTs exhibit more spatial variability than model simulations, with important AOT peaks (>0.25) over The Netherlands or Ireland on 5 August and over Portugal on 11 August, and generally very low values (<0.05) over southern Spain. The model simulates more homogeneous and generally higher AOTs (0.05-0.2). On 5 August the simulated AOT map is fairly different from the observed one, while on 11 August the simulated and POLDER spatial structures are similar, with maxima over the Ruhr, southern Germany, central France, Portugal and off the southern Italian coast. However in both cases the simulated “background” AOTs are about twice as large as the observed ones. The largest discrepancy between model and satellite data occurs on 05 August over The Netherlands and Ireland where the model simulates optical thicknesses 5 times smaller than observed. It reproduces neither the amplitude of the AOT signal, nor the spatial structure of the observed AOT fields. Patches of high AOT values, like on 5 August are also not simulated on 4 and 6 August, while the observed structure is better captured later in the episode. This indicates that a particular process, which is not included in the model formulation, may be present in reality.

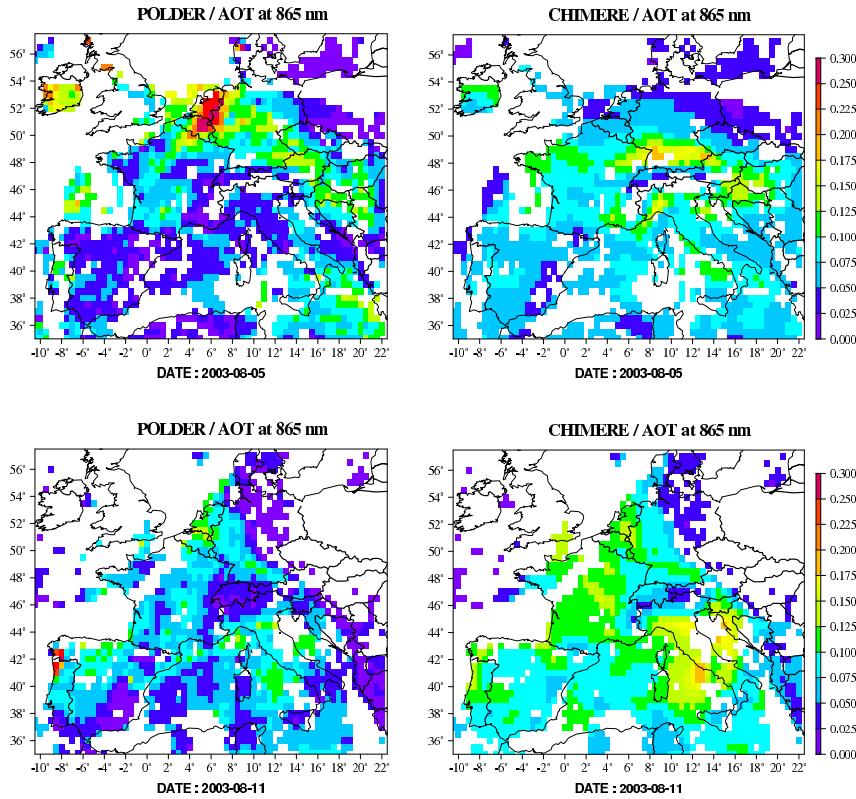


Figure 2 : Geographic distribution of the fine mode aerosol optical thickness at 865 nm retrieved from the POLDER data (left) and simulated by CHIMERE model (right) over Europe on 05 and 11 August 2003. POLDER data are averaged to the grid cell of CHIMERE (0.5x0.5 degree).

4.3 Systematic comparisons

We now examine the results of the comparisons between simulated and observed AOTs in a systematic manner. Problems revealed by Figure 2 are quite general, as suggested by Figure 3, showing daily model and observed spatial AOT averages and the spatial correlation between the two fields during the heat wave period. The analysis is also performed over specific regions. According to Figure 3a, half of observed AOT data over Europe ranges from 0.025 to 0.08, with a mean AOT of 0.06, while model simulations vary from 0.05 to 0.1, with mean AOT greater than 0.08. The model overestimates the mean AOT values by about 30% and the spatial correlation reaches 0.4. The time variability is fairly well reproduced by the model during the episode with an increase of AOT values due to the accumulation of the aerosol load.

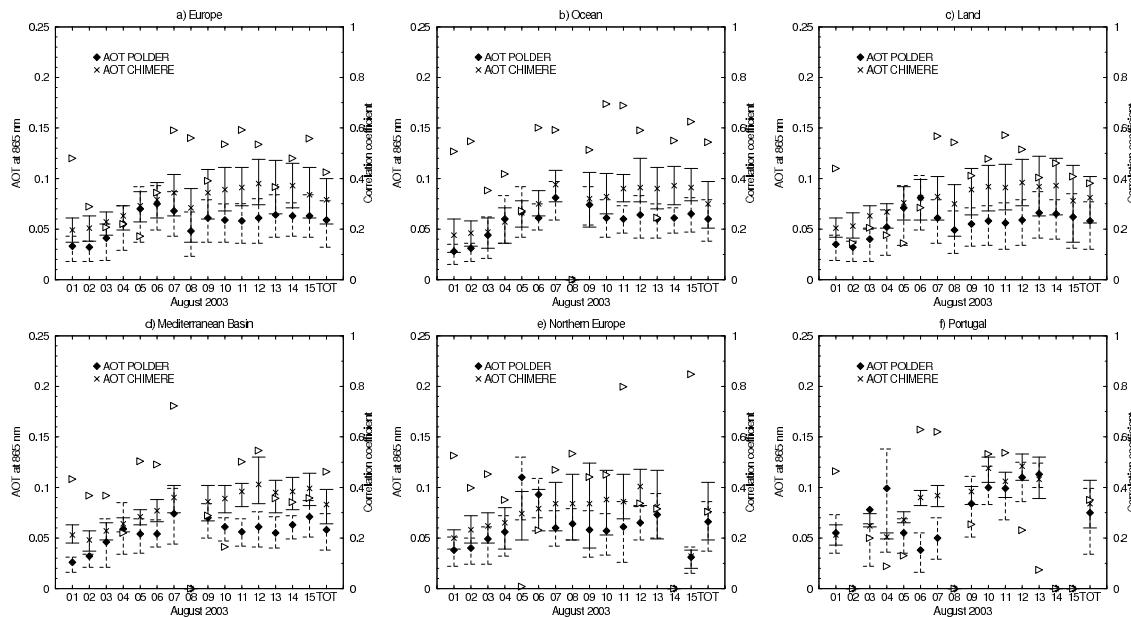


Figure 3 : Comparison of simulated vs. satellite retrieved spatial mean AOT at 865 nm and spatial correlation (a) over the whole European model domain; (b) over ocean only; (c) over land only; (d) over Mediterranean basin; (e) over Northern Europe and (f) over Portugal. These regions are defined in Figure 4. The intervals represent 25 and 75 percentiles. Correlation coefficients are indicated by triangles.

Two periods can be distinguished: the period from 03 to 06 August when model and observations have similar mean AOT values, but poor correlation coefficients (less than 0.3); and the period after 07 August characterized by higher correlations (0.4-0.6) and a model positive offset of 30-50%. Furthermore, the comparison performed separately over ocean (Figure 3b) and land (Figure 3c) surfaces gives similar results

about average AOTs. This indicates at least that the two land surface and ocean AOT retrieval algorithms are consistent in terms of average AOTs. However the spatial correlations between modeled and observed data are significantly higher over the ocean than over land, in a nearly systematic manner. This could be due to a higher uncertainty in the POLDER retrieval over land (Deuzé et al., 2001) discussed in next section.

In order to determine European areas with specific behavior in terms of model/observation comparisons, we calculate the spatial distribution of correlation coefficients obtained between observed and simulated AOTs. This correlation is now calculated as a time correlation for $1.5^\circ \times 1.5^\circ$ grid cells, containing nine model grid points. The correlation distribution is shown in Figure 4. The spatial heterogeneity of correlation coefficients shows the regions where major inconsistencies between model and satellite data are expected. Lower correlations (< 0.3) are found over the Benelux countries, North of Portugal and Eastern Mediterranean where generally higher AOT values are observed.

The quantitative comparison performed over the regions highlighted in Figure 4 is shown in Figure 3d-f. Again two distinct problems are identified: i) the general positive difference between model and POLDER AOTs during the whole comparison period and over all regions, and ii) the inability of the model to simulate the AOT peaks observed on 05-06 August over Northern Europe and 03-04-05 over Portugal. Over Mediterranean areas the model exhibits the general positive bias as compared to POLDER.. It must be noticed that our results should not be much affected by the presence (or the absence) of Saharan dust particles, as the associated aerosol particles mostly lie in the coarse mode while the AOT thickness discussed here only account for aerosols in the fine mode. Therefore the relatively low correlations over this area cannot be due to the difficulty of the model to simulate Saharan dust. We now give tentative explanations for these problems.

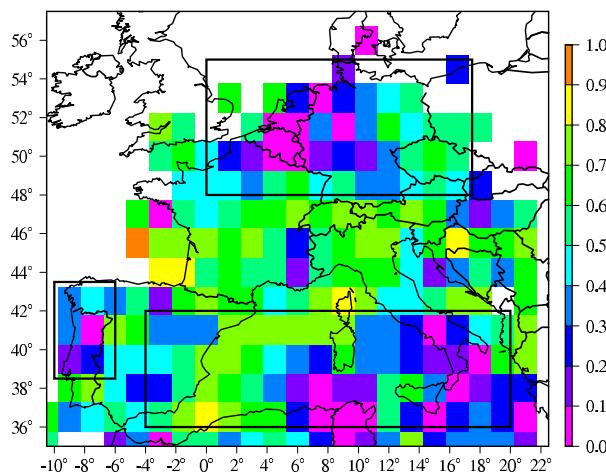


Figure 4 : Time correlations between simulated and POLDER retrieved AOT across Europe during the summer 2003 heat wave (from 1 to 15 August 2003).

4.4 On the origin of the systematic difference between model and POLDER data

The systematic difference between average model and observed AOTs suggests that either the model significantly overestimates the aerosol load in these regions, or the POLDER retrievals underestimate the background aerosol levels due to the uncertainties in aerosol retrieval algorithms. In order to answer this question, we intercompare model and observations coming from POLDER and AERONET only when and where these data are simultaneously available during the heat wave event. Results are summarized in Figure 5. There is also a clear systematic difference between POLDER and Sun photometer AOTs, even though the correlation between the two sets of data is relatively high, 0.72. Now CHIMERE AOTs compare much better (in amplitude) with AERONET AOTs than with POLDER AOTs. However, the CHIMERE/POLDER and CHIMERE/AERONET correlation coefficients are comparable and reach respectively 0.64 and 0.61 if the episode of 05-06 August is excluded. This indicates that the previously discussed systematic model overestimation of satellite data may be related to a negative bias in POLDER retrievals. On Figure 5b we display the ratio of the POLDER- to AERONET-derived AOT data as a function of the Angstrom exponent. Values below one correspond to POLDER underestimation. The Angstrom exponent indicates that POLDER underestimation is more important for larger aerosol particles in the accumulation mode than for smaller ones.

The underestimation of the POLDER AOT at 865nm is consistent with previous POLDER validation studies (Deuzé et al., 2001) and can be explained by large uncertainties in the aerosol retrievals from satellite data. The satellite underestimation could be associated to numerous factors such as (i) uncertainties in the surface polarization correction, (ii) underestimation in the detection of fine fraction of dust particles, or (iii) the incorrect choice of the aerosol model used for the retrieval of aerosol optical properties. According to Deuzé et al. (2001) and Nadal and Bréon (1999), the surface polarization contribution used in POLDER retrievals is not accurate enough and may lead to large errors in low AOT conditions.

Figure 5a, and the comparison with AERONET data shows the probable absence of bias in the model AOTs. However, as discussed below, the model largely underestimates some of the Sun photometer data on 05 and 06 August, in agreement with the previous comparison with POLDER data. This problem is discussed now.

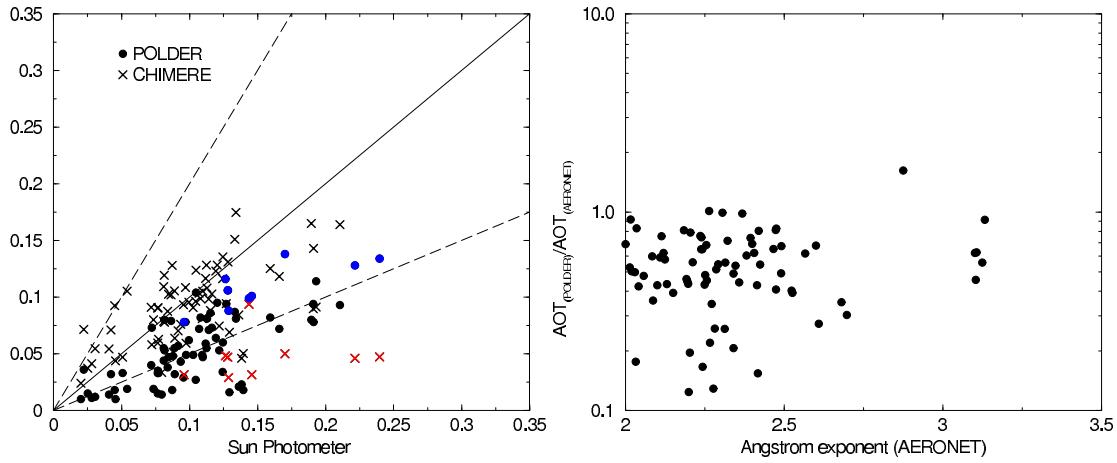


Figure 5 : (a) Scatter plots of satellite (dots) and model (crosses) retrieved vs AERONET observed AOT at 865 nm. Color points correspond to the stations influenced by smoke plume advection that occurred on 05 and 06 August. The number of used data is 78. Solid line is the 1:1 ratio and dotted lines are a factor of 2 departure. (b) The ratio of the AOT derived from POLDER and AERONET as a function of the Angstrom exponent. The location of AERONET stations is indicated in Figure 7b.

4.5 AOT peaks and the advection of smoke particles from Portugal forest fires

Comparison results obtained for Northern Europe (Figure 3e) and the Portugal region (Figure 3f), show the difficulty of the model to reproduce the intense AOT peaks observed during the period from 03 to 06 August. These exceptionally high AOT values are found in satellite retrievals on 03 and 04 August over Portugal and on 05 and 06 August over Benelux. The poor agreement between model and satellite data also results in low correlation coefficients.

Numerous factors could be incriminated for these problems such as (i) cloud contamination in the POLDER data or (ii) errors in model simulations including uncertainties in aerosol parameterisation, missing processes or sources. The satellite data for this period have been carefully screened. We examined the fine mode Angstrom exponent which is a good indicator of the particle size and could be used to detect the presence of clouds and dust aerosols associated with lower Angstrom values, typically from 0.3 to 1. The POLDER-derived Angstrom exponent ranges from 2 to 2.5 and indicates that aerosols over Portugal and The Netherlands are mainly composed of small particles present in polluted air masses, which eliminates the possibility of cloud and dust contamination.

Several reasons led us to believe that the model is missing a key source of aerosols during this period, due to the violent wildfires that occurred in many areas, especially in central Portugal. First, routine aerosol measurements (air quality monitoring, <http://www.lml.rivm.nl/>) do not display particularly high ground concentration of aerosol particles (PM_{10}) on 05 August. The model simulated aerosol ground concentrations

are of comparable magnitude to the observed ones (in the range 15-35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at 11:00 UTC). Thus anthropogenic pollution is not responsible for the high AOT values above The Netherlands, and high AOTs are most likely due to elevated aerosol layers. The presence of such elevated aerosol layers is confirmed by backscatter lidar vertical profiles at 1064 nm (Figure 6) obtained at Cabauw (51.97N, 4.93E, The Netherlands) on 05 August at 11:00 UTC: profiles clearly show aerosols capped in a layer ranging from 3 to 4 km.

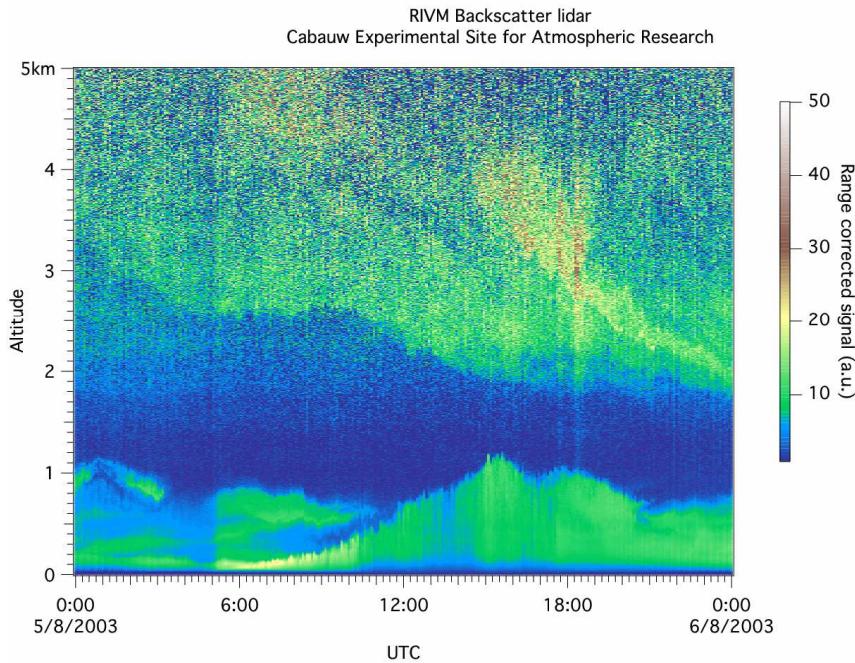


Figure 6 : Diurnal evolution of the aerosol vertical distribution on 5 August 2003 over Cabauw, The Netherlands. The color code in arbitrary units displays the relative strength of the backscatter. An elevated aerosol layer, decoupled from the planetary boundary layer is present above 2 km altitude.

Since these aerosols are not locally produced, they are certainly long-ranged transported. To assess this statement we calculated NOAA Hysplit model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, <http://www.arl.noaa.gov>) back-trajectories ending over the Netherlands on 05 August at altitudes of 3 to 4 km. The back-trajectories (not shown) clearly indicate that the elevated aerosol layer located over The Netherlands crosses the Portuguese forest fire zone and also the high AOT zone located over the north of Portugal on 02-03 August. According to MODIS satellite images, during this period (02 and 03 August) the north of Portugal faced an extreme forest fire event that generated the important smoke plumes (<http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov/>) that could have been transported far away from their sources. This suggests that the huge AOTs observed in Portugal and over The Netherlands have the same origin: the Portuguese forest fires.

The POLDER image of 05 August (Figure 7a) also indicates that the fires smoke have been transported across the Bay of Biscay to Northern Europe. Parts of the aerosol cloud can be seen over the Benelux area as well as over the British Isles and Ireland. We confirm this finding by, carrying out “passive tracer” runs with the CHIMERE model. A passive tracer (no chemistry and deposition) is introduced in the model in order to account for the emission of primary aerosols due to forest fires and their subsequent transport in the atmosphere. The tracer is emitted, with an arbitrary amplitude within the lower troposphere column (ground to 4km) from 02 (10:00 UTC) to 04 August (23:00 UTC) over the model grid cells corresponding to active fire spots (-8°W, 40°N) detected by MODIS Rapid Response System (NASA/GSFC, <http://rapidefire.sci.gsfc.nasa.gov/>). Figure 7b shows the location of the simulated smoke plume on 05 August over Europe. The tracer is actually transported to an altitude of 3-4 km in the anticyclonic flux from Portugal to Northern Europe, across Great Britain. These results are consistent with previous back-trajectories, lidar data, and also the similarity between the structures in Figures 7a and 7b is striking. This model result, together with the other information we had, confirms that carbonaceous aerosols advected from forest fires in Portugal are the most probable origin of the high AOT observed over The Netherlands on 5 August.

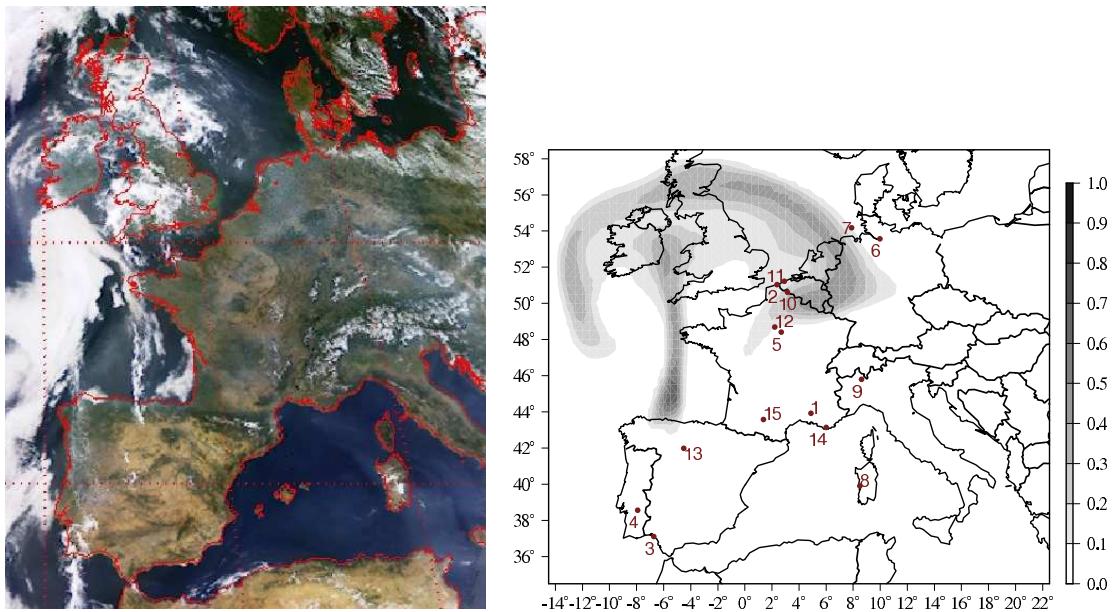


Figure 7 : (a) POLDER-2 image (composite Red-Green-Bleu) over Europe on 05 August (courtesy of LOA and CNES/NASDA). (b) Advection of smoke particles coming from forest fires in Portugal, over Northern Europe on 5 August as simulated by CHIMERE model between 3000 and 4000 meters. AERONET stations used in this study are also indicated (including ¹Avignon (9), ²Dunkerque (4), ³El Arenosillo (5), ⁴Evora (7), ⁵Fontainebleau (2), ⁶Hamburg (5), ⁷Helgoland (2), ⁸IMC Oristano (5), ⁹Ispra (10), ¹⁰Lille (3), ¹¹Oostende (3), ¹²Palaiseau (6), ¹³Palencia (1), ¹⁴Toulon (7), ¹⁵Toulouse (8); the number of AERONET data available at each station is indicated in brackets).

4.6 Evidence of huge smoke thermals

Another important finding concerns the tracer's injection altitude required for the propagation of the fire smoke. Due to their high temperature the fire-emitted carbonaceous particles are directly injected into the atmosphere up to 3 to 4 km of altitude and may be transported on several hundred kilometers. The additional tracer sensitivity tests demonstrated that the classical convective scheme used in the model is not efficient enough to represent the thermal updraft of fire smoke plumes. In order to determine the original altitude of the emitted smoke plume, tracers have been emitted function of the atmospheric stability (Figure 8), respectively within the boundary layer (BL) and into the free troposphere (FT). The boundary layer emitted particles usually stay in the mixed layer during the day and are partially capped into a residual layer when the boundary layer collapses and could be long-ranged transported. Figure 8 shows that the boundary layer tracer (BL) is transported further to the Atlantic Ocean and does not explain the concentrations observed over the Netherlands. Only the tracer (FT) directly emitted in the free troposphere reaches the Netherlands and explains the patterns observed in POLDER data. This experiment constitute an undeniable proof that smoke particles emitted at the surface are directly injected into the free troposphere up to 3-4 km of altitude and long-range transported until Northern Europe.

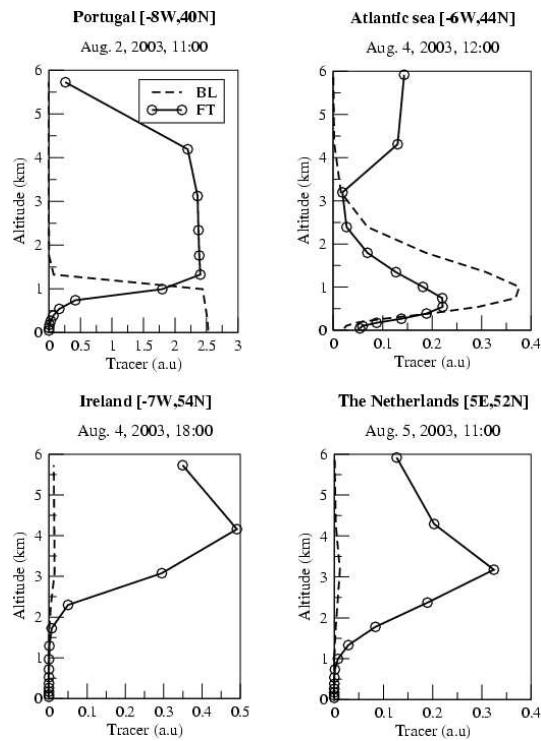


Figure 8 : Transport of smoke particles from forest fires in Portugal through Europe as simulated by CHIMERE model. Vertical profiles of boundary layer (BL) and free troposphere (FT) emitted tracers (a.u: arbitrary unit) are presented at different locations.

5. Summary and Conclusion

This study attempted to describe the aerosol optical thicknesses encountered during the great European heat wave of August 2003 by comparing data derived from the POLDER-2 satellite sensor, the AERONET ground-based measurements and simulations from the regional chemistry-transport model CHIMERE. It is demonstrated that the period from 1 to 15 August has a exceptionally high load of aerosol: the observed mean AOT is a factor of 2 higher than during other summer 2003 months, which were also generally polluted months.

The model/observation comparison shows a fair agreement between the main spatial structures. However the model accumulation-mode AOTs are systematically higher than the POLDER AOTs (at 865 nm). The comparison with AERONET ground-based measurements indicates that this difference results from a negative bias in the POLDER retrievals. This bias seems to occur both for land and ocean types of surfaces and was reported in previous studies (Deuzé et al., 2000, Deuzé et al., 2001). The amplitude of the simulated AOTs is in better agreement with sun photometer data than with POLDER data. However POLDER data have a spatial coverage that allows the evaluation of the model at the scale of the European continent on a grid while AERONET data do not.

There are features that are not reproduced at all by the model, especially during the 02-06 August period over Portugal, The Netherlands, parts of the British Isles and Ireland, where AOTs are very high by patches. We demonstrate that these aerosol “clouds” are likely to come from the intense forest fires that occurred over Portugal at the beginning of August 2003. The smoke particles generated by the forest fires are transported far away from their sources and affect significantly the aerosol optical properties over Europe during the heat wave episode. The sporadic emissions of aerosols due to forest fires or dust events are not accounted in the current model which dominates the underestimations of the simulated aerosol optical properties during the beginning of the heat wave period.

This comparison highlighted the unique advantage of the use of satellite data to assess model performances, but also the difficulties and limits of this type of verification due to large uncertainties involved in satellite and model retrievals of aerosol optical properties.

Acknowledgements

The authors acknowledge Raymond Armante and Christophe Pietras, Pierre-Simon Laplace Institute, France, for their technical support. We are grateful to the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) for providing POLDER data used in this study. We also thank AERONET Principal Investigators for collecting and providing the Sun photometer data needed to accomplish this study. This research has been financially supported by ADEME and AIRPARIF.

References

- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., Rouil, L., (2004), Aerosol modeling with CHIMERE – Preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, 38, 2803-2817.
- Chiappello I., Goloub P., Tanré D. et al., (2000), Aerosol detection by TOMS and POLDER over oceanic regions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105 (D6), 7133-7142.
- Chin, M., P. Ginoux, S. Kinne, O. Torres, B. N. Holben, B. N. Duncan, R. V. Martin, J. A. Logan, A. Higurashi, and T. Nakajima, (2004), Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sun photometer measurements, *J. Atmos. Sci.*, 59, 461-483.
- Deschamps, P.Y., Bréon, F.M., Leroy, M., Podaire, A., Bricaud, A., Buriez, J.C., and Seze, G., (1994), The POLDER Mission: Instrument Characteristics and Scientific Objectives, *IEEE Trans. Geosc. Rem. Sens.* 32, 598-615.
- Deuzé J.L., Goloub P., Herman M., Marchand A., Perry G., Susana S., Tanré D., (2000), Estimate of the aerosol properties over the ocean with POLDER on ADEOS-1, *J. Geophys. Res.*, 105 (D12), 15329-15346.
- Deuzé J.L. et al., (2001), Remote sensing of aerosols over land surfaces from POLDER-ADEOS-1 polarized measurements, *J. Geophys. Res.*, 106, D5, 4913-4926.
- Goloub P., and Arino O., (2000), Verification of the consistency of POLDER aerosol index over land with ATSR-2/ERS-2 fire product, *Geophys. Res. Lett.*, 27 (6), 899-902.
- Hänel, G., (1976), The properties of atmospheric aerosols as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air, *Adv. Geophys.* 19, 73-188.
- Herman, M., J. L. Deuzé, C. Devaux, P. Goloub, F. M. Bréon, D. Tanré, (1997), Remote sensing of aerosols over land surfaces including polarization measurements and application to POLDER measurements, *J. Geophys. Res.*, 102(D14), 17039-17050, 10.1029/96JD02109.

- Hodzic, A., Chepfer, H., Vautard, R., Chazette, P., Beekmann, M., Bessagnet, B., Chatenet B., Cuesta, J., Drobinski, P., Goloub, P., Haefelin, M., Morille, Y., (2004), Comparison of aerosol chemistry-transport model simulations with lidar and sun-photometer observations at a site near Paris, *J. Geophys. Res.*, 109, D23201, doi: 10.1029/2004JD004735.
- Holben, B.N., T.F. Eck, I. Sluster, D. Tanré, J.P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J.A. Reagan, Y.J. Kaufman, T. Nakajima F. Lavenu, I. Jankowiak, and Z. Smirnov, (1998), AERONET-A federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Rem. Sens. Environ.*, 66, 1-16.
- Kaufman Yoram J., Tanré D. & Boucher O., (2002), A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature*, September 2002.King M.D., Kaufman Y.J., Tanré D., Nakajima T., (1999), Remote sensing of Tropospheric aerosols from Space: Past, Present, and Future, *Bull. Amer. Met. Soc.*, 80, 2229-2259.
- Leroy M., Deuzé J.L., Bréon F.M., Hautecoeur O., Herman M., Buriez J.C., Tanre D., Bouffies S., Chazette P., and Roujean J.L., (1997), Retrieval of atmospheric properties and surface bidirectional reflectances over the land from POLDER, *J. Geophys. Res.*, 17023-17037.
- Li, Z., Goloub, P., Devaux, C., Gu, X., Qiao, Y., Zhao, F., Chen H.B, Chatenet B., (2004), Aerosol polarized phase function and single-scattering albedo retrieved from ground-based measurements, *Atmospheric Research*, 71 233241.
- Myhre G., Stordal F., Johnsrud M., Ignatov A., Mischenko M.I., Geogdzhayev I.V., Tanre D., Deuze J.L., Goloub P., Nakajima T., Higurashi A., Torres O., Holben B., (2004), Intercomparison of satellite retrieved aerosol optical depth over the ocean, *J. Atmospheric Sciences*, 61 (5): 499-513.
- Nadal, F.,and F.M. Bréon, (1999), Parameterization of surface polarized reflectance derived from POLDER spaceborne measurements, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 37, 1709-1718.
- Rasool, I., Baldi, M., Wolter, K., Chase T.N., Otterman, J., Pielke, R.A., (2004), August 2003 heat wave in Western Europe: An analysis and perspectives, submitted to , *J. Geophys. Res.*.
- Remer, L.A., Tanré D., Kaufman Y. J., Ichoku C., Mattoo S., Levy R., Chu D. A., Holben B. Dubovik N., O., Ahmad Z., Smirnov A., Vanderlei Martins J., Li Rong-Rong, (2002), Validation of MODIS Aerosol Retrieval Over Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 29, doi:10.1029/GL013204.
- Schmidt, H., and D., Martin, (2003), Adjoint sensitivity of episodic ozone in the Paris area, to emissions on the continental scale, *J. Geophys. Res.*, 108, D17, 4313.
- Tanré D, Bréon FM, Deuzé JL, et al, (2001), Global observation of anthropogenic aerosols from satellite, *Geophys. Res. Lett.*, 28 (24): 4555-4558.
- Vautard, R., B. Bessagnet, M. Chin, L. Menut, (2004), On the contribution of natural Aeolian sources to small particle concentrations in Europe: testing hypotheses with a modelling approach, *Atmospheric Environment*, submitted.

Chapitre 8

Conclusions et Perspectives

Ce chapitre présente une synthèse des principaux résultats et apports scientifiques de cette thèse aux problématiques de la modélisation des aérosols à l'échelle régionale. Les perspectives offertes par ce travail, ainsi que les enjeux scientifiques à venir en matière de pollution particulaire sont également discutés.

8.1 Objectifs et résultats

La modélisation des aérosols est devenue depuis quelques années un enjeu majeur dans la compréhension des processus d'émissions et d'évolution des particules dans l'atmosphère permettant la prévision des épisodes de pollution. Bien que des paramétrisations théoriques sophistiquées aient été développées pour modéliser les processus complexes gouvernant la formation et l'évolution des aérosols, les modèles d'aérosols comportent encore de nombreuses incertitudes.

Ce travail de thèse a ainsi été motivé à la fois par ce besoin de mieux connaître les faiblesses des outils de modélisation des aérosols et la nécessité de disposer de nouvelles méthodes de validation pour permettre une évaluation tridimensionnelle des modèles. Deux questions se posent aujourd'hui aux modélisateurs :

- *Les modèles actuels reproduisent-ils correctement la distribution spatio-temporelle des différents constituants de l'aérosol près/loin des sources d'émission ?*
- *Quels sont les outils permettant d'évaluer les modèles ?*

Le principal objectif de cette thèse a donc été de mettre en place des méthodes de validation pour une évaluation objective et exhaustive des modèles d'aérosols. Cette validation a été basée sur l'utilisation conjointe d'un grand nombre de mesures indépendantes telles que les observations au sol fournies par les réseaux de qualité de l'air, les mesures détaillées des campagnes, ainsi que les données de télédétection active et passive depuis le sol et l'espace. La confrontation entre les observations et les simulations a visé d'une part l'identification et la réduction des erreurs de modélisation, et d'autre part la caractérisation des propriétés des aérosols au voisinage d'une agglomération urbaine (Paris).

Ces objectifs ont été abordés autour de deux axes principaux et ont abouti aux résultats suivants :

8.1.1 Évaluation statistique des erreurs de modélisation en surface

Étude statistique

Nous avons cherché tout d'abord à évaluer la capacité du modèle CHIMERE à simuler la variabilité spatio-temporelle de la masse totale des aérosols à la fois en milieu urbain et périurbain (près des sources), et sur les stations de fond (loin des sources). Pour cela, des comparaisons systématiques ont été menées sur une base annuelle avec les observations au sol.

Sur les stations de fond, la comparaison a révélé la tendance du modèle à sous-estimer de façon importante et systématique la masse totale de PM₁₀, particulièrement en été. Nous avons montré que ce manque de masse pouvait être attribué d'une part à la formulation trop simplifiée de la chimie et de la thermodynamique des aérosols organiques secondaires qui donne lieu à d'importantes sous-estimations de leurs concentrations, et d'autre part à la non prise en compte de la masse d'aérosols provenant de la resuspension de matière tellurique. Les études de sensibilité menées sur ce type de sources ont confirmé qu'une augmentation artificielle des SOA ou encore la prise en compte des poussières telluriques dans le modèle CHIMERE permettait d'améliorer considérablement les simulations.

Sur les stations urbaines, l'étude a mis en évidence une forte surestimation des concentrations simulées de PM₁₀ en hiver, marquée par des pics journaliers irréalistes. Nous avons établi que ces erreurs résultaient principalement de la surestimation des émissions anthropiques de PM associées à un mélange vertical trop faible en zone urbaine. La réduction des émissions de 30% et les modifications apportées au calcul de la hauteur de la couche limite urbaine, notamment par la prise en compte des flux anthropiques liés au chauffage urbain, ont permis d'améliorer considérablement les performances du modèle. Il est à noter que les incertitudes de mesure liées à l'évaporation du nitrate d'ammonium en hiver contribuent aussi aux divergences entre les simulations et les observations de la masse totale de PM₁₀. En été en revanche, le modèle reproduit de façon plus réaliste les concentrations moyennes journalières des PM₁₀. Cependant, l'analyse statistique des erreurs effectuée sur les stations urbaines a montré que ces bons résultats résultaient d'une compensation d'erreur entre la sous-estimation des concentrations de fond et leur surestimation près des sources. Les différences constatées entre l'été et l'hiver indiquent que les concentrations sur les stations urbaines sont essentiellement pilotées par les émissions anthropiques.

Cette validation effectuée à partir des observations au sol a permis une première évaluation du nouvel inventaire d'émissions de particules en région parisienne. L'étude a diagnostiqué une surestimation des émissions pour le secteur résidentiel en hiver de 30 à 50% dans la ville de Paris, montrant les limites de la méthodologie utilisée pour spatialiser les émissions.

Étude de cas : Épisodes de pollution estivale lors de la campagne ESQUIF

Cette validation à l'échelle urbaine a été complétée par une étude détaillée de la chimie de l'aérosol dans le cadre de la campagne ESQUIF qui s'est déroulée en région parisienne au cours

de l'été 2000. Nous avons montré que le modèle CHIMERE simulait correctement la fraction relative des différents composés de l'aérosol, à l'exception des aérosols organiques secondaires dont la sous-estimation a été confirmée. Cette étude a également permis une première caractérisation de l'aérosol urbain en Ile-de-France : les simulations et les observations s'accordent à dire que l'aérosol parisien est dominé par les composés primaires d'origines anthropique et biogénique (30-40%) et les composées inorganiques (35-40%) comprenant le nitrate, le sulfate et l'ammonium. La fraction organique secondaire représente quant à elle entre 10 et 15% et les poussières minérales près de 10%. Même si la proportion des différents composés est respectée dans les simulations, leurs masses respectives restent difficiles à simuler (généralement sous-estimées).

Cette validation détaillée de la composition et de la granulométrie de l'aérosol a mis en évidence l'incapacité du modèle à reproduire le caractère bimodal des distributions en masse des aérosols inorganiques : l'absence de nitrates grossiers dans les simulations du modèle a permis de constater l'importance des processus de formation des aérosols par voie hétérogène en présence de poussières minérales. La non prise en compte des ces réactions peut expliquer la sous-estimation importante de la masse totale de nitrates au sud de l'Europe constatée dans les simulations à l'échelle continentale.

Ces résultats ont motivé l'introduction dans le modèle de nouvelles paramétrisations permettant la formation de nitrates dans le mode grossier par réaction hétérogène de l'acide nitrique avec le carbonate de calcium contenu dans les poussières minérales. La production de nitrates s'est révélée très sensible à la valeur du coefficient de captation de l'acide nitrique sur les poussières minérales. En raison de fortes incertitudes sur la valeur de ce coefficient, cette paramétrisation a été déterminée par ajustement avec les observations.

Les mesures de la campagne ESQUIF ont également fourni un cadre idéal pour tester les variables dynamiques et la capacité du modèle à simuler le panache urbain de particules lors de deux épisodes de pollution estivale du mois de juillet 2000. Les comparaisons effectuées ont montré que le modèle météorologique MM5 permettait de restituer les champs dynamiques à l'échelle régionale, pré-requis essentiel à la simulation des polluants. Par conséquent, la position du panache a été correctement reproduite par le modèle CHIMERE. Il a été montré également que les propriétés optiques des aérosols sont un bon traceur du panache et permettent de suivre son évolution spatio-temporelle.

La validation des modèles est donc aujourd'hui fortement limitée, à la fois par les incertitudes de mesure intervenant notamment sur la spéciation chimique de l'aérosol (une large fraction de la masse n'est pas identifiée), et par le manque d'observations directes en altitude.

8.1.2 Évaluation de la distribution verticale des aérosols à partir des données de télédétection

Étude statistique

Pour une validation tridimensionnelle du module d'aérosol, la télédétection active (lidar) et passive (photomètre et radiomètre) offre des perspectives nouvelles. Ces données sont disponibles

aujourd’hui en continu sur un grand nombre de sites au sol et sont fournies par certains satellites. Elles nous renseignent sur la quantité et la nature des aérosols contenus dans la colonne atmosphérique via leurs propriétés optiques, mais restent actuellement sous-exploitées car elles ne sont pas directement comparables avec les sorties de modèles. Leur utilisation dans le cadre de la validation des modèles a donc nécessité le développement d’une interface de calcul permettant la restitution des propriétés optiques (coefficients d’extinction, épaisseur optique, réflectivité lidar,...) des aérosols à partir de leurs concentrations simulées et en tenant compte de leur composition chimique et de l’humidité ambiante. Ce travail a ensuite abouti à la simulation de profils de rétrodiffusion lidar dans le modèle. D’un point de vue méthodologique, nous avons privilégié une comparaison directe avec les observations brutes afin d’éviter l’introduction d’hypothèses supplémentaires pour inverser le signal lidar.

Les résultats de la comparaison systématique des propriétés optiques des aérosols simulés par CHIMERE et observés par le lidar et le photomètre en région parisienne en 2002-2003 indiquent que le modèle reproduit de façon réaliste la distribution verticale des aérosols. Cela signifie que le mélange vertical est correctement simulé dans le modèle et que l’évolution diurne de la couche limite est bien reproduite par le modèle météorologique MM5. Les résultats obtenus confirment également la sous-estimation des concentrations de PM₁₀ en été, déjà constatée lors des comparaisons avec les stations au sol, et montrent qu’elle peut être attribuée à la sous-estimation de la masse des SOA, optiquement active.

Étude d’un épisode de pollution extrême à l’aide des données POLDER

La validation du modèle à partir des données de télédétection a ensuite été étendue aux observations du satellite POLDER afin d’étudier l’épisode de pollution qui a touché l’Europe au cours de la canicule de l’été 2003. L’intercomparaison des épaisseurs optiques simulées par le modèle et celles dérivées des observations POLDER et AERONET a montré à la fois la capacité du modèle à simuler la distribution spatiale des particules au cours de cet épisode généralisé et a permis de mieux comprendre les processus dominant le signal optique des aérosols. Nous avons vu que les épaisseurs optiques issues des satellites comportent de fortes incertitudes, notamment au-dessus des continents. Ainsi, la difficulté principale lors de leur utilisation réside dans la quantification de ces erreurs liées à la fois aux hypothèses de calculs prises lors de l’inversion des radiances satellitaires et à la correction du signal dû à la surface.

Cette comparaison souligne également les limites de l’utilisation d’un modèle régional, qui ne permet pas de prendre en compte les épisodes de poussière saharienne et surtout les émissions sporadiques d’aérosols dues aux feux de forêt. Ces couches d’altitude peuvent dominer le signal optique d’aérosol observé et ainsi masquer complètement la contribution à ce signal de la pollution au sol, ce qui rend difficile actuellement l’utilisation des seules données satellites pour la surveillance de la qualité de l’air.

Ces résultats montrent clairement que les données de télédétection apportent une aide à la compréhension des processus d’émissions et du transport des particules dans la basse troposphère, et donc à la validation tridimensionnelle des modèles régionaux. Dans le cas des données satellites,

l'étude nous incite à une grande prudence quant à leur interprétation et à leur utilisation dans le cadre de l'étude de la pollution urbaine.

Ce travail de validation réalisé au cours de la thèse a constitué une étape clé dans le développement du module d'aérosol du modèle CHIMERE utilisé actuellement pour la prévision des concentrations d'aérosols en Ile-de-France.

8.2 Perspectives de ce travail et enjeux scientifiques à venir

Les travaux menés au cours de cette thèse ont permis de comprendre les limites d'utilisation du modèle CHIMERE et d'ouvrir de nouvelles pistes de recherche visant son amélioration et son utilisation pour les études futures. Les développements sont à poursuivre sur la paramétrisation des processus de formation des aérosols dans le modèle, sur la prise en compte de leur interaction avec les phases gazeuse et aqueuse ou encore sur la mise en place d'une synergie d'utilisation des modèles et des observations.

Vers une meilleure prise en compte des processus

- La sous-estimation de la fraction organique secondaire mise en évidence dans cette thèse indique que des progrès doivent être réalisés d'une part dans la paramétrisation des mécanismes chimiques en phase gazeuse conduisant à la formation des espèces organiques secondaires à partir des COV anthropiques et biogéniques, et d'autre part dans la partition de ces espèces entre les phases gazeuse et particulaire. A plus long terme, il faudra également prendre en compte les interactions entre les fractions organique et inorganique de l'aérosol, ce qui nécessitera la mise en place de modèles de thermodynamique spécifiques. Ces développements sont encore largement tributaires d'expériences en laboratoire qui devront être menées afin de mieux caractériser les rendements de formation des composés condensables, ainsi que les paramètres influençant la partition entre les phases gaz/particule (influence de la température et de l'humidité).
- Les mécanismes d'émission naturelle se produisant sous l'action du vent et de la turbulence sont rarement pris en compte dans les modèles régionaux, alors que ces particules primaires peuvent contribuer de façon significative à la masse totale des PM. Les paramétrisations actuelles doivent être améliorées et testées à l'aide de données expérimentales afin de permettre une simulation plus réaliste des processus d'érosion, de soulèvement des poussières du sol ou des émissions de sels marins.
- Nous avons montré que la réaction en phase hétérogène de l'acide nitrique avec le carbonate de calcium pouvait jouer un rôle important dans la formation des nitrates dans le mode grossier, notamment au sud de l'Europe. En suivant le même principe, d'autres réactions se produisant sur la surface des poussières minérales devraient être introduites dans le modèle, telles que la réaction de l'acide nitrique avec le chlorure de sodium qui conduit à la formation de nitrates au-dessus des océans et près des régions côtières.

- Les modèles d'aérosols destinés à l'étude de la qualité de l'air sont généralement basés sur une représentation sectionnelle en masse, car les normes actuelles en matière de qualité de l'air portent sur la masse des particules. Cependant, comme nous l'avons montré au cours de la thèse, cette approche ne permet pas une détermination précise du nombre de particules, paramètre déterminant pour l'étude de leur impact sur la santé : le passage de la granulométrie en masse à celle en nombre introduit d'importantes erreurs de calcul (amplifie les erreurs liées à la diffusion numérique) notamment lorsqu'il s'agit de particules ultrafines. Une caractérisation plus précise de la distribution en nombre des fines particules constitue un réel enjeu pour les modèles futurs qui devront répondre aux attentes sanitaires. Pour cela de nouvelles approches devront être utilisées pour la paramétrisation de la granulométrie des particules, telles que la méthode sectionnelle du centre mobile (Gelbard ; Lurmann et al. 1997) qui permet de mieux conserver le nombre et la masse.

Les futurs développements devront également porter sur la prise en compte des interactions entre les aérosols et les phases gazeuse et aqueuse :

- *Influence des aérosols sur les taux de photolyse*

Les analyses des données lidar et POLDER ont permis de mettre en évidence à plusieurs reprises la présence en altitude de couches d'aérosols désertiques ou de nuages de fumées (générés par les feux de biomasse) au dessus de l'Europe. Ces particules sont responsables de très fortes épaisseurs optiques et leur présence peut modifier de façon importante les flux radiatifs et par conséquent avoir un impact sur la pollution photochimique. Les modèles futurs ne pourront plus ignorer l'impact de ces particules sur les taux de photolyse et donc sur la formation de l'ozone dans les agglomérations urbaines où la prévision de la qualité de l'air constitue une préoccupation majeure. Afin de permettre le calcul des fréquences de photolyse, les modèles de chimie-transport devront être couplés avec des codes radiatifs. Les modèles régionaux sont particulièrement bien adaptés à ce type d'étude car ils permettent de simuler avec précision la composition de l'aérosol, paramètre qui peut influencer les réactions de photolyse : par exemple, le carbone suie bien que minoritaire dans la phase aérosol diminue considérablement le flux actinique contrairement aux autres composés.

- *Interactions aérosols/nuages*

Les interactions entre les aérosols et les nuages, via les processus de condensation et d'évaporation, jouent un rôle essentiel dans l'évolution des particules dans l'atmosphère et sur leur impact sur le bilan radiatif terrestre. Ainsi, les aérosols peuvent servir de noyaux de condensation lors de la formation des nuages et se retrouver incorporés dans les gouttelettes nuageuses. Dans un environnement pollué, le nombre de ces noyaux disponibles augmente, ce qui conduit à la formation de gouttelettes plus petites et donc plus nombreuses pour un même contenu en eau, affectant ainsi l'albédo planétaire et les précipitations. Ces effets indirects des aérosols anthropiques ont fait l'objet de nombreuses études de modélisation à l'échelle globale (ex. Haywood and Boucher (2000), Quaas et al. (2004)), mais des incertitudes subsistent quant à leur évaluation quantitative. Les paramétrisations complexes de la chimie et de la thermodynamique des aérosols, réservées actuellement aux modèles

de chimie-transport régionaux, pourraient être utilisées dans les modèles globaux afin de mieux représenter ces effets des aérosols.

Par ailleurs, selon l'étude de Blando and Turpin (2000), les interactions aérosol/nuages pourraient également être une source importante d'aérosols secondaires organiques. Les composés organiques volatils gazeux peuvent être dissous dans les gouttelettes nuageuses, puis oxydés en composés organiques peu volatils qui sont alors transférés en phase particule après l'évaporation des gouttelettes. Ces processus de formation des SOA ne sont pas aujourd'hui pris en compte dans les modèles de chimie-transport.

Vers des mesures plus précises

Un second point particulièrement problématique aujourd'hui est la disponibilité et la qualité des mesures de particules. Au cours de la thèse un intérêt particulier a été porté à la compréhension des incertitudes liées à la mesure des aérosols. Dans ce domaine il reste encore de nombreuses inconnues et des progrès doivent être réalisés prioritairement sur la réduction des artefacts d'échantillonnage et sur la restitution de la composition chimique des aérosols :

- Pour les mesures *in situ*, les artefacts de mesure liés à l'échantillonnage et à l'analyse des données peuvent engendrer des erreurs importantes ($> 30\%$ pour le TEOM en hiver). Le chauffage et la durée d'exposition des échantillons devront être réduits afin de limiter les pertes de masse liées à l'évaporation de certains composés semi-volatils. C'est notamment le cas des mesures de la granulométrie en masse et de la composition des aérosols, effectuées par prélèvement sur filtre avec des pas d'échantillonnage de plusieurs heures, voire de plusieurs jours. La durée d'exposition constitue également un frein à l'étude de l'évolution diurne de ces composés. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux outils rapides permettant de sonder la composition chimique au niveau moléculaire.
- Il est également urgent d'améliorer les méthodes permettant la caractérisation de la composition chimique de l'aérosol : actuellement entre 20 et 40% de la masse totale de l'aérosol ne sont identifiés. Des progrès doivent être réalisés également dans la spécification de la fraction organique afin de permettre l'identification des fractions primaires et secondaires, et la distinction des espèces anthropiques et biogéniques. Les composés organiques constituent une fraction importante de la masse des petites particules et leur caractérisation présente un enjeu sanitaire en raison de leur toxicité.
- Enfin, en ce qui concerne les mesures de rétrodiffusion lidar effectuées à partir du sol, il serait important de diminuer la hauteur de recouvrement (actuellement entre 200 et 800 m) afin de permettre une meilleure caractérisation de la pollution particulaire près du sol.

Vers une utilisation conjointe des modèles et des observations

L'utilisation des données de télédétection lidar et photomètre fournies par les satellites ouvrent des perspectives importantes en matière de modélisation et de prévision des aérosols à l'échelle régionale. Ces instruments équipent les missions spatiales récentes et à venir telles que TERRA/MODIS

(MODerate resolution Imaging Spectroradiometer) ou CALIPSO (Cloud Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations) et permettent de restituer les propriétés optiques des aérosols dans la basse troposphère avec de fines résolutions spatiale et verticale. L'expérience acquise au cours de cette thèse sur la restitution des propriétés optiques et des profils lidar à partir des simulations modèles, ainsi que sur les incertitudes liées aux données spatiales pourra être mise à profit dans le cadre des futurs projets scientifiques qui viseront à valider les modèles et à les contraindre via l'assimilation de données satellitaires. C'est notamment le cas des projets PROMOTE et GEMS de l'agence spatiale européenne qui prévoient d'assimiler les données satellitaires dans les modèles de chimie-transport afin de permettre une meilleure initialisation de ces modèles pour la prévision. Une réflexion devra être menée quant au choix des variables à assimiler (profils lidar et/ou épaisseurs optiques intégrées ; données brutes (radiances) ou données inversées).

L'utilisation conjointe des modèles et des observations de télédétection spatiale permettra également de mieux comprendre le transport régional des aérosols et de suivre l'évolution des propriétés des particules lors de leur vieillissement. Ce dernier point nécessitera également une bonne connaissance des relations qui existent entre la composition chimique des particules et leurs propriétés optiques étudiées au cours de ce travail de thèse.

Vers l'étude de la qualité de l'air dans les méga-cités

Les zones urbaines sont des sources importantes d'émissions de polluants gazeux et d'aérosols au niveau local. Leur croissance annoncée pour les années à venir, notamment dans les pays du sud en développement, pose la question de « l'exportation de cette pollution » hors des frontières urbaines et de son influence sur la qualité d'air au niveau régional voire global. Les modèles actuels permettent de prévoir la pollution près des sources ou encore dans le panache urbain, mais seront-ils capable demain de modéliser les transformations physico-chimiques des polluants lors de leur transport interrégional/intercontinental ? Pour faire face à cette nouvelle demande, les modèles de chimie-transport régionaux devront sans doute être couplés avec des modèles globaux permettant d'évaluer les impacts de ces polluants exportés sur la qualité de l'air, les écosystèmes, et les climats régionaux et globaux.

Par ailleurs, ces modifications engendreront probablement des rétroactions complexes entre la météorologie locale et la pollution atmosphérique passant par des changements au niveau des flux de surface, de l'humidité ou encore de la hauteur de la couche limite, en raison de l'absorption du rayonnement par des concentrations localement importantes d'aérosols et de gaz polluants. Ces interactions entre la dynamique et la chimie dans les environnements pollués devront être prises en compte dans les futurs modèles. Ces questions seront abordées au cours de la campagne MIRAGE-MEX qui se déroulera à Mexico en 2006 et qui prévoit une étude prospective de la qualité de l'air dans les méga-cités du futur en se basant sur une utilisation conjointe d'un grand nombre de modèles et d'observations de surface et spatiales.

Annexe A

Couplage avec le modèle ISORROPIA

Introduction

La fraction inorganique composée principalement d'ammonium, sulfates et nitrates, constitue une part importante de la matière particulaire notamment dans le petit mode ($D < 2,5 \mu\text{m}$). La prise en compte de ces espèces minérales dans le modèle CHIMERE est effectuée à l'aide du modèle de thermodynamique ISORROPIA (Nenes et al. 1999). Ce dernier permet de déterminer à partir des concentrations totales des espèces inorganiques (gaz et particules) leur partition à l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et particulaire. Le modèle résout une succession de calculs d'équilibre thermodynamique pour le système « sulfate-nitrate-ammonium-sodium-chloride-eau » en tenant compte de la température et de l'humidité relative de l'air. Les espèces possibles dans chaque phase sont :

Phase gazeuse : NH₃, HNO₃, HCl, H₂O.

Phase liquide : NH₄⁺, Na⁺, H⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, OH⁻, H₂O, HNO_{3(aq)}, HCl_(aq), NH_{3(aq)}, H₂SO_{4(aq)}².

Phase solide : (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂, NH₄NO₃, NH₄Cl, NaCl, NaNO₃, NaHSO₄, Na₂SO₄.

En raison de sa pression de vapeur saturante très faible, l'acide sulfurique se trouve exclusivement en phase condensée. Il en est de même pour le sodium considéré uniquement en phase particulaire.

D'autre part, compte tenu de leurs propriétés hygroscopiques, les aérosols peuvent se trouver sous forme solide et/ou liquide et donc leur état est fortement influencé par l'humidité relative. Le modèle ISORROPIA est capable de traiter cette transition entre les phases solide et liquide, via le calcul de l'humidité relative de déliquescence (humidité à partir de laquelle un solide commence à se liquéfier). Dans le cas d'un mélange, on parle de MDRH (mutual deliquescence relative humidity). La Figure A.1 présente la variation de la masse d'une particule d'aérosol en fonction de l'humidité relative. Ainsi, lorsque l'humidité augmente la particule reste solide jusqu'à atteindre la MDRH de 60% dans cet exemple, puis commence à absorber de l'eau. En revanche, lorsque

l'humidité de l'air décroît la particule se trouve dans un état « métastable » avant de cristalliser et peut rester liquide pour des humidités bien plus faibles que la MDRH (phénomène d'hystérisis).

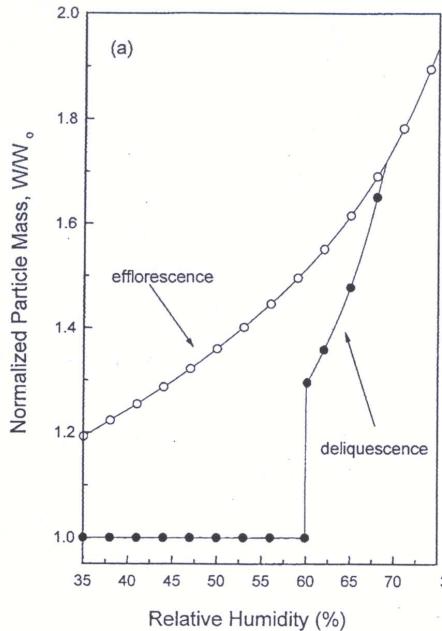


FIG. A.1 – La variation de la masse d'une particule d'aérosol composée de $\text{NH}_3/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ en fonction de l'humidité relative. Adapté d'Ansari and Pandis (1999).

Objectif

Dans le modèle CHIMERE, le calcul des concentrations à l'équilibre des espèces semi-volatiles s'effectue en mode « non-interactif » en se basant sur des valeurs précalculées par ISORROPIA (section 3.2.2.3). En effet, la partition des concentrations entre phases gazeuse et aérosol des composés inorganiques (sulfates, nitrates et ammonium) est tabulée pour des valeurs de température et d'humidité variant respectivement de 260 à 312 K et de 0,3 à 0,99 et de leurs concentrations totales (gaz+particules) allant de 10^{-2} à $65 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tableau A.1). Le sodium et le chlorure ne sont pas pris en compte dans la tabulation en raison de limitations numériques, ce qui ne permet pas de simuler le sel de mer dans la version opérationnelle du modèle.

L'utilisation de la tabulation permet incontestablement d'optimiser le temps de calcul du modèle, mais peut toutefois conduire à des erreurs de calcul notamment au voisinage de la zone de la déliquescence en raison de fortes discontinuités dans les concentrations (Figure A.1). Dans cette section, nous avons alors cherché à quantifier les éventuelles différences entre le calcul actuel basé sur la tabulation et le calcul « on-line » des concentrations à l'équilibre. Pour cela un couplage du modèle CHIMERE avec le modèle de thermodynamique ISORROPIA a été réalisé au cours de la thèse, permettant un calcul interactif des concentrations à l'équilibre. Les résultats de la simula-

TAB. A.1 – Caractéristiques de la tabulation utilisée pour le calcul des concentrations à l'équilibre thermodynamique à l'aide d'ISORROPIA.

Variable	Valeur		Incrément
	Min.	Max.	
Température (K)	260	312	2,5
Humidité relative	0,3	0,99	0,05
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{NH}_3 (\mu\text{g m}^{-3})$	10^{-2}	65	x 1,5

tion de référence basée sur la tabulation ont été comparés de façon systématique avec ceux obtenus par le couplage direct au cours de l'année 2001. Les simulations sont effectuées à l'échelle continentale (résolution horizontale de $0,5^\circ \times 0,5^\circ$) dans une configuration du modèle similaire à celle utilisée dans la section 5.3 (voir Tableau 3.5).

TAB. A.2 – Humidités relatives de déliquescence pour les espèces et les mélanges considérés par ISORROPIA pour le système « sulfate-nitrate-ammonium-eau ».

Espèce	DRH (298,15K)	Mélange	MDRH (298,15K)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,799		
NH_4NO_3	0,618	$\text{NH}_4\text{NO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,600
NH_4HSO_4	0,400	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2, \text{NH}_4\text{HSO}_4$	0,360
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	0,690	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,675

Résultats

Le Tableau A.3 présente les concentrations moyennes en phase particulaire des espèces semi-volatiles obtenues pour les deux simulations en été et en hiver. La comparaison montre que l'utilisation du couplage conduit généralement à une légère baisse des concentrations moyennes pouvant atteindre les 13% pour les nitrates, et ne dépassant pas les 2% pour les sulfates sur les sites considérés. Les concentrations de l'ammonium sont en revanche légèrement augmentées de l'ordre de 1 à 5%. En terme de masse, ces changements ne dépassent pas les $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne pour les nitrates et $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les sulfates et l'ammonium. Les très faibles différences sur les concentrations des sulfates ne sont pas surprenantes car ces derniers sont considérés entièrement en phase particulaire et ne sont influencés qu'indirectement par les changements de concentrations des autres espèces. Par ailleurs, le calcul interactif des concentrations à l'équilibre tend également à baisser la fraction de l'eau dans les particules d'environ 3 à 13% soit $0,1$ à $2,8 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tableau A.4).

Les résultats de la comparaison des concentrations horaires obtenues avec la tabulation et le calcul interactif sont illustrés sur la Figure A.2 pour la station italienne (IT01). Nous pouvons remarquer que les différences de concentrations restent généralement inférieures à $\pm 20\%$. Notons

TAB. A.3 – Les différences moyennes des concentrations obtenues entre le calcul direct et celui basé sur la tabulation pour les composés particulaires de nitrate, sulfate, et ammonium. La comparaison est effectuée sur plusieurs sites européen (section 5.3). a) en été; b) en hiver 2001.

a) Station	Nitrate ($\mu\text{g m}^{-3}$)				Ammonium ($\mu\text{g m}^{-3}$)				Sulfate ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
	C_t	C_c	ΔC_{c-t}	(%) ²	C_t	C_c	ΔC_{c-t}	(%)	C_t	C_c	ΔC_{c-t}	(%)
HU02	0,33	0,32	-10 ⁻³	-0,4	1,49	1,56	0,07	4,9	4,00	3,96	-0,03	-0,8
IT01	0,33	0,31	-3.10 ⁻³	-0,9	1,14	1,19	0,05	4,6	2,93	2,91	-0,02	-0,7
IT04	2,12	1,95	-0,17	-8,0	1,36	1,39	0,03	1,8	2,19	2,15	-0,04	-1,9
LV10	0,05	0,05	10 ⁻³	1,4	0,76	0,79	0,04	4,8	3,46	3,46	0,01	0,2
NL09	1,24	1,08	-0,16	-12,7	1,28	1,31	0,03	2,0	3,17	3,15	-0,02	-0,5
NL10	4,17	3,79	-0,38	-9,2	2,15	2,16	0,01	0,7	3,23	3,19	-0,04	-1,3
PL02	0,57	0,58	0,01	1,6	1,70	1,78	0,09	5,1	4,92	4,89	-0,03	-0,6
PL04	0,22	0,20	-0,02	-6,5	0,95	0,99	0,04	4,5	3,27	3,25	-0,02	-0,6

b) Station	Nitrate ($\mu\text{g m}^{-3}$)				Ammonium ($\mu\text{g m}^{-3}$)				Sulfate ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
	C_t	C_c	ΔC_{c-t}	(%)	C_t	C_c	ΔC_{c-t}	(%)	C_t	C_c	ΔC_{c-t}	(%)
HU02	3,23	3,01	-0,21	-6,6	2,16	2,20	0,03	1,6	3,78	3,71	-0,07	-1,8
IT01	1,36	1,25	-0,11	-8,1	1,03	1,06	0,03	2,6	1,81	1,79	-0,02	-0,9
IT04	5,40	5,16	-0,23	-4,3	1,98	2,01	0,03	1,4	1,65	1,62	-0,03	-1,8
LV10	0,55	0,49	-0,06	-10,3	0,63	0,64	0,01	0,8	2,09	2,09	-0,01	-0,4
NL09	2,94	2,75	-0,19	-6,5	1,47	1,48	0,01	0,5	1,99	1,94	-0,05	-2,3
NL10	6,14	5,88	-0,26	-4,3	2,73	2,78	0,05	2,0	3,4	3,34	-0,06	-1,8
PL02	3,22	3,01	-0,21	-6,4	2,09	2,10	0,01	0,6	3,92	3,84	-0,08	-2,1
PL04	1,36	1,18	-0,17	-12,8	1,03	1,02	-0,01	-1,2	2,35	2,30	-0,04	-1,9

¹ : Différence moyenne est définie par $\Delta C_{c-t} (\mu\text{g m}^{-3}) = 1/N \sum_i (C_{i,c} - C_{i,t})$;

² : $\Delta C_{c-t} (\%) = 100 \sum_i (C_{i,c} - C_{i,t}) / \sum_i C_{i,t}$.

également que les différences entre les deux simulations sont plus prononcées en hiver qu'en été, ce qui peut être lié aux différences de température et d'humidité. Afin de voir l'impact de l'humidité sur le calcul des concentrations à l'équilibre, nous avons représenté également les différences de concentrations entre les deux simulations en fonction de l'humidité relative (Figure A.3). La Figure A.3 montre que les plus fortes différences sont obtenues pour des humidités relatives supérieures à 50-60% pour les nitrates et l'ammonium, ce qui correspond à la zone de déliquescence (Tableau A.2). En effet, la tabulation n'est pas suffisamment « fine » pour prendre en compte correctement les fortes variations des concentrations dans cette zone. Pour l'eau, les plus fortes différences sont observées en hiver pour des humidités supérieures à 80% et surtout au voisinage de 95-100% où l'absorption de l'eau dans la particule croît très fortement avec l'humidité. Il est à noter également que ces différences de concentrations entre les deux simulations ne dépendent pas de la température (pas montrée ici).

TAB. A.4 – Les différences moyennes des concentrations obtenues entre le calcul direct et celui basé sur la tabulation pour les concentrations de l'eau.

Station	Eté				Hiver			
	C_t	C_c	ΔC_{c-t}	(%)	C_t	C	ΔC_{c-t}	(%)
HU02	4,9	4,7	-0,22	-4,5	22,5	21,1	-1,45	-6,5
IT01	2,3	2,1	-0,12	-5,2	6,1	5,8	-0,25	-4,1
IT04	8,8	8,2	-0,60	-6,8	21,9	21,3	-0,60	-2,8
LV10	9,1	8,6	-0,49	-5,4	13,5	11,7	-1,74	-12,9
NL09	12,1	11,3	-0,77	-6,4	31,6	29,5	-2,15	-6,8
NL10	19,1	17,2	-0,84	-4,6	68,4	65,6	-2,77	-4,0
PL02	13,4	13,0	-0,37	-2,8	42,1	39,4	-2,64	-6,3
PL04	8,8	8,3	-0,51	-5,7	17,5	15,6	-1,96	-11,2

Conclusion

La comparaison des deux méthodes de calcul des concentrations à l'équilibre des espèces semi-volatiles basées d'une part sur des valeurs précalculées et d'autre part sur un calcul direct avec le modèle ISORROPIA indique que l'utilisation de la tabulation peut entraîner une légère surestimation des concentrations en phase particulaire, notamment pour les nitrates et au niveau de la zone de déliquescence. Les concentrations de l'eau sont également légèrement surestimées notamment pour de fortes humidités. Ces différences restent toutefois acceptables en regard des incertitudes sur les paramétrisations des aérosols dans le modèle. Ainsi, l'utilisation des valeurs précalculées permet un calcul précis de la partition à l'équilibre thermodynamique des espèces inorganiques tout en étant deux fois plus rapide en temps de calcul que le couplage direct avec le modèle ISORROPIA. L'inconvénient majeur de la tabulation est qu'elle ne permet pas de prendre en compte le sodium et le chlorure, et donc de simuler les sels marins, ce qui est désormais possible avec le couplage.

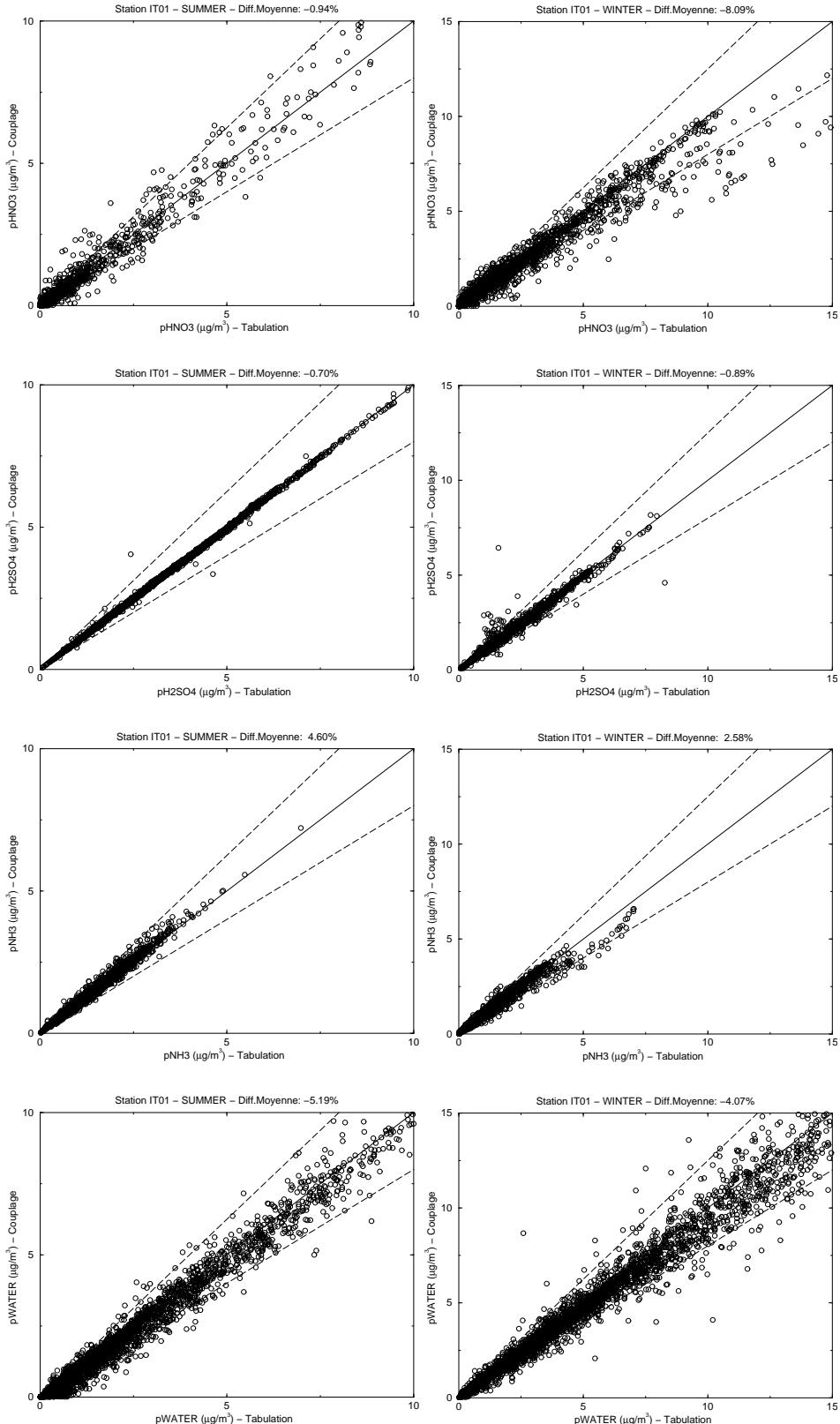


FIG. A.2 – Comparaison des concentrations horaires de nitrate, sulfate, ammonium et eau entre les simulations basées sur la tabulation (C_t) et le calcul direct (C_c) avec ISORROPIA pour la station italienne (IT01). L'unité des concentrations est en $\mu\text{g m}^{-3}$. Les lignes en pointillés correspondent à une différence de $\pm 20\%$.

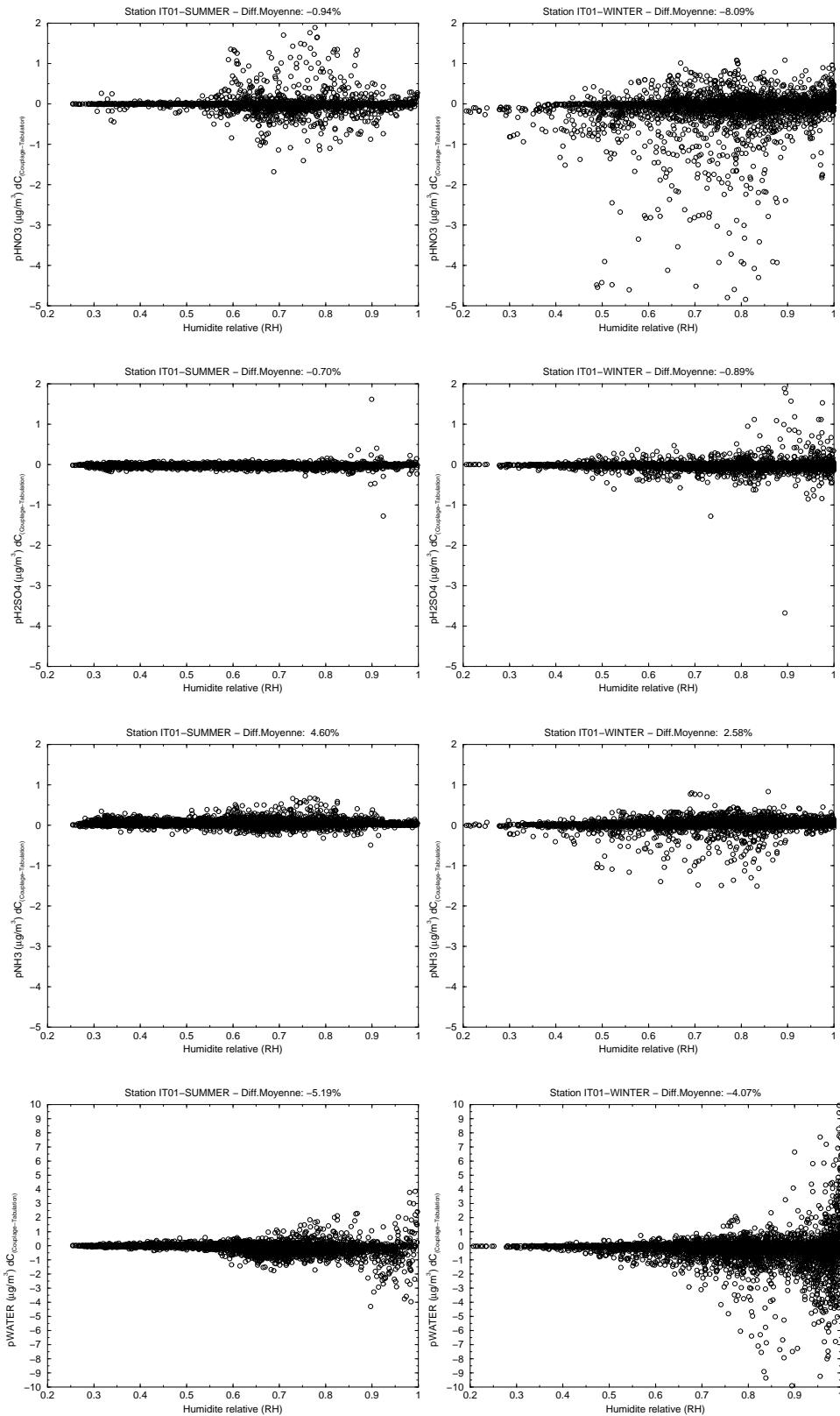


FIG. A.3 – Différences de concentration entre les simulations utilisant la tabulation (C_t) et le calcul direct (C_c) des concentrations en phase particulaire en fonction de l'humidité relative. Les lignes en pointillés correspondent à une différence de $\pm 20\%$.

Annexe B

Modélisation des aérosols à l'échelle continentale



Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale

B. Bessagnet^{a,*}, A. Hodzic^b, R. Vautard^b, M. Beekmann^c, S. Cheinet^d,
C. Honoré^a, C. Liousse^e, L. Rouil^a

^a Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, INERIS, Parc Technologique ALATA-B.P. No. 2,
60550 Verneuil en Halatte, France

^b Laboratoire de Météorologie Dynamique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

^c Service d'Aéronomie, Université Pierre et Marie Curie, 4 place de Jussieu, 75252 Paris, France

^d Laboratoire de Météorologie Dynamique, Université Pierre et Marie Curie, 4 place de Jussieu, 75252 Paris, France

^e Laboratoire d'Aérologie, Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, Toulouse 31400, France

Received 8 September 2003; received in revised form 12 January 2004; accepted 27 February 2004

Abstract

Aerosol modeling is a challenging scientific problem aimed at improving our knowledge in the many complex processes involved in multiphase chemistry and transport. Correct simulations of aerosols are also required in order to elaborate particle emission reduction strategies. The CHIMERE chemistry transport model (Atmos. Environ. 35 (2001) 6277) has been improved to account for particle transport, formation, deposition at the European scale. The aerosol model accounts both for inorganic (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) and organic species of primary or secondary origin. Secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic gas precursors are partitioned into gas and particulate phases through a temperature dependent partition coefficient. The modeling approach is presented in this paper with preliminary simulation results over Europe. Comparisons with available data at background stations give acceptable results on PM_{10} , with correlation coefficients usually exceeding 0.5 and normalized errors in the 30–80% range in many regions. However, results on sulfate, nitrate and ammonium species display less correct error statistics. Comparisons on sulfate concentrations give normalized errors in the range 30–80% in summer and less correct in winter. Temporal correlation coefficients usually range from 0.30 to 0.70. Nitrate concentrations are better simulated during winter than during summer. Difficulties in simulating heterogeneous and aqueous phase processes could explain model deficiencies. Moreover, temperature dependence of gas/particle partitioning processes for nitrate, ammonium and secondary organic species could mainly explain the seasonal variability of biases. Model deficiencies are observed in Southern countries, certainly due to natural dust emissions and resuspended particles. Finally, sea salts seems to have a quite significant influence on error statistics in coastal areas.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Aerosol model; Sectional approach; Heterogeneous and aqueous chemistry; Validation; Error statistics

1. Introduction

Suspended particles have recently received much interest because of increasing epidemiological and

experimental evidence of their health impact. According to recent health studies (Moshammer and Neuberger, 2003 and references therein), the PM_{10} standard concentration measurements (concentrations of particles below $10\text{ }\mu\text{m}$) seems to be an inadequate indicator. Indeed, characteristics on masses, numbers, and even surfaces of fine particles have been shown to correlate with acute health effects and measurable functional

*Corresponding author. Tel.: +33-344-55-65-33; fax: +33-344-55-68-99.

E-mail address: bertrand.bessagnet@ineris.fr (B. Bessagnet).

changes in the cardiovascular and respiratory systems. Moreover, particles act on climate change by affecting the Earth's radiative balance, directly by altering the scattering properties of the atmosphere, and indirectly by changing cloud properties (Krüger and Graßl, 2002). Atmospheric particles recently introduced in air quality indicators through the PM₁₀ norm could incorporate smaller particles in the future through the PM_{2.5} norm.

Scientists have developed modeling tools to better understand physical-chemical processes involving gaseous and particulate species and improve the prediction of pollution episodes. Seigneur (2001) reviews the current status of the mathematical modeling of atmospheric particulate matter and their ability to simulate pollution episodes. This review suggests that several models (Jacobson, 1997; Pai et al., 2000; Ackermann et al., 1998; Meng et al., 1998) provide a fairly comprehensive treatment of the major processes. For a reference smog episode, Seigneur (2001) has compared five models: these modeling results give normalized errors in the range 15–70%, and normalized biases in the range –50–+50% for nitrate, sulfate and PM_{2.5}. Uncertainties remain, particularly for secondary organic aerosol (SOA) formation. About validation of modeling results for long-term simulations, Seigneur (2001) relates less correct statistical errors with fractional errors exceeding 100% in particular for nitrate. Up to now, correlation coefficients are rarely reported in the literature. However, a recent contribution to EURO-TRAC 2 (Hass et al., 2003) provides correlation coefficient for various European models at EMEP sites for sulfate, nitrate, ammonium, NO₂ and SO₂, for summer 1995.

In this paper, a large-scale modeling system is developed to be used in the future to define particle emissions reduction strategies over Europe. The model is run at the scale of the European continent over a large time period in order to quantitatively assess its systematical strengths and weaknesses. This constraint puts requirements of low computational cost on the model, which implies simplifications in its formulation. The CHIMERE model approach (Schmidt et al., 2001) meets these requirements for ozone simulation and forecasting. However, in Schmidt et al. (2001) only the gas-phase chemistry is considered. We describe here the extension of the model to aerosols.

In Section 2, the aerosol module implemented in CHIMERE is described. This model is an improved version of the module described for zero-dimensional (0-D) applications in Bessagnet and Rosset (2001). A preliminary evaluation at the continental scale over Europe for 1999 is proposed in Section 3. Comparisons on sulfate, nitrate and ammonium species at several EMEP stations have been carried out (EMEP is the Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in

Europe). Modeling results on PM₁₀ are also compared to available data at EMEP stations. This study gives an order of magnitude of statistical errors expected with CHIMERE-aerosol at the continental scale and tries to explain the main error sources.

2. CHIMERE model and its aerosol module

2.1. Gas-phase chemistry transport model

Most of the physics and chemistry of the CHIMERE gas-phase model is described in Schmidt et al. (2001) and Vautard et al. (2001). However, several updates have been achieved since these papers have been written. Some are described in Vautard et al. (2003). We briefly describe here the gas-phase model and the modifications relative to these two articles. The source code is available for download on the web site: <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>, where a more complete documentation for the model version used here is available (version named "V200310F").

CHIMERE is a 3-D Chemistry Transport Model computing, given a set of NO_x, VOCs and CO emissions, the concentrations of 44 gas-phase species, on a regular grid (0.5° × 0.5° here). It uses eight hybrid sigma-pressure levels up to 700 hPa, thus encompassing the boundary layer. In this study, the horizontal extent covers, most of Western Europe from 10°E 30' to 24°W and 36°N to 57°30'.

The set of chemical reactions follows the work of Lattuati (1997) (a modified version of the mechanism proposed by Hov et al., 1985) with updated reaction rates. Clear-sky photolysis rates are now tabulated from the Tropospheric Ultraviolet and Visible model (TUV, Madronich and Flocke, 1998) and depend on altitude. As described by Schmidt et al. (2001), the model columns are assumed to lie "below the clouds" since cloud effects on photolysis rates are taken into account using a single attenuation coefficient throughout a model column. All photolysis rates are modulated as

$$J = J_c(\zeta, z) \exp(-aD^{2/3}), \quad (1)$$

where $J_c(\zeta, z)$ is the clear-sky photolysis rate, depending on zenith angle ζ and altitude z , D is the cloud optical depth and $a = 0.11$ is an adjusted coefficient obtained by regression from several TUV calculations with various cloud hypotheses.

Physical processes include transport, turbulent diffusion and dry deposition. Transport is solved using the Parabolic Piecewise Method for slow species. Vertical diffusion is now parameterized using a diffusivity profile (Troen and Mahrt, 1986), depending on boundary layer height, roughness velocity and convective velocity scale. The boundary layer height is calculated, in stable boundary layers, as in Troen and Mahrt (1986), and

from a simplified version of the thermal formulation of Cheinet (2002) for convective boundary layers. Wesely's (1989) formulation for dry deposition is used. Lateral boundary conditions are monthly average values of the climatological simulations by the second-generation MOZART model (Horowitz et al., 2003).

Finally, all terrain-based processes (deposition, biogenic emissions, roughness) now use the 1 km GLCF data set (Global Land Cover Facility, Hansen et al., 2000; accessible data via internet at <http://glcf.umiacs.umd.edu>) aggregated to the model grid.

2.2. Emissions

The 1999 anthropogenic emission data from the EMEP database have been used. They consist of annual emitted quantities, given for the 11 SNAP activity sectors and NO_x, CO, SO_x, NMVOC and NH₃ families and species. Calculation of model species emissions is made in several steps. First, the spatial emission distribution from the EMEP grid to the CHIMERE grid is performed using an intermediate fine grid at 1 km resolution. Soil type being known on the fine grid allows for a better apportionment of the emissions according to urban, rural, maritime and continental areas. This high-resolution land use inventory again comes from the GLCF data set. Time profiles of NO_x, CO, SO_x and NMVOC are considered depending on SNAP activity sectors and are provided by the IER (University of Stuttgart). For NH₃, no time variability is considered. According to Aumont et al. (2003) HONO emission is set to 0.8% of NO_x while NO₂ emission is set to 9.2% of NO_x emissions, the remaining NO_x emissions being NO. Afterwards, for each SNAP activity sector, the total NMVOC emission is splitted into emissions of 227 real individual NMVOC according to the AEAT speciation (AEAT, 2002). Finally, real species emissions are aggregated into model species emissions. For example, the MELCHIOR chemical mechanism takes into account 10 NMVOC. Mass-reactivity weighting of real emission data is done following the methodology of Middleton et al. (1990), so that the overall ozone production capability of the emission mixes is kept constant through the emission processing procedure.

Biogenic emissions are computed according to the methodology described in Simpson et al. (1995), for α -pinene, NO and isoprene. First, they are computed for standard meteorological conditions, using vegetation and soil inventories (Simpson et al., 1999) of the model domain; then, these emissions are tuned according to the meteorological conditions prevailing during the simulation period.

Finally, the primary particle inventory is provided by TNO (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research). Three emission classes are provided: PM_{2.5}, PM₁₀ and total suspended particles (TSP). Primary

particle material (PPM) is composed of anthropogenic primary species including not only black carbon and organic carbon but also industrial mineral dusts.

2.3. Meteorological inputs

Our simulations are forced by European Center for Medium Range Weather Forecast (ECMWF) short-term forecasts (3 and 6 h forecasts). Three-dimensional winds, temperature, humidity and cloud liquid water content are used throughout the model domain volume. These short-term forecasts, given with a 3-h time step, are linearly interpolated in time and space to the model grid. Some ECMWF 2-D fields are also used: high and medium cloud cover are used for the calculation of cloud optical depth, surface sensible and latent heat fluxes are used for the calculation of surface similarity parameters and the boundary layer height (2 m)–temperature is used for deposition and for biogenic emissions, and total precipitation is used for gas and aerosol scavenging. Meteorological data are initially taken from the “model level” ECMWF database, and then averaged into the eight CHIMERE model layers.

2.4. Composition and mathematical representation of aerosols

Atmospheric aerosols are represented by their size distributions and compositions. The sectional representation described by Gelbard and Seinfeld (1980) has been used for the density distribution function. The sectional approach is quite useful to solve the governing equation for multicomponent aerosols. It discretizes the density distribution in a finite number of bins (Warren, 1986). Thus, all particles in section l have the same composition and are characterized by their mean diameter d_l . The aerosol module actually uses six bins from 10 nm to 40 μm , following a geometrical progression. For a given x as $x = \ln(m)$, with m the particle mass, $q(x)$ is the density distribution as defined in Eq. (2), Q being the mass concentration function. In the paper, Q_l^k ($\mu\text{g m}^{-3}$) is the mass concentration of component k in section l and Q_l ($\mu\text{g m}^{-3}$) is the total mass concentration in section l (Eq. (3)).

$$q(x) = \frac{dQ}{dx}, \quad (2)$$

$$Q_l = \int_{x_{l-1}}^{x_l} q(x) dx = \sum_k Q_l^k. \quad (3)$$

In the model, particles are composed of species listed in Table 1. Sulfate is formed through gaseous and aqueous oxidation of SO₂ (cf. Section 2.8.1). Nitric acid is produced in the gas phase by NO_x oxidation. N₂O₅ is converted into nitric acid via heterogeneous pathways by oxidation on aqueous aerosols (described

Table 1
List of aerosol species

Model species	Species	Type
pPPM	Anthropogenic primary species EC, OCp, and other industrial dusts	Primary
pSOA	Anthropogenic and biogenic secondary organic aerosol (ASOA + BSOA)	Secondary
pH ₂ SO ₄	Equivalent sulfate ^a	Secondary
pHNO ₃	Equivalent nitrate ^a	Secondary
pNH ₃	Equivalent ammonium ^a	Primary emitted, secondary transferred
pWATER	Water	—

^aIons, molecules, crystals.

in Section 2.8.2). Ammonia is a primary emitted base converted in the aerosol phase by neutralization with nitric and sulfuric acids. Ammonia, nitrate and sulfate exist in aqueous, gaseous and particulate phases in the model. As an example, in the particulate phase the model species pNH₃ represents an equivalent ammonium as the sum of NH₄⁺ ion, NH₃ liquid, NH₄NO₃ solid, etc.

2.5. Coagulation

Since Q_i^k is the mass concentration of component k in section i , the mass balance equation for coagulation (Gelbard and Seinfeld, 1980) follows Eq. (4):

$$\left[\frac{dQ_i^k}{dt} \right]_{\text{coag}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{l-1} \left[{}^{1a}\beta_{i,j,l} Q_j^k Q_i + {}^{1b}\beta_{i,j,l} Q_i^k Q_j - \sum_{i=1}^{l-1} [{}^{2a}\beta_{i,l} Q_i Q_i^k - {}^{2b}\beta_{i,l} Q_i Q_i^k] - \frac{1}{2} {}^3\beta_{l,l} Q_l Q_l^k - Q_l^k \sum_{i=l+1}^m {}^4\beta_{i,l} Q_i \right]. \quad (4)$$

The sectional coagulation coefficients ${}^{1a}\beta$, ${}^{1b}\beta$, ${}^{2a}\beta$, ${}^{2b}\beta$, ${}^3\beta$ and ${}^4\beta$ (Fuchs, 1964) depend on particle characteristics and meteorological data such as temperature, pressure and turbulence parameters. For submicronic particles, coagulation is essentially driven by Brownian motions. For coarse particles sedimentation is an efficient process.

2.6. Absorption process

The absorption flux J ($\mu\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$) of a semi-volatile inorganic or organic species onto a monodisperse

aerosol is

$$J = \frac{1}{\tau} (G - G_{\text{eq}}) \quad (5)$$

with G and G_{eq} ($\mu\text{g m}^{-3}$), respectively, are the gas phase and equilibrium concentrations. The characteristic time τ is

$$\tau = \frac{(1 + (8\lambda/\alpha d))}{2\pi\lambda c d N} \quad (6)$$

with λ (m) is the mean free path of air molecules, d (m) the particle diameter, N (particle m^{-3}) the particle number concentration, α the accommodation coefficient of the transferred species and c (m s^{-1}), its mean molecular velocity. For a semi-volatile species k , a mean absorption coefficient H_l^k (s^{-1}) is defined at section l as

$$\left[\frac{dQ_l^k}{dt} \right]_{\text{abso}} = H_l^k Q_l, \quad (7)$$

$$H_l^k = \frac{12\lambda c_k}{\rho_p d_l^2 (1 + (8\lambda/\alpha_k d_l))} (G^k - G_{l,\text{eq}}^k), \quad (8)$$

where ρ_p is the particle density (fixed at 1500 kg m^{-3} here).

For semi-volatile inorganic species (sulfate, nitrate, ammonium), the equilibrium concentration G_{eq} is calculated using the thermodynamic module ISORROPIA (Nenes et al., 1998). This model also determines the water content of particles. Interactions between inorganic and organic species are not taken into account, the thermodynamic of such mixtures still being poorly understood. Equilibrium concentrations for the semi-volatile organic species k are related to particle concentrations through a temperature dependent partition coefficient K^p (in $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) (Pankow, 1994):

$$G_{l,\text{eq}}^k = \frac{Q_l^k}{\text{OM}_l K^p} \quad (9)$$

with OM ($\mu\text{g m}^{-3}$) is the absorbent organic material concentration. Considering the thermodynamic equilibrium between the gas and particulate phases, this coefficient is given by

$$K^p = \frac{10^{-6} R T}{\text{MW}_{\text{om}} \zeta_k p_i^0} \quad (10)$$

with R is the ideal gas constant ($8.206 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T the temperature (K), MW_{om} the mean molecular weight (g mol^{-1}), p_i^0 the vapor pressure of product i as a pure liquid (atm) and ζ the activity coefficient of species in the bulk aerosol phase. The coefficient ζ , difficult to calculate, is assumed constant and equal to unity. Moreover, an empirical formulae can be used to estimate K^p :

$$\log(K^p) = -0.61 \log(p^0) - 4.74 \quad (11)$$

according to Kaupp and Umlauf (1992) for organic species.

2.7. Nucleation

The parameterization of Kulmala et al. (1998) for sulfuric acid nucleation is used. This process, favored by cold humid atmospheric conditions, affects the number of ultrafine particles. The nucleated flux is added to the smallest bin in the sectional distribution. Nucleation of condensable organic species has been clearly identified in many experimental studies (Kavouras et al., 1998), there is no available parameterization. Since, the sulfuric acid nucleation process competes with absorption processes, it is expected to occur in weakly particle polluted conditions.

2.8. Multiphase chemistry

2.8.1. Sulfur aqueous chemistry

Sulfate is produced in the gas phase by reactions



and also in aqueous reactions (Berge, 1993; Hoffman and Calvert, 1985; Lee and Schwartz, 1983)



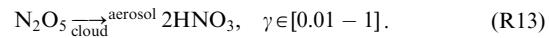
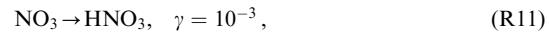
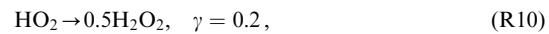
SO_2 , H_2O_2 and O_3 in the gas phase are in equilibrium with the aqueous phase. Moreover, aqueous SO_2 is dissociated into HSO_3^- and SO_3^{2-} . Henry's law coefficient and other aqueous equilibrium constants are listed in Table 2 (Seinfeld and Pandis, 1998). Sulfur chemistry is very pH sensitive: in our model, the pH is estimated by solving the charge balance equation in the aqueous phase. Catalyzed oxidation reactions of sulfur dioxide in

aqueous droplets with iron (Fe^{2+}) and manganese (Mn^{2+}) have been implemented according to Martin et al. (1991), Martin and Hill (1987) and Hoffman and Calvert (1985):



2.8.2. Heterogeneous chemistry

Although aerosol particles and cloud droplets occupy a very small fraction of the atmosphere, it is now well established that reactions involving gas species onto their surfaces may significantly contribute to atmospheric chemistry cycles. Jacob (2000) recommends for ozone model to include a minimal set of reactions with associated uptake coefficients given by Harrison and Collins (1998), and other references in Jacob (2000):



The first-order rate constant k for gas heterogeneous loss onto particles is given by

$$k = \sum_l \left(\frac{d_l}{2D_g} + \frac{4}{v\gamma} \right)^{-1} A_l \quad (12)$$

with d_l is the particle diameter (m), D_g the reacting gas molecular diffusivity (m^2s^{-1}), v the mean molecular velocity (m s^{-1}), A_l the total surface area in the particle bin l and γ , the uptake coefficient of reactive species. The uptake coefficient for Eq. (R13) is assumed to be temperature dependent in the range 0.01–1 (De More et al., 1997) with increasing values for decreasing temperatures. A recent study (Aumont et al., 2003) suggests that NO_2 reactions onto ground surfaces could

Table 2
Thermodynamic data for aqueous equilibrium constant

Reactions	Equilibrium constants at 298 K	Heat of reactions $\Delta H_{298\text{ K}}$ in kcal mol $^{-1}$
$\text{SO}_2^g \rightleftharpoons \text{SO}_2^{\text{aq}}$	$H = 1.23 \text{ M atm}^{-1}$	-6.25
$\text{H}_2\text{O}_2^g \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2^{\text{aq}}$	$H = 7.45 \times 10^4 \text{ M atm}^{-1}$	-14.50
$\text{NH}_3^g \rightleftharpoons \text{NH}_3^{\text{aq}}$	$H = 6.2 \times 10^1 \text{ M atm}^{-1}$	-8.17
$\text{HNO}_3^g \rightleftharpoons \text{HNO}_3^{\text{aq}}$	$H = 2.1 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$	-17.30
$\text{O}_3^g \rightleftharpoons \text{O}_3^{\text{aq}}$	$H = 1.13 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$	-5.04
$\text{SO}_2^{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$K_A = 1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$	-4.16
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$K_A = 6.6 \times 10^{-8} \text{ M}$	-2.23

H : Henry's constant; K_A : dissociation constant.

be an important source for HONO production during wintertime smog episodes, so, a new reaction is added:



with a reaction rate k_g (s^{-1}) given by

$$k_g = 0.5 \frac{v_d}{h} \quad (13)$$

with v_d (m s^{-1}) is the NO_2 deposition velocity and h (m) the box height at the ground level.

2.8.3. Secondary organic chemistry

The huge number of atmospheric organic compounds and their various molecular structures make organic particle measurements and modeling quite challenging. SOAs, produced through photochemical reactions in the atmosphere contain only oxidized species, carbonyls, carboxylic acid, etc. Pun et al. (2002) and Griffin et al. (2002a,b) propose a very complete modeling system for secondary organic formation and partitioning between gas and particle phases.

Up to now, a very simplified scheme for SOA formation has been implemented in the chemical module MELCHIOR. Anthropogenic aerosol yields (ASOA) come from Grosjean and Seinfeld (1989), Moucheron and Milford (1996), Odum et al. (1996, 1997) and Schell et al. (2001). For biogenic secondary organic aerosols (BSOAs), Pankow et al. (2001) have proposed aerosol yields for terpene oxidation. In the model, precursor volatile organic compounds able to form secondary aerosol species are high chain alkanes, aromatics and monoterpenes. ASOA and BSOA are partitioned between gas and aerosol phases. Mass transfer as discussed in Section 2.6 is not only driven by the gas-phase diffusion but also by the thermodynamic equilibrium through a temperature dependent partition coefficient (Pankow, 1994). Using this coefficient, Sheehan and Bowman (2001) have analyzed the importance of temperature effects on SOA partition.

2.9. Dry and wet deposition

2.9.1. Dry deposition of particles

Dry deposition is classically modeled by a resistance analogy parameterization. The deposition velocity for particles is given by

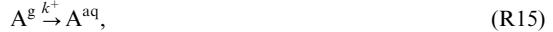
$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_a r_b v_s} + v_s \quad (14)$$

with r_a , r_b , respectively, are the aerodynamic and quasi-laminar resistances for particles and v_s the sedimentation velocity (Seinfeld and Pandis, 1998).

2.9.2. Wet scavenging of gases

2.9.2.1. In cloud scavenging. Nitric acid and ammonia in the gas phase are scavenged by cloud droplets. This process is assumed to be *reversible*. Moreover, for in

cloud scavenging, dissolved gases in a no precipitating cloud can reappear in the gas phase due to cloud dissipation. In practice, for gas A, these processes can be written with the two simultaneous reactions (R15) and (R17):



The constants k^+ and k^- (s^{-1}) are calculated by

$$k^+ = \frac{6w_l\rho_a}{\rho_e D} \left(\frac{D}{2D_A^g} + \frac{4}{c_A \alpha_A} \right)^{-1}, \quad (15)$$

$$k^- = \frac{6 \times 10^2}{RH_A T} \left(\frac{D}{2D_A^g} + \frac{4}{c_A \alpha_A} \right)^{-1} \quad (16)$$

with w_l is the liquid water content (kg kg^{-1}), ρ_a the air density (kg m^{-3}), ρ_e the water density (kg m^{-3}), D the droplet mean diameter (m), c the mean molecular velocity of gas A (m s^{-1}), D^g its molecular diffusion in air ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) and α its accommodation coefficient, H the effective Henry's constant (M atm^{-1}), T the temperature (K) and R the molar gas constant ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

2.9.2.2. Sub-cloud scavenging. Dissolution of gases in precipitating drops is assumed to be irreversible, both for HNO_3 and NH_3 . With previous notations, the scavenging coefficient Λ (s^{-1}) is expressed as

$$\Lambda = \frac{p D_A^g}{6 \times 10^5 u_g D^2} (2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}) \quad (17)$$

with p is the precipitation rate (mm h^{-1}), u_g the raindrop velocity (m s^{-1}), Re and Sc , respectively, the Reynolds and Schmidt numbers of drops. Mircea and Stefan (1998) and references therein give relationships between u_g and hydrometer diameter for various types of precipitation. In the model, sulfur dioxide and hydrogen peroxide are also scavenged by precipitation.

2.9.3. Wet scavenging of particles

2.9.3.1. In cloud scavenging. In cloud, particle scavenging is difficult to model. Particles can be scavenged either by coagulation with cloud droplets or by precipitating drops. Particles also act as cloud condensation nuclei to form new droplets. This latter process of nucleation is the most efficient one in clouds. According to Tyro (2002) and Guelle et al. (1998), the deposition flux is written as

$$\left[\frac{dQ_i^k}{dt} \right]_{\text{incl}} = -\frac{\varepsilon_l p_r}{w_l h} Q_i^k \quad (18)$$

with p_r is the precipitation rate released in the grid cell ($\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), w_l the liquid water content (g cm^{-3}), h the grid height (cm) and ε an empirical uptake coefficient (in the range 0–1) depending on particle composition.

2.9.3.2. Sub-cloud scavenging. Particles are scavenged by raining drops, the deposition flux of particles being given by

$$\left[\frac{dQ_l^k}{dt} \right]_{\text{subcl}} = -\frac{apE_l}{u_g} Q_l^k \quad (19)$$

with a an empirical coefficient, p the precipitation rate in the grid cell ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), E a collision efficiency coefficient between particles and raining drops (Slater, 1983) and u_g the falling drop velocity (cm s^{-1}). Assuming a constant drop diameter (2 mm), this parameterization is an approximation of equations described in Seinfeld and Pandis (1998) and Jung et al. (2002). In the next developments, this equation will be improved.

3. Simulation of the year 1999 over Europe

3.1. Simulation results

A simulation over Europe has been run for the year 1999. The computing time is about 144 h for the entire year on a 2.4 GHz monoprocessor station (18480 grid points). Year 1999 has been selected due to available measurements for nitrate, sulfate, ammonium and suspended particulate matter on the EMEP web site at <http://www.emep.int>. Modeling results on PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ are presented in Fig. 1, and particulate components in Fig. 2. For comparisons, PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ do not account for water in particles. The main cities of the domain generally show high PM_{10} concentrations mainly due to primary anthropogenic emissions. According to our simulation results for $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ mean ratios are in the range 70–80%. In the South of the domain, this ratio is expected to be overestimated due to resuspended and wind blown dusts (coarse particles) in dry regions (e.g. Spain, Italy) not taken into account. Moreover, dust events from North Africa may occasionally contribute to coarse particles concentration

peaks in South Europe (Rodríguez et al., 2002). Because of weak winds and high pollutant emissions, the main polluted area in PM_{10} seems to be North of Italy. For similar reasons, Eastern European countries show very high concentration levels mainly due to high primary PM emissions and sulfate formation. Sulfate concentrations in the South East of the domain are expected to be underestimated, Bulgaria, an important contributor of SO_2 and sulfate is not completely included in the domain. To a lesser extent, from North of France to the Netherlands and Western Germany, high PM_{10} concentrations are observed. In this region, nitrate is prevalent in PM measurements together with neutralization of ammonia. Annual ammonia emissions in Europe are confined to intensive breeding areas (The Netherlands, Germany, The Po valley in Italy, Brittany in France). These results for nitrate and sulfate are in agreement with Schaap et al. (2002), showing nitrate maximum concentrations in the Netherlands and Switzerland for the 1994–1997 period and high sulfate concentrations in eastern European countries. In spite of important emissions (gas and particles) in Portugal, United Kingdom and Brittany, pollutant concentrations remain low, due to windy and rainy conditions. Modeling results for SOA show the highest concentrations in the North of Italy, mainly due to anthropogenic emissions. A significant biogenic contribution is observed over the Dark Forest and in Central European Countries. In Fig. 2, very high concentrations of water in particles are observed in humid and very polluted regions. As nitrate and ammonium, water in particles can alter measurements during the sampling and conditioning procedures.

3.2. Observations

Validation of an aerosol model not only requires an evaluation of PM_{10} concentrations but also a validation on the main particulate species such as nitrate, sulfate

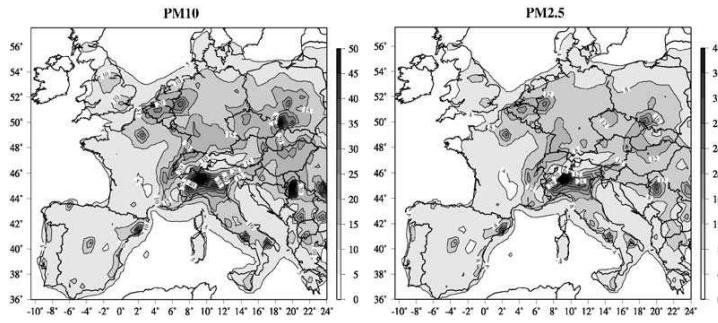


Fig. 1. Modeling results for PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ yearly mean concentrations ($\text{in } \mu\text{g m}^{-3}$) in 1999.

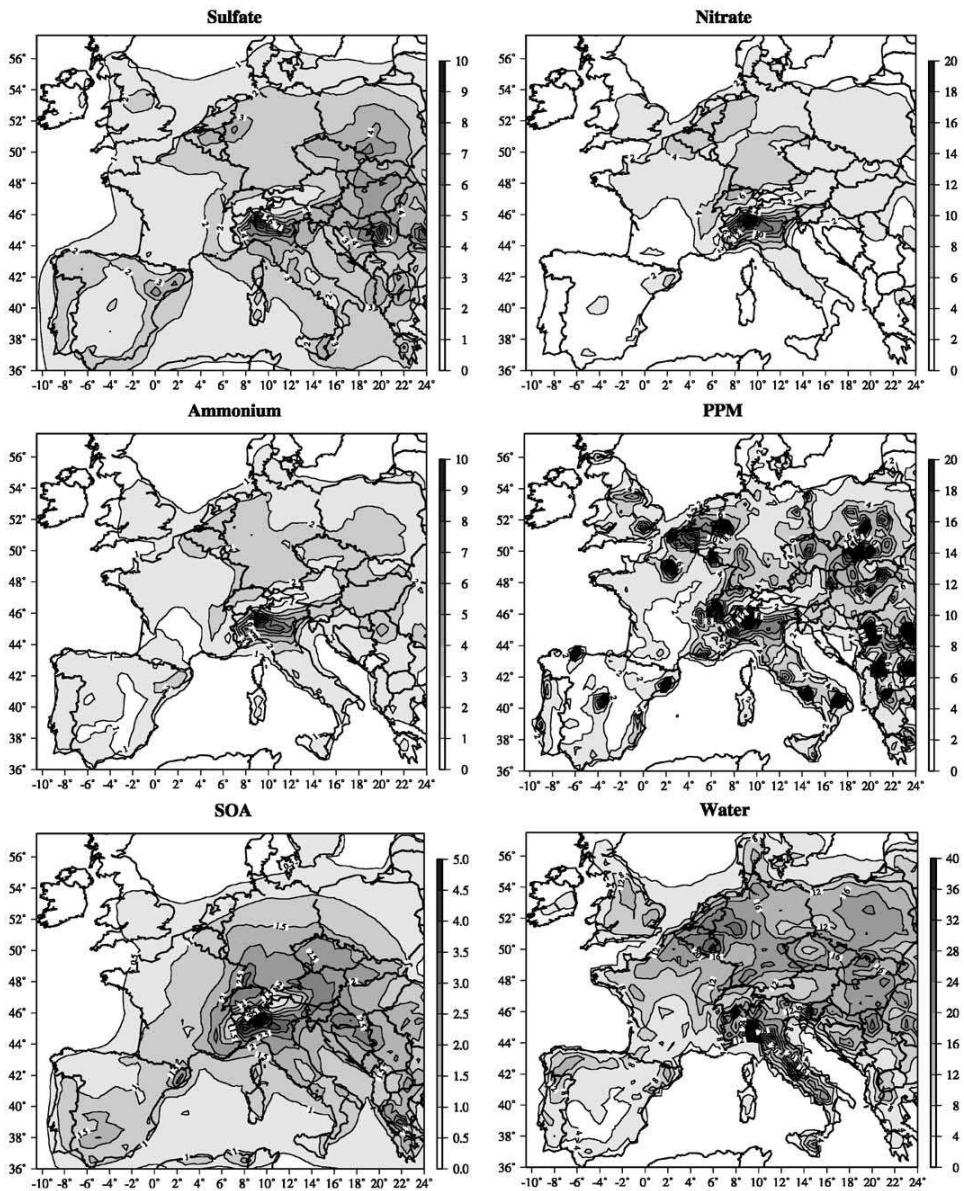


Fig. 2. Modeling results for yearly mean concentrations (in $\mu\text{g m}^{-3}$) of PM components in 1999.

and ammonium. Many reasons could explain the differences between measurements and modeling at EMEP background sites:

- (1) chemical and physical processes may be incorrectly simulated,
- (2) uncertainties on emissions data,
- (3) measurement sites may not be so representative,

(4) artifacts in the measurement methods in the sampling and conditioning procedures (condensation, evaporation, reactions, etc.).

Furthermore, the aerosol model accounts for only five components (excluding water). Sea salts, wind blown dusts and resuspended particles are excluded. Although, sea salts are usually assumed to have a weak influence,

PM_{10} results are expected to be on the whole underestimated. In this study, 23 EMEP stations, listed in Table 3, have been selected to validate the model in various countries and location types (e.g. coastal, rural and mountainous regions). Comparisons are made for two periods, “winter” and “summer”, corresponding to January–March and October–December for the winter period and April–September for the summer period. Most stations measurements are compared to model results at the first model level (50 m layer). At mountainous sites, comparisons at higher model levels are more realistic. Among selected sites, observations for all pollutants are not available, so, only 16 stations are used for PM_{10} , 21 for sulfate and seven for nitrate and ammonium. There is no available data for organic carbon.

Comparisons between simulated and observed NO_2 presented in Table 4 allow one to evaluate the model ability to simulate the gas-phase transport and chemistry. EMEP measurement methods for NO_2 are different in European countries, these methods sometimes present a positive interference due to other reducible nitrogen compounds like PAN (peroxyacetyl nitrate) or HNO_3 (nitric acid). More information about these methods is accessible on the Norwegian Institute for Air Research (NILU) web site at: <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>. NO_2 observed is directly compared to NO_2 simulated, thus, error statistics could be altered. Correlation coefficients in winter are clearly better than in the summer period.

Chemical processes, less predominant compared to transport in winter could explain such differences.

3.3. PM observations vs. modeling results

3.3.1. Sulfate, nitrate and ammonium

Scatter plots for sulfate, nitrate and ammonium are presented in Fig. 3 at three EMEP sites (NL09, NL10 and PL04). Comparisons between observed and simulated sulfate are presented in Table 5. Normalized errors are usually in the range 30–100%, with correlation coefficients usually in the range 0.30–0.70. These results on correlation coefficient together with over-estimations (high normalized bias) in winter mean that sulfur aqueous chemistry remain difficult to simulate. Indeed, sulfate being mainly produced in clouds or fogs droplets can precipitate or evaporate to form new sulfate particles, such a cycle is difficult to simulate. Nevertheless, results in Germany are correct in summer. These model performances for sulfate contribute to the debate raised by Reid et al. (2001) about the ability of models to simulate sulfur chemical and physical processes in the atmosphere. This latter paper explains that model deficiencies in simulating sulfur chemistry could be a reason for anomalies in our understanding of sulfur compound trends. Sulfate in aqueous phase is very pH sensitive. In Europe, pH is usually comprised in the range 4–6. A very weak error in pH estimation leads to large variations of sulfate

Table 3
List of EMEP stations

Station	Latitude ($^{\circ}\text{N}$)	Longitude ($^{\circ}\text{E}$)	Altitude (m)	Type	Country
CH02	46.80	6.95	510	Rural	Switzerland
CH03	47.48	8.90	540	Rural	
CH04	47.05	6.97	1130	Mountainous	
CH05	47.07	8.45	1028	Mountainous	
DE01	54.93	8.32	12	Coastal	Germany
DE02	52.80	10.75	74	Rural	
DE03	47.92	7.90	1205	Mountainous	
DE04	49.77	7.05	480	Rural	
DE07	53.15	13.03	62	Rural	
DE08	50.65	10.77	937	Mountainous	
DE09	54.43	12.73	1	Coastal influences	
ES01	39.55	-4.35	917	Mountainous	Spain
ES03	40.82	-0.50	50	Coastal	
ES04	42.45	-2.35	370	Rural	
ES08	43.45	-4.85	134	Coastal	
ES10	42.32	3.32	23	Coastal	
HU02	46.97	19.58	125	Rural	Hungary
IT01	42.10	12.63	48	Rural	Italy
IT04	45.80	8.63	209	Mountainous	
NL09	53.33	6.28	0	Coastal	Netherlands
NL10	51.53	5.85	28	Rural	
PL04	54.75	17.53	2	Coastal influences	Poland
SK05	47.92	19.68	892	Mountainous	Slovakia

Table 4
Comparison of observed and simulated NO₂ daily mean concentrations

Stations	Normalized bias (a)		Normalized error (b)		RMSE (c)		Correlation		Number of data	
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
CH02	-2.60	-8.20	32.0	29.1	9.45	4.55	0.47	0.26	174	177
CH03	+48.3	+62.3	55.2	63.6	11.1	6.73	0.62	0.21	180	180
CH04	-45.3	-78.2	58.1	78.2	6.65	6.92	0.32	-0.04	177	170
CH05	-57.9	-72.8	62.1	72.8	6.90	6.00	0.52	0.04	176	178
DE01	-19.8	-19.9	36.6	34.5	5.23	2.25	0.70	0.73	179	169
DE02	+102	+117	104.9	117.8	8.88	7.01	0.65	0.34	180	181
DE03	+9.30	-35.4	45.8	40.3	3.04	1.81	0.74	0.31	177	181
DE04	+46.3	+8.10	53.4	26.8	5.85	2.10	0.56	0.36	180	183
DE07	+88.4	+107	90.8	108.5	7.25	5.29	0.65	0.18	178	182
DE08	+12.5	-25.5	42.7	39.2	5.09	1.83	0.36	0.25	180	183
DE09	+63.1	+71.0	71.6	77.2	5.00	5.11	0.65	0.38	180	183
ES01	-25.5	-36.5	52.8	54.7	3.51	1.74	0.58	0.43	151	177
ES03	+2.40	-7.90	47.8	42.3	8.13	6.44	0.51	0.14	175	181
ES04	-55.9	-60.9	59.7	63.3	14.9	8.52	-0.28	-0.35	178	173
ES08	+6.20	+29.0	60.9	88.1	6.30	5.39	0.41	0.14	177	179
ES10	+28.9	-6.60	53.0	32.5	3.93	1.93	0.56	0.44	174	182
HU02	+349	+281	352.0	285.8	12.2	4.71	0.41	0.01	178	173
IT01	+180	+119	181.3	121.5	27.6	16.1	0.40	0.23	170	183
IT04	+85.1	+74.5	89.0	77.1	20.4	10.6	0.45	0.14	179	180
NL09	-3.60	+29.7	35.4	44.7	7.28	4.41	0.77	0.69	172	181
NL10	+39.5	+61.0	43.1	62.6	11.8	13.4	0.76	0.66	166	144
PL04	+39.1	+32.7	64.9	45.6	3.40	1.73	0.58	0.48	175	182
SK05	+23.1	-26.0	60.4	47.4	6.97	2.87	0.21	0.26	180	183

References: (a) normalized bias (%) as $N_{bias} (\%) = (100/N) \sum_i ((P_i - O_i)/O_i)$; (b) normalized error (%) as $N_{error} (\%) = (100/N) \sum_i |(P_i - O_i)/O_i|$, and (c) the root mean square error ($\mu\text{g m}^{-3}$) as $RMSE = \sqrt{(1/N) \sum_i (P_i - O_i)^2}$. N is the number of samples. O_i are observations and P_i are model predictions.

concentrations. Thus, equations for aqueous sulfate chemistry are very “stiff”. Too few observations on nitrate and ammonium are available over the domain. Nevertheless, as previously seen with NO₂ comparisons, aerosol nitrate concentrations display their best correlation coefficients in winter, in the range 0.39–0.70 (Table 6). As described by Hass et al. (2003), performances on nitrate seem better in comparison to those computed for NO₂. Normalized errors are generally in the range 60–100%. Our model could tend to “over-evaporate” nitrate in summer. In Table 7, comparisons on ammonium species display good correlation coefficients (0.27–0.79) in winter, in spite of large normalized errors. Ammonium seems to be systematically overestimated in winter. The station IT04 located in north of Italy displays important error statistics, certainly due to a deficient simulated horizontal transport. At the site HU02 in Hungary, over estimated boundary conditions could be responsible for the very large errors and positive biases on nitrate, ammonium and NO₂.

3.3.2. PM₁₀

In Table 8, error statistics are presented for PM₁₀, with correlation coefficients often exceeding 0.5, with

usually normalized errors between 30% and 90%. Results in Germany and Switzerland are usually the best ones. Error compensations between particle components are certainly responsible for a part of these good results, already observed by Seigneur (2001). A systematic negative bias, confirmed by scatter plots in Fig. 3, is observed in many stations (particularly in summer), it could be responsible for the large normalized errors. Some major reasons could explain this bias. As previously discussed, semi-volatile species such as nitrate, ammonium or SOA could be underestimated in summer (evaporated in the model). Moreover, resuspended particles and wind blown dusts not included in the model could significantly contribute to the total PM load. This latter hypothesis is supported by less correct results and very large negative biases observed at Italian and Spanish sites. Besides, Jang et al. (2002) have highlighted the role of heterogeneous reactions onto acid aerosol surfaces in secondary aerosol formation, these reactions not being generally included in most of models.

At the four coastal sites DE01, ES03, ES08 and ES10, correlation coefficients are weak, particularly in winter when the strongest winds occur. Since our model does

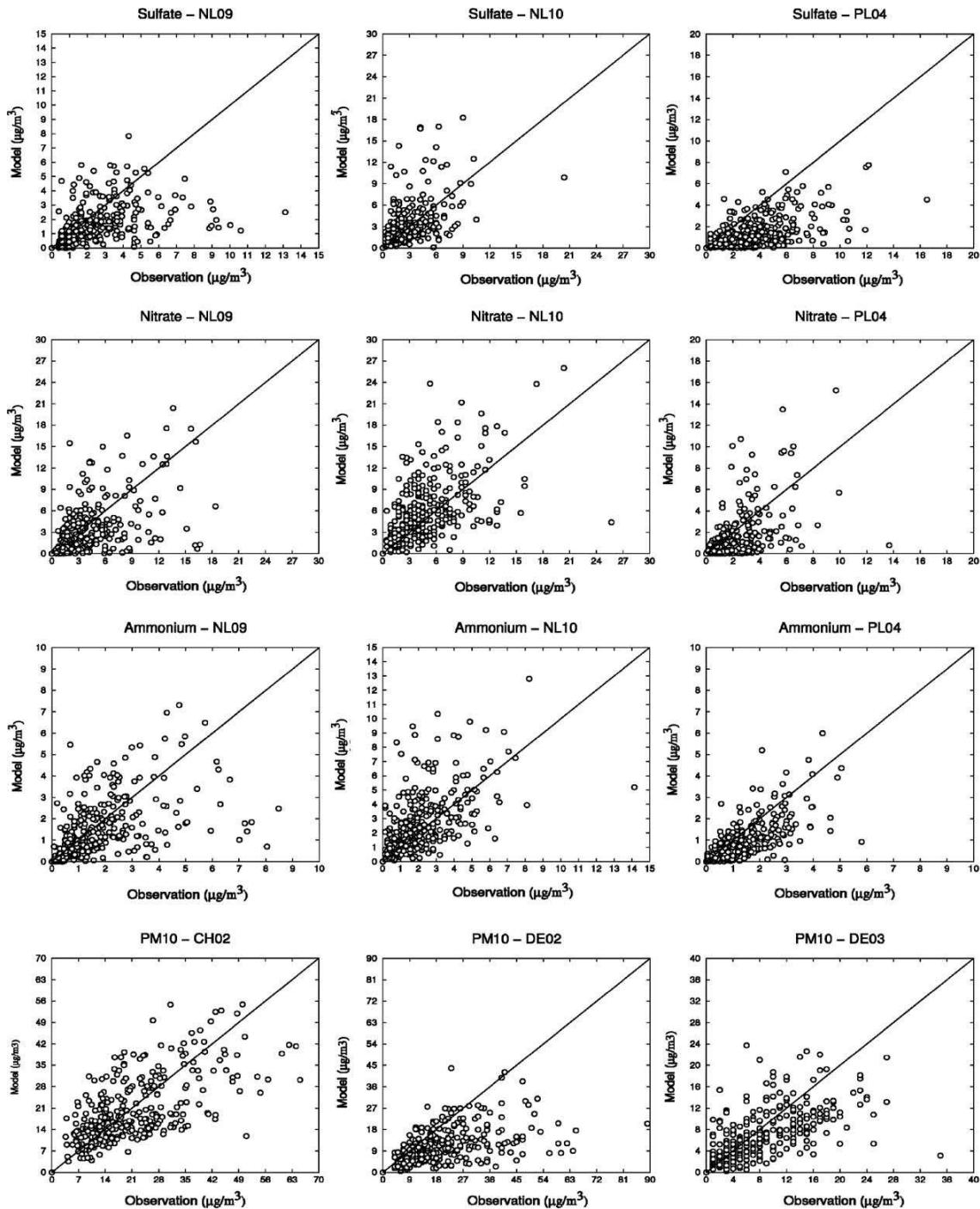


Fig. 3. Model results vs. measurements at different EMEP stations for sulfate, nitrate, ammonium and PM_{10} .

Table 5
Comparison between observed and simulated sulfate daily mean concentrations

Stations	Normalized bias		Normalized error		RMSE		Correlation		Number of data	
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
CH02	+39.1	-6.20	79.9	44.1	2.05	1.22	0.39	0.47	178	183
CH05	-5.80	-1.40	57.4	47.4	0.83	1.03	0.73	0.48	164	181
DE01	-63.0	-43.0	67.2	52.0	2.31	1.55	0.41	0.54	88	143
DE02	+11.1	-10.1	65.9	41.1	2.47	0.98	-0.03	0.70	88	152
DE03	-1.70	+12.5	42.4	39.7	0.72	0.78	0.69	0.69	88	153
DE04	+23.1	+8.40	44.6	32.5	1.14	0.86	0.53	0.60	88	153
DE07	+5.10	+6.90	61.5	46.1	1.72	1.15	0.31	0.73	88	153
DE08	+12.9	+14.0	49.0	37.7	1.07	0.85	0.53	0.51	88	153
DE09	-18.8	-7.30	64.0	42.0	1.81	0.91	0.31	0.65	88	153
ES01	-20.6	-37.4	41.1	49.0	0.96	1.90	0.48	0.62	176	179
ES03	-16.4	-13.2	46.7	49.9	2.43	2.85	0.34	0.35	162	173
ES04	-50.1	-46.7	51.8	53.4	2.16	3.11	0.59	0.58	163	163
ES08	-44.0	-57.7	64.0	64.2	2.34	5.61	0.46	0.59	153	160
ES10	-56.5	-56.3	58.9	60.6	2.51	4.13	0.54	0.49	171	170
HU02	+14.9	+24.3	75.2	79.8	4.06	2.87	0.43	0.39	173	179
IT01	+62.3	+0.00	91.8	46.9	2.33	2.15	0.33	0.36	158	175
IT04	+109	+33.0	147	81.7	3.75	4.00	0.41	0.46	178	183
NL09	-20.1	-20.6	57.3	54.8	1.63	2.33	0.51	0.37	175	174
NL10	+72.7	-1.60	102	49.9	3.20	1.80	0.51	0.69	177	175
PL04	-48.2	-57.7	69.2	66.7	2.56	3.53	0.58	0.41	175	183
SK05	-40.2	-9.20	45.6	37.4	2.73	1.85	0.38	0.52	180	183

Table 6
Comparison between observed and simulated nitrate daily mean concentrations

Stations	Normalized bias		Normalized error		RMSE		Correlation		Number of data	
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
HU02	+749	-31.1	782	96.6	3.99	1.35	0.39	0.54	172	179
IT01	+8.90	-63.0	65.3	68.8	3.62	2.42	0.58	0.30	158	175
IT04	+211	+30.2	220	99.5	11.5	5.30	0.63	0.23	178	183
NL09	-8.10	-19.2	66.8	69.0	3.06	3.79	0.70	0.32	168	173
NL10	+77.4	+27.2	90.6	67.1	4.01	3.84	0.65	0.44	175	173
PL04	-9.70	-71.1	69.2	79.8	2.11	2.00	0.62	0.23	175	183
SK05	-29.4	-61.8	56.2	76.7	2.08	1.51	0.40	0.59	180	183

not account for sea salts, model deficiencies at these sites could be explained by our model restriction. During this period sea salts are expected to largely influence PM concentrations in coastal areas. Moreover, at mountainous sites, the model is sometimes deficient. Indeed, at the continental scale, transport is very difficult to model in these regions.

4. Conclusions

An aerosol module has been implemented in the chemistry transport model CHIMERE. For short computing times, this model provides simulation results for PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, nitrate, sulfate and ammonium species.

CHIMERE is able to provide regional differences in PM concentrations and compositions over Europe; there is a large contribution of sulfate in Eastern European countries and a large influence of nitrate and ammonium in the Po valley and in Benelux. Up to now, performance evaluation of aerosol models for long-term simulations in terms of correlation coefficients, RMSE, normalized biases and normalized errors have been limited. This article gives a complete panel of error statistics using the CHIMERE-aerosol model. Compared to available data, these model results seem fairly reproduce the PM_{10} variability with satisfactory normalized errors and correlation coefficients (often exceeding 0.50) particularly in Germany and Switzerland. Aerosol modeling results in the North of Italy are over estimated because

Table 7
Comparison between observed and simulated ammonium daily mean concentrations

Stations	Normalized bias		Normalized error		RMSE		Correlation		Number of data	
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
ES04	+90.1	+427	123	455	1.06	0.82	0.40	0.31	163	163
HU02	+162	+192	185	239	1.65	1.11	0.54	0.27	173	179
IT01	+70.1	-0.90	93.5	54.1	1.73	1.02	0.52	0.37	158	175
IT04	+419	+104	428	132	6.50	2.15	0.41	0.32	178	183
NL09	+10.7	-1.30	67.8	66.0	1.16	1.61	0.70	0.38	180	179
NL10	+112	+40.8	124	83.1	2.17	1.43	0.63	0.59	176	182
PL04	5.9	-39.7	67.0	59.3	0.72	0.96	0.79	0.65	175	183

Table 8
Comparison between observed and simulated PM₁₀ daily mean concentrations

Stations	Normalized Bias		Normalized error		RMSE		Correlation		Number of data	
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
CH02	+28.5	-5.50	49.9	30.7	11.1	7.45	0.68	0.50	167	173
CH03	+41.4	+16.9	62.4	42.9	12.0	7.11	0.65	0.45	171	183
CH04	-22.3	-44.4	59.4	48.8	8.75	9.61	0.53	0.54	149	166
CH05	-48.3	-42.6	57.7	53.5	10.9	9.26	0.57	0.42	177	182
DE01	-76.5	-75.3	77.0	75.3	30.7	17.4	0.08	0.54	175	181
DE02	-21.5	-48.7	35.5	50.8	8.18	17.6	0.75	0.47	177	182
DE03	+34.9	-13.1	75.6	40.6	5.22	4.91	0.53	0.67	166	182
DE04	-14.8	-33.6	34.0	38.7	6.81	7.53	0.70	0.64	172	183
DE07	-14.1	-37.2	38.0	42.3	8.03	10.3	0.59	0.55	180	183
DE08	-15.6	-41.2	52.6	47.3	6.52	9.49	0.74	0.65	180	183
DE09	-59.1	-62.6	59.6	63.6	13.8	14.1	0.57	0.45	180	182
ES01	-68.1	-82.0	68.4	82.0	16.1	26.0	0.24	0.54	168	179
ES03	-75.6	-75.3	75.6	75.5	30.9	31.5	0.28	0.19	161	173
ES04	-79.5	-82.3	79.5	82.3	29.7	27.6	0.41	0.64	160	161
ES08	-77.1	-82.7	78.6	82.7	23.6	31.1	0.25	0.51	113	133
ES10	-76.7	-79.9	76.7	84.8	38.3	42.7	-0.08	-0.30	140	154
IT04	-8.10	-36.1	44.5	55.1	31.8	36.2	0.62	0.09	178	183

of transport modeling deficiencies. For constituent species of particulate matter, modeling results are mitigated. Problems remain in aqueous sulfate formation and heterogeneous nitrate production and further efforts are required to improve this complex chemistry. Secondary organic aerosol formation and partitioning have also to be improved. Seasonal variabilities of statistical errors have been highlighted for nitrate and ammonium. In coastal regions, sea salts could be more significant than usually expected. This study confirms that natural dusts and resuspended particles are essential for models in dry regions and may lead to deficient error statistics (high negative biases).

A validation at the regional scale for smog episodes could help to improve modeling processes and understand model weaknesses. Moreover, PM emission inventories with chemical speciation have to be elabo-

rated. In the future, this model could be applied to scenario studies for emission reductions in Europe.

Acknowledgements

Observation data for this validation have been provided by the EMEP network. The authors acknowledge Robert Rosset and Céline Mari, Laboratoire d'Aérologie, Toulouse, France, Yves Balkanski and Hélène Cachier, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette, France and Hugo Van Denier, TNO, Apeldoorn, The Netherlands, for scientific support. Moreover, the authors thank the Max-Planck Institute (Hamburg, Germany), M. Schultz, C. Granier, G. Brasseur and D. Niehl for graciously providing us with MOZART data. This work

was financially supported by the French Environment Ministry (MEDD—Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable).

References

- AEAT/ENV/R/0545 Report, 2002. Speciation of UK emissions of NMVOC, N.R. Passant, February.
- Ackermann, I.J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F.S., Shankar, U., 1998. Modal aerosol dynamics model for Europe: development and first applications. *Atmospheric Environment* 32, 2981–2999.
- Aumont, B., Chervier, F., Laval, S., 2003. Contribution of HONO sources to the $\text{NO}_x/\text{HO}_x/\text{O}_3$ chemistry in the polluted boundary layer. *Atmospheric Environment* 37, 487–498.
- Berge, E., 1993. Coupling of wet scavenging of sulphur to clouds in a numerical weather prediction model. *Tellus* 45B, 1–22.
- Bessagnet, B., Rosset, R., 2001. Fractal modelling of carbonaceous aerosol—application to car exhaust plumes. *Atmospheric Environment* 35, 4751–4762.
- Cheinet, S., 2002. The parameterization of clear and cloudy convective boundary layer. Doctoral Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.
- De More, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., 1997. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling. JPL Publication 97-4, Pasadena, CA.
- Fuchs, N.A., 1964. Mechanics of Aerosol. Pergamon, New York.
- Gelbard, F., Seinfeld, J.H., 1980. Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science* 78, 485–501.
- Griffin, R.J., Dabdub, D., Seinfeld, J.H., 2002a. Secondary organic aerosol 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research* 107 (D17), 4332.
- Griffin, R.J., Dabdub, D., Kleeman, M.J., Fraser, M.F., Cass, G.R., Seinfeld, J.H., 2002b. Secondary organic aerosol 3. Urban/regional scale model of size composition resolved aerosols. *Journal of Geophysical Research* 107 (D17), 4334.
- Grosjean, D., Seinfeld, J.H., 1989. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 23, 1733–1747.
- Guelle, W., Balkanski, Y.J., Dibb, J.E., Schulz, M., Dulac, F., 1998. Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2. Influence of the scavenging scheme on 210Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition. *Journal of Geophysical Research* 103 (D22), 28875–28891.
- Hansen, M., DeFries, R., Townshend, J.R.G., Sohlberg, R., 2000. Global land cover classification at 1 km resolution using a decision tree classifier. *International Journal of Remote Sensing* 21, 1331–1365.
- Harrison, R.M., Collins, G.M., 1998. Measurements of reaction coefficients of NO_2 and HONO on aerosol particles. *Journal of Atmospheric Chemistry* 30, 397–406.
- Hass, H., Van Loon, M., Kessler, C., Stern, R., Matthijssen, J., Sauter, F., Zlatev, Z., Langner, J., Foltescu, V., Schaap, M., 2003. Aerosol modelling: results and intercomparison from European regional scale modeling systems. GLOREAM, EUROTRAC 2 Report.
- Hoffman, M.R., Calvert, J.G., 1985. Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models, Vol. 2. The Aqueous Phase Chemistry, EPA/600/3-85/017. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Horowitz, L.W., Walters, S., Mauzerall, D.L., Emmons, L.K., Rasch, P.J., Granier, C., Tie, X., Lamarque, J.-F., Schultz, M.G., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Brasseur, G.P., 2003. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: description and evaluation of MOZART, Version 2. *Journal of Geophysical Research* 108 (D24), 4784, doi: 10.1029/2002JD002853.
- Hov, O., Stordal, F., Eliasen, A., 1985. Photochemical oxidant control strategies in Europe: a 19 day case study using a Lagrangian model with chemistry. NILU TR5/95.
- Jacob, D.J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 34, 2131–2159.
- Jacobson, M.J., 1997. Development and application of a new air pollution modelling system—Part III. Aerosol phase simulations. *Atmospheric Environment* 31, 587–608.
- Jang, M., Czoschke, N.M., Lee, S., Kamens, R.M., 2002. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science* 298, 814–817.
- Jung, C.H., Kim, Y.P., Lee, K.W., 2002. Analytic solution for polydispersed aerosol dynamics by a wet removal process. *Journal of Aerosol Science* 33, 753–767.
- Kaupp, H., Umlauf, G., 1992. Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: a comparison of sampling methods. *Atmospheric Environment* 26A, 2259–2267.
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E.G., 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683–686.
- Krüger, O., Graßl, H., 2002. The indirect aerosol effect over Europe. *Geophysical Research Letter* 29, 19–1925.
- Kulmala, M., Laaksonen, A., Pirjola, L., 1998. Parameterization for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research* 103 (D7), 8301–8307.
- Lattuati, M., 1997. Impact des émissions Européennes sur le bilan d'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude. Doctoral Thesis, Université P&M Curie, Paris.
- Lee, Y.N., Schwartz, S.E., 1983. Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (IV) by nitrogen dioxide. In: Pruppacher, H.R., Semonin, R.G., Slinn, W.G.N. (Eds.), *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 1. Elsevier, New York.
- Madronich, S., Flocke, S., 1998. The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In: Boule, P. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Heidelberg, pp. 1–26.
- Martin, L.R., Hill, M.W., 1987. Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: the iron–manganese synergism. *Atmospheric Environment* 25A, 2395–2399.
- Martin, L.R., Hill, M.W., Tai, A.F., Good, T.W., 1991. The iron catalyzed oxidation of sulfur IV in aqueous solution

- differing effects of organics at high and low pH. *Journal of Geophysical Research* 96, 3085–3097.
- Meng, Z., Dabdub, D., Seinfeld, J.H., 1998. Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *Journal of Geophysical Research* 103, 3419–3435.
- Middleton, P., Stockwell, W.R., Carter, W.P., 1990. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling. *Atmospheric Environment* 24, 1107–1133.
- Mircea, M., Stefan, S., 1998. A theoretical study of the microphysical parameterization of the scavenging coefficient as a function of precipitation type and rate. *Atmospheric Environment* 32, 2931–2938.
- Moshammer, H., Neuberger, M., 2003. The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment* 37, 1737–1744.
- Moucheron, M.C., Milford, J., 1996. Development and Testing of a Process Model for Secondary Organic Aerosols. Air and Waste Management Association, Nashville.
- Nenes, A., Pilinis, C., Pandis, S.N., 1998. ISORROPIA: a new thermodynamic model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Aquatic Geochemistry* 4, 123–152.
- Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1996. Gas/particle partitioning and secondary aerosol yield. *Environmental Science and Technology* 30, 2580–2585.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapour. *Science* 276, 96–99.
- Pai, P., Vijayaraghavan, K., Seigneur, C., 2000. Particulate matter modeling in the Los Angeles basin using SAQM-AERO. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 32–42.
- Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185–188.
- Pankow, J.F., Seinfeld, J.H., Asher, W.E., Erdakos, G.B., 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the α -pinene/, β -pinene/, sabinene, Δ^3 -carene/, and cyclohexene/ozone systems. *Environmental Science and Technology* 35, 1164–1172.
- Pun, B.K., Griffin, R.J., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., 2002. Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research* 107 (D17), 4333.
- Reid, N., Misra, P.K., Bloxam, R., Yap, D., Rao, S.T., Civerolo, K., Brankov, E., Vet, R.J., 2001. Do we understand trends in atmospheric sulfur species? *Journal of the Air and Waste Management Association* 51, 1561–1567.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2002. Origin of high summer PM₁₀ and TSP concentrations at rural sites in eastern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3101–3112.
- Schaap, M., Müller, K., ten Brink, H.M., 2002. Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analysed data. *Atmospheric Environment* 36, 1323–1335.
- Schell, B., Ackermann, I.J., Hass, H., Binkowski, F.S., Ebel, A., 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research* 106 (D22), 28275–28293.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment* 35, 6277–6297.
- Seigneur, C., 2001. Current status of air quality models for particulate matter. *Journal of the Air and Waste Management Association* 51, 1508–1521.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, New York.
- Sheehan, P.E., Bowman, F.M., 2001. Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations. *Environment Science and Technology* 35, 2129–2135.
- Simpson, D., Guenther, A., Hewitt, C.N., Steinbrecher, R., 1995. Biogenic emissions in Europe. 1. Estimates and uncertainties. *Journal of Geophysical Research* 100, 22875–22890.
- Simpson, D., Winiwarter, W., Borjesson, G., Cinderby, S., Ferreiro, A., Guenther, A., Hewitt, C.N., Janson, R., Khalil, M.A.K., Owen, S., Pierce, T.E., Puxbaum, H., Shearer, M., Steinbrecher, S., Svensson, B.H., Tarrason, L., Oquist, M.G., 1999. Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research* 104, 8113–8152.
- Slinn, W.G.N., 1983. Precipitation scavenging. In: *Atmospheric Sciences and Power Production—1979*. Division of Biomedical Environmental Research, US Department of Energy, Washington, DC (Chapter 11).
- Troen, I., Mahrt, L., 1986. A simple model of the atmospheric boundary layer: sensitivity to surface evaporation. *Boundary Layer Meteorology* 37, 129–148.
- Tsyro, S., 2002. First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM₁₀ and PM_{2.5}. EMEP Report (www.emep.int).
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., Gombert, D., 2001. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric Environment* 35, 2449–2461.
- Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobinski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuati, M., Moral, P., Neininger, B., Theloke, J., 2003. Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model. *Journal of Geophysical Research*, 108 (D17), doi: [10.1029/2002JD002797](https://doi.org/10.1029/2002JD002797).
- Warren, D.R., 1986. Nucleation and growth of aerosols. Thesis of the California Institute of Technology, Pasadena.
- Wesely, M.L., 1989. Parameterizations of surface resistance to gaseous dry deposition in regional scale, numerical models. *Atmospheric Environment* 23, 1293–1304.

Liste des acronymes

Les organismes et laboratoires de recherche

AASQA	Associations Agrées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air
ADEME	Agence De l'Environnement et la Maîtrise de l'Énergie
CEPMMT	Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme
IPSL	Institut Pierre Simon Laplace
JRC-IES	Joint Research Center, Institute for Environment and Sustainability
LA	Laboratoire d'Aérologie
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Sciences Atmosphériques
LMD	Laboratoire de Météorologie Dynamique
TNO	Netherlands Organization for Applied Scientific Research

Les projets de recherche

CALIPSO	Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observation
CAFE	Clean Air For Europe
GLOREAM	GLObal and REgional Atmospheric Modelling

Les campagnes de mesures et instruments

ESQUIF	Étude et Simulation de la QUalité de l'air en Île de France
LIDAR	Light Detection And Ranging
POI	Période d'Observation Intensive
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance

Les modèles

CTM	Chemistry Transport Model
EURAD	EUROpean Air Pollution Dispersion
GOCART	Global Ozone Chemistry Aerosol Radiation Transport model
MELCHIOR	Modèle d'Etude Lagrangienne de la CHImie de l'Ozone à l'échelle Régionale

Les polluants

BC	Black Carbon (carbone suie)
OC	Carbone Organique
COV	Composés Organiques Volatils
PM _{2,5}	Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 microns
PM ₁₀	Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 microns
TPM	Total Particulate Matter
TSP	Total Suspended Particles

Références

- Ackermann, I. J., H. Hass, M. Memmesheimer, A. Ebel, F. S. Binkowski, and U. Shankar (1998). Modal aerosol dynamics model for Europe : Development and first applications. *Atmos. Environ.* 32, 2981–2999.
- AFSSE (2004). Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine. Rapport de l'Agence française de sécurité sanitaire environnementale portant sur l'estimation de l'impact lié à l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité par cancer du poumon et par maladies cardio-respiratoires en 2002 avec projections d'ici 2020. Technical report.
- AIRPARIF (2001). Le cadastre des émissions pour l'année 2000 en Ile de France, in frame of the project « Plan de Protection de l'Atmosphère ». Technical report.
- Anderson, T., R. Charlson, S. E. Schwartz, R. Knutti, O. Boucher, H. Rodhe, and J. Heintzenberg (2003). Climate forcing by aerosols - a hazy picture. *Science* 300, 1103–1104.
- Andreae, M. (1994). Climate effects of changing atmospheric aerosol levels. In *World Survey of Climatology* (A. Henderson-Sellers ed.), Volume 20 of *Future climate of the world*.
- Ansari, A. S. and S. N. Pandis (1999). An analysis of four models predicting the partitioning of semivolatile inorganic aerosol components. *Aerosol Science and Technology* 31, 129–153.
- Artiñano, B., P. Salvador, D. G. Alonso, X. Querol, and A. Alastuey (2003). Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} in Madrid (Spain) : An analysis of main sources and high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453–465.
- Atkinson, R., D. L. Baulsch, R. A. Cox, R. F. Hampton, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe (1997). Evaluated kinetics, photochemical and heterogeneous data. *J. Phys. Chem.* 26(3), 521–1012.
- Aumont, B., F. Chervier, and S. Laval (2003). Contribution of HONO to the NOx/HOx/O₃ chemistry in the polluted boundary layer. *Atmos. Environ.* 37, 487–498.
- Aumont, B., S. Madronich, I. Bey, and G. S. Tyndall (2000). Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles : a modeling approach. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 59–75.
- Baertsch-Ritter, N., A. S. H. Prevot, J. Dommen, S. Andreani-Aksoyoglu, and J. Keller (2003). Model study with UAM-V in the Milan area (I) during PIPAPO : simulations with changed emissions compared to ground and airborne measurements. *Atmos. Environ.* 37(29), 4133–4147.

- Beekmann, M. and C. Derognat (2003). Monte Carlo uncertainty analysis of a regional-scale transport chemistry model constrained by measurements from the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign. *J. Geophys. Res.* 108(D17), 8559.
- Berge, E. (1993). Coupling of wet scavenging of sulphur to clouds in a numerical weather prediction model. *Tellus 45B*, 1–22.
- Bessagnet, B., A. Hodzic, O. Blanchard, M. Lattuati, O. Le Bihan, and H. Marfaing (2005). Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin. *Atmos. Environ. in press.*
- Bessagnet, B., A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, S. Cheinet, C. Honoré, C. Liousse, and L. Rouil (2004). Aerosol modeling with CHIMERE : preliminary evaluation at the continental scale. *Atmos. Environ.* 38, 2803–2817.
- Binkowski, F. S. and U. Shankar (1995). The Regional Particulate Matter Model. 1 : Model Description and Preliminary Results. *J. Geophys. Res.* 100, 26191–26209.
- Blanchard, D. C. and A. H. Woodcock (1980). The production concentration and vertical distribution of the sea-salt aerosol. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 338, 330–347.
- Blando, J. D. and B. J. Turpin (2000). Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets : a literature evaluation of plausibility. *Atmos. Environ.* 34, 1623–1632.
- Bott, A. (1989). A positive definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes. *Mon. Weather Rev.* 117, 1006–1015.
- Bowman, F. M., C. Pilinis, and J. H. Seinfeld (1995). Ozone and aerosol productivity of reactive organics. *Atmos. Environ.* 29, 579–589.
- Brimblecombe, P. (1987). In *The Big Smoke : a history of air pollution in London since medieval times*. Methuen, London.
- Bösenberg, J., V. Matthias, and A. e. a. Amodeo (2003). EARLINET : A European Aerosol Research Lidar Network to Establish an Aerosol Climatology. Technical Report 348, Max-Planck-Institut for Meteorology, Hamburg, Germany. ISSN 0937 1060.
- Buitjes, P. J. H. (1992). Long-term ozone simulation project. Summary report, imw-tno report, r92/240, TNO, Delft, The Netherlands.
- Byun, D. W., A. Hanna, C. J. Coats, and D. Hwang (1995). Models-3 air quality model prototype science and computational concept development. *Air and Waste Management Association*, 197–212.
- Cachier, H. (1998). Combustion carbonaceous particles. In *Book on Atmospheric Particles* (Eds. Wiley ed.). Harrison, R. M. and Van Grieken, R.
- Cachier, H., F. Aulagnier, R. Sarda, F. Gautier, P. Masclet, J. L. Besombes, N. Marchand, S. Despiau, D. Croci, M. Mallet, P. Laj, A. Marinoni, P. A. Deveau, J. C. Roger, J. P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Dell'Acqua, J. Viidanoja, S. M. D. Santos, C. Liousse, F. Cousin, R. Rosset, E. Gardrat, and C. Galy-Lacaux (2005). Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment : an overview. *Atmos. Res.* 74(1-4), 547–563.
- Capaldo, K. P., C. Pilinis, and S. N. Pandis (2000). A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmos. Environ.* 34, 3617–3627.

- Carter, W. P. L. (1990). A detail mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmos. Environ.* 24, 481–518.
- Carter, W. P. L. (2000). *Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment : Final report to California Air Resources Board, Contract 92-329 and Contract 95-308*. Sacramento, Calif. : California Air Resources Board.
- Chazette, P. and C. Lioussse (2001). A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Tessaloniki. *Atmospheric Environment* 35, 2497–2506.
- Chazette, P., H. Randriamiarisoa, J. Sanak, P. Couvert, and C. Flamant (2005). Optical properties of urban aerosol from airborne and ground-based in situ measurements performed during the Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile de France (ESQUIF) program. *J. Geophys. Res.* 110(D02206). doi :10.1029/2004JD004810.
- Cheinet, S. (2002). *The parameterization of clear and cloudy convective boundary layers*. Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique, Paris, France.
- Chin, M., P. Ginoux, S. Kinne, O. Torres, B. N. Holben, B. N. Duncan, R. V. Martin, J. A. Logan, A. Higurashi, and T. Nakajima (2004). Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sun photometer measurements. *J. Atmos. Sci.* 59, 461–483.
- CITEPA (2005). Émissions dans l'air en France métropolitaine - Particules en suspension. Technical report, Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphériques.
- Clegg, S. L., J. H. Seinfeld, and E. O. Edney (2003). Thermodynamic modelling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds : II. An extended Zdanovskii-Stockes-Robinson approach. *J. Aerosol. Sci.* 34, 667.
- Colella, P. and P. R. Woodward (1984). The piecewise parabolic method (PPM) for gas-dynamical simulations. *Journal of Computational Physics* 11, 38–39.
- Collis, R. T. (1969). Lidar. *Advances in Geophysics* 13, 113–139.
- Collis, R. T. H. and P. B. Russel (1976). Lidar measurement of particles and gases by elastic backscattering and differential absorption. In E. D. Hinkley (Ed.), *Laser Monitoring of the Atmosphere*, pp. 71–151. Berlin, Germany : Springer-Verlag.
- Cousin, F., C. Lioussse, H. Cachier, B. Bessagnet, B. Guillaume, and R. Rosset (2005, mar). Aerosol modelling and validation during ESCOMPTE 2001. *Atmos. Environ.* 39(8), 1539–1550.
- De Moore, W. B., S. P. Sandetr, D. M. Golden, R. F. Hampton, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina (1994). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling evaluation. *JPL publication 94, 26, JPL, Pasadena, US*.
- Derognat, C., M. Beekmann, M. Baeumle, D. Martin, and H. Schmidt (2003). Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area(ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region. *J. of Geophys. Res.* 108(D17), 8560.

- Deschamps, P., F. Bréon, M. Leroy, A. Podaire, A. Bricaud, J. Buriez, and G. Seze (1994). The POLDER Mission : Instrument characteristics and scientific objectives. *IEEE Trans. Geosc. Rem. Sens.* 32, 598–615.
- Deuzé, J., F.-M. Bréon, C. Devaux, P. Goloub, M. Herman, B. Lafrance, F. Maignan, A. Marchand, F. Nadal, G. Perry, and D. Tanré (2001). Remote sensing of aerosols over land surfaces from POLDER-ADEOS-1 polarized measurements. *J. Geophys. Res.* 106(D5), 4913–4926.
- Deuzé, J., P. Goloub, M. Herman, A. Marchand, G. Perry, S. Susana, and D. Tanré (2000). Estimate of the aerosol properties over the ocean with POLDER on ADEOS-1. *J. Geophys. Res.* 105(D12), 15329–15346.
- Dudhia, J. (1993). A nonhydrostatic version of the Penn State/NCAR mesoscale model : Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and cold front. *Mon. Wea. Rev.* 121, 1493–1513.
- Fitzgerald, J. W., W. A. Hoppel, and F. Gelbard (1998). A One-Dimensional Sectional Model to Simulate Multicomponent Aerosol Dynamics in the Marine Boundary Layer. 1. Modal Description. *J. Geophys. Res.* 103, 16085–16102.
- Gelbard, F. Modelling multicomponent aerosol particle growth by vapor condensation. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 399–412.
- Gelbard, F. (1979). *The general dynamic equation for aerosols*. Thesis, California Institute of Technology Pasadena.
- Gelbard, F. and J. H. Seinfeld (1980). Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *Journal of colloid and Interface Science* 78, 485–501.
- Gelencser, A., T. Meszaros, M. Blazso, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, and E. Meszaros (2000). Structural characterisation of organic matter in fine tropospheric aerosol by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 173–183.
- Ginoux, P., M. Chin, I. Tegen, J. M. Prospero, B. Holben, O. Dubovik, and S.-J. Lin (2001). Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *J. Geophys. Res.* 106, 20255–20273.
- Günther, A. (1997). Seasonal and spatial variations in the natural volatile organic compound emissions. *Ecol. Appl.* 7(1), 34–45.
- Goodman, A., G. Underwood, and V. Grassian (2000). A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles. *J. Geophys. Res.* 105(D23), 29053–29064.
- Grell, G. A., S. E. Peckham, R. Schmitz, and S. A. McKeen (2003). Fully coupled « online » chemistry within the WRF model : a description and some applications. *Paper 12.6, Proc. 20th Conference on Weather Analysis and Forecasting/16th, Conference on Numerical Weather Prediction, Amer. Meteor. Soc., Seattle, Wash.*.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker III, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1999). Organic aerosol formation from the oxydation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res.* 104, 3555–3567.

- Griffin, R. J., D. Dabdub, and S. J. H. (2002). Secondary organic aerosol : 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *J. Geophys. Res.* 107(D17), 4332. doi :10.1029/2001JD000541.
- Griffin, R. J., D. Dabdub, M. J. Kleeman, M. P. Fraser, G. R. Cass, and S. J. H. (2002). Secondary organic aerosol : 3. Urban/regional scale model of size- and composition-resolved aerosols. *J. Geophys. Res.* 107(D17), 4334. doi :10.1029/2001JD000544.
- Grosjean, D. and J. Seinfeld (1989). Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols. *Atmos. Environ.* 23, 1733–1747.
- Guelle, W., Y. J. Balkanski, J. E. Dibb, M. Schulz, and F. Dulac (1998). Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2. Influence of the scavenging scheme on Pb vertical profiles, and deposition. *J. Geophys. Res.* 103(D22), 28875–28891.
- Haagen-Smit, A. (1952). Chemistry and physiology of Los Angeles Smog. *Ind. Eng. Chem.* 44, 1342.
- Haagen-Smit, A. and M. Fox (1956). Ozone formation in the photochemical oxidation of organic substances. *Ind. Eng. Chem.* 48, 1484–1487.
- Haeflelin, M., L. Barthes, O. Bock, C. Boitel, S. Bony, D. Bouniol, H. Chepfer, M. Chiriaco, J. Cuesta, J. Delanoe, P. Drobinski, J. Dufresne, C. Flamant, M. Grall, A. Hodzic, F. Hourdin, F. Lapouge, Y. Lemaitre, A. Mathieu, Y. Morille, C. Naud, V. Noel, and W. O'Hirok et al. (2005). A ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research. *Annales Geophysicae* 23, 253–275.
- Hanel, G. (1976). The properties of atmospheric aerosol particle as function of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. *Advances in Geophysics* 19, 73–188.
- Hanisch, F. and J. Crowley (2001). The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2474–2482.
- Harrington, D. Y. and S. Kreidenweis (1998). Simulation of Sulfate aerosol dynamics. I. Model description. *Atmos. Environ.* 32, 1691–1700.
- Harrison, R. and A. Kito (1990). Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmos. Environ.* 24, 2633–2640.
- Hass, H., A. Ebel, H. Feldmann, H. J. Jakobs, and M. Memmesheimer (1993). Evaluation studies with a regional chemical transport model (EURAD) using air quality data from the EMEP monitoring network. *Atmos. Environ.* 27A, 867–887.
- Hass, H., M. Van Loon, C. Kessler, R. Stern, J. Matthijsen, F. Sauter, Z. Zlatev, J. Langgner, V. Foltescu, and M. Schapp (2003). Aerosol modeling : Results and intercomparison from European regional-scale modeling systems. *A contribution to the EUROTAC-2 subproject GLOREAM*.
- Hauck, H., A. Berner, T. Frischer, B. Gomiscek, M. Kundi, M. Neuberger, H. Puxbaum, O. Preining, and A. Team (2004). AUPHEP-Austrian Project on Health Effects of Particulates-general overview. *Atmos. Environ.* 38, 3905–3915.

- Hauglustaine, D. A., F. Hourdin, L. Jourdain, M.-A. Filiberti, S. Walters, J.-F. Lamarque, and E. A. Holland (2004). Interactive chemistry in the Laboratoire de Meteorologie Dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation. *J. Geophys. Res.* 109(D04314). doi :10.1029/2003JD003,957.
- Haywood, J. and O. Boucher (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols : A review. *Reviews od Geophysics* 38, 513–543.
- Hegg, D. A., J. Livingston, P. V. Hobbs, T. Novakov, and P. Russell (1997). Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the mid-Atlantic coast of the United States. *J. Geophys. Res.* 102(D21), 25293–25303.
- Henning, S., E. Weingartner, M. Schwikowski, H. Gaggeler, R. Gehrig, K. P. Hinz, A. Trimborn, B. Spengler, and U. Baltensperger (2003). Seasonal variation of water-soluble ions of the aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl). *J. Geophys. Res.* 108(D1).
- Hering, S., A. Eldering, and J. H. Seinfeld (1997). Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California. *Atmos. Environ.* 31.
- Hodzic, A. (2002). Pollution atmosphérique en Ile de France. Note de travail de l'ENM 817.
- Hodzic, A., H. Chepfer, R. Vautard, P. Chazette, M. Beekmann, B. Bessagnet, C. B., J. Cuesta, P. Drobinski, P. Goloub, M. Haefelin, and Y. Morille (2004). Comparison of aerosol chemistry-transport model simulations with lidar and Sun-photometer observations at a site near Paris. *J. Geophys. Res.* 109(D23201, doi : 10.1029/2004JD004735).
- Hodzic, A., R. Vautard, B. Bessagnet, M. Lattuati, and F. Moreto (2005). Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations. *Atmos. Environ.* 39, 5851–5864. 2005a.
- Hodzic, A., R. Vautard, P. Chazette, L. Menut, and B. Bessagnet (2005). Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics submitted.* 2005c.
- Hodzic, A., R. Vautard, H. Chepfer, P. Goloub, L. Menut, P. Chazette, J. Deuzé, A. Apituley, and P. Couvert (2005). Evolution of aerosol optical thickness over Europe during the August 2003 heat wave as seen from POLDER data and CHIMERE model simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics accepted.* 2005b.
- Hoffman, M. R. and J. G. Calvert (1985). Chemical transformation modules for eulerian acid deposition models,. EPA/600/3-85/017.
- Holben, B., T. Eck, I. Slutsky, D. Tanré, J. P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J. A. Reagan, Y. J. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak, and Z. Smirnov (1998). AERONET-A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Rem. Sens. Environ.* 66, 1–16.
- Hong, S., J. Candelone, C. Patterson, and C. Boutron (1994). Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* 265, 1841–1843.
- Hoppel, W. A., G. M. Frick, and J. W. Fitzgerald (2002). Surface source function for sea-salt aerosol and aerosol dry deposition to the ocean surface. *J. Geophys. Res.* 107(D19), 4382–4398.

- Horowitz, L. W., S. Walters, D. Z. Mauzerall, L. K. Emmonds, P. J. Rash, C. Granier, X. Tie, J. F. Lamarque, M. G. Schultz, and B. J. P. (2003). A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of MOZART, version 2. *J. Geophys. Res.* 108(D24), 4784.
- Hov, O., F. Stordal, and A. Eliassen (1985). Photochemical oxydant control strategies in Europe. Technical report, NILU TR5/95.
- Hueglin, C., R. Gehring, U. Baltensperger, and al. (2005). Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* 39, 637–651.
- IPCC (2001). Third Assessment Report - Climate Change 2001, the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report, IPCC/WMO/UNEP.
- Jacob, D. J. (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* 34(34), 2131–2159.
- Jacobson, M. Z. (1997a). Development and application of a new air pollution modeling system. II. Aerosol module structure and design. *Atmos. Environ.* 31, 131–144.
- Jacobson, M. Z. (1997b). Numerical techniques to solve condensational and dissolutional growth equations when growth is coupled to reversible reactions. *Aerosol Sci. Technol.* 27, 491–498.
- Jacobson, M. Z. (1998). Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature profiles over an urban airshed. *J. Geophys. Res.* 103, 10593–10604.
- Jacobson, M. Z. (1999). Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmos. Environ.* 33, 3635–3649.
- Jaecker-Voirol, A. and P. Mirabel (1989). Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system. *Atmos. Environ.* 23, 2033–2057.
- Kavouras, I., N. Mihalopoulos, and E. Stephanou (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683–686.
- Kerminen, V. M., T. A. Pakkanen, and R. E. Hillamo (1997). Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site. *Atmos. Environ.* 31, 2753–2765.
- Kiehl, J. and B. Briegleb (1993). The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science* 260, 311–314.
- Kim, Y. P. and J. H. Seinfeld (1995). Atmospheric gas-aerosol equilibrium III : Thermodynamics of crustal elements Ca²⁺, K⁺, and Mg²⁺. *Aerosol Sci. Technol.* 22, 93–110.
- Kulmala, M., L. A., and L. Pirjola (1998). Parameterization for sulfuric acid / water nucleation rates. *J. Geophys. Res.* 103(No D7), 8301–8307.
- Lattuati, M. (1997). *Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord : modélisation lagrangienne et mesures en altitude*. Thèse de sciences, Université Paris 6, France.
- Lee, Y. N. and S. E. Schwartz (1983). *Precipitation scavenging, dry deposition and resuspension*, vol. 1., Chapter Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (IV) by nitrogen dioxide. New York : Elsevier.

- Lurmann, F. W., A. S. Wexler, S. N. Pandis, S. Musarra, N. Kumar, and J. H. Seinfeld (1997). Modelling urban and regional aerosols II. Application to California's south coast air basin. *Atmos. Environ.* 31, 2695–2715.
- Mallet, M., J. Roger, S. Despiau, O. Dubovik, and P. J.P. (2003). Microphysical and optical properties of aerosol particles in urban zone during ESCOMPTE. *Atmos. Res.* 69, 73–97.
- Mamane, Y. and J. Gottlieb (1992). Nitrate formation on sea salts and mineral particles : a single particle approach. *Atmos. Environ.* 26A, 1763–1769.
- Marticorena, B. and G. Bergametti (1995). Modelling the atmospheric dust cycle : 1-Design a soil-derived dust emissions scheme. *J. Geophys. Res.* 100, 16415–16430.
- McDow, S. R., M. Jang, Y. Hong, and R. M. Kamens (1996). An approach to studying the effect of organic composition on atmospheric aerosol photochemistry. *J. Geophys. Res.* 101, 19593–19600.
- Meng, Z., D. Dabdub, and J. H. Seinfeld (1998). Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *J. Geophys. Res.* 103, 3419–3435.
- Meng, Z. and J. H. Seinfeld (1996). Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. *Atmos. Environ.* 30, 2889–2900.
- Menut, L., R. Vautard, C. Flamant, C. Abonnel, M. Beekmann, P. Chazette, P. Flamant, D. Gombert, D. Guédalia, M. Lefebvre, B. Lossec, M. D., G. Mégié, P. Perros, M. Sicard, and G. Toupance (2000). Measurements and modelling of atmospheric pollution over the Paris area : an overview of the ESQUIF Project. *Annales Geophysicae* 18(11), 1467–1481.
- Middleton, P., W. R. Stockwell, and W. P. Carter (1990). Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling. *Atmos. Environ.* 24, 1107–1133.
- Mäkelä, J. M., P. Aalto, V. Jokinen, T. Pohja, A. Nissinen, S. Palmroth, T. Markanen, K. Seitsonen, H. Lihavainen, and K. M. (1997). Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophysical Research Letters* 24, 1219–1222.
- Monahan, E. C. (1986). In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, Chapter The ocean as a source of atmospheric particles, pp. 129–163. Dordrecht, Holland : Kluwer Academic Publishers.
- Moshammer, H. and M. Neuberger (2003). The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmos. Environ.* 37, 1737–1744.
- Mylona, S. (1999). EMEP emission data, status report 1999. Technical Report EMEP/MSC-W Note 1/99, EMEP, Oslo, Norway.
- Nenes, A., S. N. Pandis, and C. Pilinis (1999). Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models. *Atmos. Environ.* 33, 1553–1560.
- Nenes, A., C. Pilinis, and S. Pandis (1998). ISORROPIA : A new thermodynamic model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Aquatic Geochem.* 4, 123–152.
- Odum, J. R., T. Hoffman, F. Bowman, D. Collins, R. Flagan, and J. Seinfeld (1996). Gas/Particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2580–2585.

- Odum, J. R., T. P. W. Jungkamp, R. J. Griffin, H. J. L. Forster, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1997). Aromatics, reformulated gasoline and atmospheric organic aerosol formation. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1890–1897.
- Pandis, S. N., R. A. Harley, G. R. Cass, and J. H. Seinfeld (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmos. Environ.* 26, 2266–2282.
- Pandis, S. N., L. M. Russell, and J. H. Seinfeld (1994). The relationship between DMS flux and CCN concentration in remote marine regions. *J. Geophys. Res.* 99, 16945–16957.
- Pankow, J. F. (1994). An absorption model of gas/aerosol partition involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* 28, 189–193.
- Pankow, J. F., J. H. Seinfeld, W. E. Asher, and G. B. Erdakos (2001). Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the α -pinene, β -pinene, sabinene, δ^3 -carene and cyclohexene/ozone systems. *Environmental Sci. and Tech.* 35, 1164–1172.
- Parmar, R. S., G. S. Satasangi, M. Kumari, A. Lakhani, S. S. Srivastava, and S. Prakash (2001). Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra. *Atmos. Environ.* 35, 693–702.
- Pilinis, C. (1989). Numerical simulation of visibility degradation due to particulate matter : model development and evaluation. *J. Geophys. Res.* 94, 9937–9946.
- Pilinis, C., S. N. Pandis, and J. Seinfeld (1995). Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosols size and composition. *J. Geophys. Res.* 100, 18739–18754.
- Pilinis, C. and J. Seinfeld (1987). Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 21, 2453–2466.
- Pun, B. K., R. J. Griffin, C. Seigneur, and J. H. Seinfeld (2002). Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *J. Geophys. Res.* 107(D17), 4333.
- Pun, B. K., C. Seigneur, D. Grosjean, and P. Saxena (2000). Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere : A retrosynthetic analysis. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 199–223.
- Pun, B. K., S.-Y. Wu, C. Seigneur, J. H. Seinfeld, R. J. Griffin, and S. N. Pandis (2003). Uncertainties in modeling secondary organic aerosols : Three-dimensional modeling studies in Nashville Western Tennessee. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3647.
- Putaud, J., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Tørseth, and A. Wiedensohler (2004). A European aerosol phenomenology-2 : Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2579–2595.
- Quaas, J., O. Boucher, J. L. Dufresne, and H. Le Treut (2004). Impacts of greenhouse gases and aerosol direct and indirect effects on clouds and radiation in atmospheric gcm simulations of the 1930–1989 period. *Climate Dynamics* 23, 779–789.
- Rasool, I., M. Baldi, K. Wolter, C. T.N., and R. Otterman, J. and Pielke (2004). August 2003 heat wave in Western Europe : An analysis and perspectives. *J. Geophys. Res.*, submitted.

- Reynolds, S. D., P. M. Roth, and J. H. Seinfeld (1973). Modeling of photochemical air pollution - I. Formulation of the model. *Atmos. Env.*, 1033–1061.
- Savoie, D. L. and J. M. Prospero (1982). Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letter* 9, 1207–1210.
- Saxena, P., L. M. Hildemann, P. H. McMurry, and J. H. Seinfeld (1995). Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* 100, 18755–18770.
- Saxena, P., A. Hudishevskyj, C. Seigneur, and J. Seinfeld (1986). A comparative study of equilibrium approaches to chemical characterization of secondary aerosols. *Atmos. Environ.* 20, 1471–1483.
- Schaap, M., K. Müller, and H. M. ten Brink (2002). Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analyzed data. *Atmos. Environ.* 36, 1323–1335.
- Schaap, M., M. Van Loon, H. M. Ten Brink, F. J. Dentener, and P. J. H. Buitjes (2004). Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 857–874.
- Schell, B., I. J. Ackermann, H. Hass, F. S. Binkowski, and A. Ebel (2001). Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality modeling system. *J. Geophys. Res.* 106, 28275–28293.
- Schmidt, H., C. Derognat, R. Vautard, and M. Beekmann (2001). A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in western Europe. *Atmos. Environ.* 35, 6277–6297.
- Seigneur, C. (2001). Current status of air quality models for particulate matter. *Journal of Air and Waste Management Association* 51, 1508–1521.
- Seigneur, C. (2005). Air pollution : Current challenges and future opportunities. *AIChe Journal* 51(2), 356–364.
- Seigneur, C. and E. Cohen-Solal (2002). Modeling particles in the ambient atmosphere. *Pollution Atmosphérique*, 255–273.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1997). *Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change*. Wiley-Interscience.
- Seinfeld, J. H. and J. N. Pankow (1997). Organic atmospheric particulate material. *Annual Rev. Phys. Chem.* 54, 121.
- Sheehan, P. and F. Bowman (2001). Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2129–2135.
- Simpson, D. (1992). Long period modeling of photochemical oxidants in Europe, Calculations for July 1985. *Atmos. Environ.* 26, 1609–1634.
- Simpson, D. (1999). Inventorying emissions from nature in Europe. *J. Geophys. Res.* 104, 8113–8152.
- Sloane, C. S. (1983). Optical properties of aerosols : comparison of measurements with model calculations. *Atmos. Environ.* 17, 409–416.
- Stern, R. and R. J. Yamartino (2001). Dispersion modelling within the European community's air quality framework directive : Long term modelling of PM₁₀. *Presented at the 5th*

- GLOREAM workshop, Wengen, Switzerland, 24th-26th Sept..*
- Stohl, A., E. Williams, G. Wotawa, and H. Kromp-Kolb (1996). A European inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone in Europe. *Atmos. Environ.* 30, 741–3,755. 3.
- Strader, R., F. Lurmann, and S. Pandis (1999). Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmos. Environ.* 33, 4849–4863.
- Tang, I. and H. Munkelwitz (1993). Composition and temperature dependance of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmos. Environ.* 27A, 467–473.
- Troen, I. and L. Mahrt (1986). A simple model of the atmospheric boundary layer : Sensitivity to surface evaporation. *Bound.-Layer Meteorol.* 37, 129–148.
- Tsyro, S. (2002). First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM₁₀ and PM_{2.5}. *EMEP report*.
- Turpin, B. J., P. Saxena, and E. Andrews (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere : Problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34(18), 2983–3013.
- Ulaby, F. T., R. K. Moore, and F. A. K. (1943). Microwave remote sensing fundamentals and radiometry. *Artec House Inc..*
- Van Dingenen, R., F. Raes, J. Putaud, U. Baltensperger, A. Charron, M. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H. Hansson, R. Harrison, C. Hüglin, A. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, H. ten Brink, P. Tunved, K. Tørseth, B. Wehner, E. Weingartner, A. Wiedensohler, and P. Wåhlin (2004). A European aerosol phenomenology-1 : physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2561–2577.
- Van Loon, M. (2004). Model intercomparison in the framework of the review of the unified EMEP model. Technical report, TNO-MEP R2004/282, Apeldoorn, The Netherlands.
- Van Loon, M., J. P. Wesseling, H. A. C. Denier van der Gon, and A. J. H. Visschedijk (2003). Assessment of present and future PM₁₀ concentrations. Technical report, TNO, Apeldoorn, The Netherlands.
- Vautard, R., M. Beekmann, J. Roux, and D. Gombert (2001). Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmos. Environ.* 35, 2449–2461.
- Vautard, R., B. Bessagnet, M. Chin, and L. Menut (2005). On the contribution of natural aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe : Testing hypotheses with a modelling approach. *Atmos. Environ.* 39(18), 3291–3303.
- Vautard, R., D. Martin, M. Beekmann, P. Drobinski, R. Friedrich, A. Jaubertie, D. Kley, M. Latuati, P. Moral, B. Neininger, and J. Theloke (2003). Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model. *J. Geophys. Res., ESQUIF Special Section 108(D17)*, 8564.
- Vautard, R., L. Menut, M. Beekmann, P. Chazette, P. H. Flamant, D. Gombert, D. Guedalia, D. Kley, M. P. Lefebvre, D. Martin, G. Megie, P. Perros, and G. Toupane (2003). A synthesis of the air pollution over the Paris region (ESQUIF) field campaign. *J. Geophys. Res. 108(D17)*, 8558.

- Vestreng, V. (2003). Review and revision of emission data reported to CLRTAP. *EMEP Status report*.
- Volz, F. E. (1973). Infrared optical constants of ammonium sulfate, Sahara dust, volcanic pumice, and flyash. *Appl. Opt.* 12, 564–568.
- Wakamatsu, S., A. Utsunomiya, J. Han, A. Mori, I. Uno, and K. Uehara (1996). Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 30(13), 2343–2354.
- Wall, S. M., W. John, and J. L. Ondo (1988). Measurement of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species. *Atmos. Environ.* 22, 1649–1656.
- Warren, D. R. (1986). Nucleation and growth of aerosols.
- Wexler, A. S., F. W. Lurman, and J. H. Seinfeld (1994). Modeling urban and regional aerosols, I. Model development. *Atmos. Environ.* 28, 531–546.
- Wexler, A. S. and J. H. Seinfeld (1990). The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmos. Environ.* 24A, 1231–1246.
- Whitby, E. R. and P. H. McMurry (1997). Modal aerosol dynamics modeling. *Aerosol Sci. Technol.* 27, 673–688.
- Whitby, K. T. and B. Cantrell (1976). Fine particles. *International Conference of Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers*.
- White, B. R. (1979). Soil transport by winds on Mars. *J. Geophys. Res.* 84, 4643–4651.
- Wolff, G. T. (1984). On the nature of nitrate in coarse continental aerosols. *Atmos. Environ.* 18, 977–981.
- Woo, K. S., D. R. Chen, D. Y. H. Pui, and P. H. McMurry (2001). Measurement of Atlanta aerosol size distributions : Observation of ultrafine particle events. *Aerosol Sci. Technol.* 34, 75–87.
- Yamakasi, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982). Effects of temperature on aspects of air-borne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 16, 189–197.
- Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M. C. Facchini, A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, E. Meszaros, H.-C. Hansson, K. Rosman, and Y. Zebühr (1999). Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.* 33, 2733–2743.
- Zhang, Y., R. Easter, S. Ghan, and H. Abdul-Razzak (2002). Impact of aerosol size representations on modeling aerosol-cloud interactions. *J. Geophys. Res.* 107, doi :1029/2001JD001549.
- Zhang, Y., B. Pun, K. Vijayaraghavan, S. Wu, C. Seigneur, S. Pandis, M. Jacobson, A. Nenes, and J. Seinfeld (2004). Development and application of the Model of Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization and Dissolution (MADRID). *J. Geophys. Res.* 109, doi : 10.1029/2003JD003501.
- Zhang, Y., C. Seigneur, J. H. Seinfeld, M. Z. Jacobson, and F. Binkowski (1999). Simulation of aerosol dynamics : A comparative review of algorithms used in air quality models. *Aerosol Sci. Technol.* 31, 487–514.

Liste des publications

- **Hodzic A.**, Chepfer H., Vautard R., Chazette P., Beekmann M., Bessagnet B., Chatenet B., Cuesta J., Drobinski P., Goloub P., Haeffelin M., Morille Y., 2004, Comparison of aerosol chemistry transport model simulations with lidar and Sun photometer observations at a site near Paris, *J. of Geophys. Res.*, 109 (D23) : Art. No. D23201.
- **Hodzic, A.**, Vautard, R., Bessagnet, B., Lattuati, M., Moreto, F., 2005, Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations, *Atmos. Environ.*, 39 : 5851-5864.
- **Hodzic, A.**, Vautard, R., Chepfer, H., Goloub, P., Menut, L., Chazette, P., Deuzé, J.L., Apituley, A., Couvert, P., 2005, Evolution of aerosol optical thickness over Europe during the August 2003 heat wave as seen from POLDER data and CHIMERE model simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics, accepted for publication in Atmospheric Chemistry and Physics*.
- **Hodzic A.**, Vautard R., Chazette P., Menut L., Bessagnet B., 2005, Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF project, *Atmospheric Chemistry and Physics, submitted in July 2005*.
- **Hodzic A.**, Bessagnet B., Vautard R., 2005, A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles, *Atmos. Environ., submitted, in October 2005*.
- Bessagnet B., **Hodzic A.**, Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honore C., Liousse C., Rouil L., 2004, Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, 38 (18) : 2803-2817.
- Bessagnet B., **Hodzic A.**, Blanchard O., Lattuati M., Le Bilhan O., Marfaing H., Rouil L., 2005, Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin, *Atmos. Environ., in press*.
- Haeffelin M., Barthes L., Bock O., Boitel C., Bony S., Bouniol D., Chepfer H., Chiriaco M., Cuesta J., Delanoe J, Drobinski P., Dufresne J.L., Flamant C., Grall M., **Hodzic A.**, Hourdin F., Lapouge F., Lemaitre Y., Mathieu A., Morille Y., Naud C., Noel V., O'Hirok W. et al., 2005, A ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research, *Annales Geophysicae*, 23, pp.253-275.