



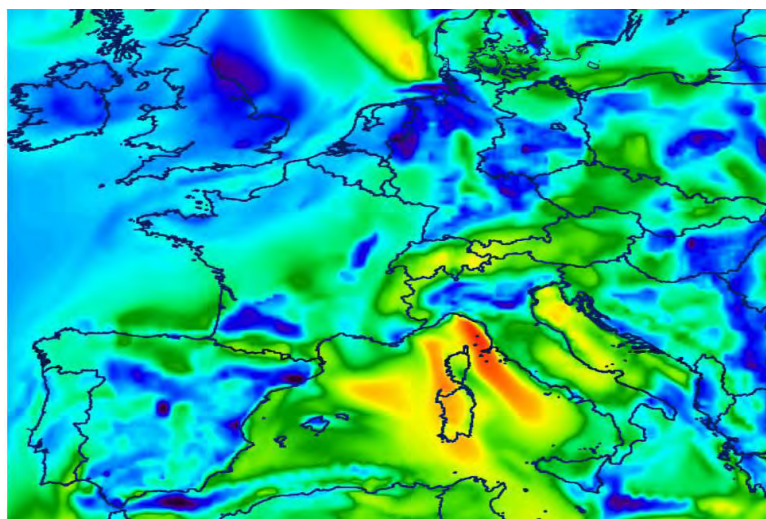
OLD-AIR

Outil d'étude de la pollution Longue Distance
Applications et Implications Réglementaires

Programme PRIMEQUAL 2

Rapport de fin de contrat

Isabelle Coll
Christian Seigneur
Bernard Aumont
Bertrand Bessagnet
Marc Mallet



LISA - Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
Isabelle Coll
Isabelle.coll@lisa.u-pec.fr

Date : Juin 2014

TABLE DES MATIERES

Introduction du projet.....	17
1. Contexte scientifique.....	17
2. Positionnement et objectifs du projet	18
3. Réalisation du projet	19
4. structure du rapport.....	20
Evolution de l’outil chimique de CHIMERE.....	21
1. Amélioration de la représentation de la phase particulaire	21
1.1. Le vieillissement en phase particulaire : oligomérisation	22
1.2. le ROLE Des précurseurs en phase gazeuse – les régimes chimiques.....	37
2. Représentation du Transfert de l’azote et du carbone réactif.....	55
2.1. le schéma chimique gazeux et la representation des COV	55
2.2. REPRESENTATION DU TRANSPORT D’AZOTE réactif.....	62
Outils d’ANALYSE DES POLLUTIONS TRANSPORTEES EN EUROPE	70
1. La réactivité résiduelle / Approche traceur.....	70
2. Simulations, évaluation, interprétation et aide à la décision.....	72
Valorisation	75
1. Publications	75
2. Présentation en congrès.....	75
Bibliographie.....	76
Annexes	85

RESUME

Dans l'hémisphère Nord, les polluants transportés depuis les zones urbaines sur des distances continentales pourraient s'avérer déterminants pour expliquer l'intensité et la persistance des phénomènes de pollution dans les zones urbanisées mais aussi rurales. Elles impliquent des compétition entre impacts régionaux et transport de grande échelle, entre impacts anthropiques et impacts liés aux émissions naturelles. D'un point de vue opérationnel, la question qui se pose est la suivante: Comment optimiser notre action sur les pollutions régionales (gazeuse primaire, oxydante, particulaire) en Europe en considérant les phénomènes de grande échelle ?

Aborder ce questionnement requiert une compréhension fine des processus d'évolution des polluants sur de grandes distances, et donc la mise au point d'outils adaptés aux problématiques multi-échelles. Ce projet s'appuie sur le développement d'une configuration d'un outil de modélisation consacré à l'étude de la pollution longue distance, et sur son application en 3 dimensions sur des terrains régionaux, nationaux et continentaux en Europe, afin d'acquérir des connaissances utilisables par les gestionnaires de la qualité de l'air. Il a permis :

- Le développement d'un module de chimie gaz/particule prenant en compte trois éléments majeurs de l'évolution de la matière organique particulaire à l'échelle de plusieurs jours
- L'établissement d'un constat sur le transport du carbone et de l'azote réactifs à l'échelle de l'Europe et le développement de techniques de suivi de la réactivité résiduelle des polluants sur un continent.
- La constitution d'un ensemble de scénarios de modélisation du transport de polluants à grande distance, en situation présente et prospective, dédié à caractériser et quantifier la compétition entre les apports de toutes échelles dans les épisodes de pollution photochimique. Ces éléments sont en cours de mise en œuvre.

Mots-clés

Modélisation, Transport, Réactivité résiduelle, Qualité de l'Air, Scénarios d'émission, Traceurs réactifs, Schéma chimique, Azote, Carbone, Particules

SUMMARY

In the Northern Hemisphere, the transport of urban atmospheric pollutants over continental areas may explain the occurrence and the intensity of pollution events in urban and rural areas. They induce competition between regional events and large-scale transport, and between anthropogenic impacts and biogenic emission processes. From an operational point of view, the question is : How can we optimize our action on regional pollutions (either primary or secondary, gaseous or particulate) in Europe by taking into account large-scale phenomena ? To tackle this issue we need to better understand the pollutant evolution processes over continental distances. This requires the set-up of multi-scale dedicated tools.

This project is based on the development of a new modeling tool configuration, focusing on the representation of long-range transport, and its application to regional, national and European continental areas. The objective is to develop knowledge about pollution aging, in order to support air quality decision-making processes. This project allowed

- The development of a gas/particle chemistry module taking into account major elements of organic particulate matter at the scale of several days
- A statement about carbon and nitrogen transport at the European scale and the development of a tracer approach to observe residual reactivity in air masses over rural areas of the continent
- The constitution of an ensemble of simulations of continental-scale transport of pollutants in present and future emission scenarios. This part will be dedicated to characterize and to quantify the competition between local and transported pollution during photochemical events. These simulations are currently under process.

Keywords

Modeling, Transport, Residual Reactivity, Air Quality Emission scenarios, Reactive Tracers, Chemical Scheme, Nitrogen, Carbon, Particulate Matter

SYNTHESE DU PROJET

OLD-AIR

Outil d'étude de la pollution Longue Distance Applications et Implications Réglementaires

Responsable scientifique : Isabelle Coll

CONTEXTE GENERAL

La persistance de fortes valeurs d'ozone dit de fond est considérée comme un des principaux responsables de la rémanence d'une mauvaise qualité de l'air à l'échelle régionale. En effet, bien que les valeurs absolues des pointes d'ozone montrent l'amorce d'une décroissance dans les années 1990, de nombreux dépassements des seuils d'ozone sur 1 et 8 heures pour la protection de la santé sont toujours observés en périphérie des grands centres urbains et sous leur influence plus lointaine, en particulier dans le Sud de l'Europe. En parallèle, les observations de terrain révèlent l'importance du transport de polluants aux échelles continentale à globale, ce qui pourrait s'avérer déterminant pour expliquer l'intensité et la persistance des phénomènes de pollution dans les zones urbanisées mais aussi rurales. Pour optimiser la poursuite d'une action efficace sur les émissions, il est donc important de déterminer ce qui gouverne la pollution de fond en Europe. La première question qui doit être abordée est donc celle du rôle que peuvent jouer, dans des événements pollués, les polluants transportés loin de leur zone d'émission.

Pour ce qui concerne la phase particulaire, il est maintenant admis que les modèles de chimie-transport ont des difficultés à reproduire quantitativement les niveaux et gradients de particules fines dans l'atmosphère, et sous-estiment tout particulièrement la formation d'aérosol organique, une fraction connue pour ses effets sanitaires néfastes. A cet égard, la chimie de la phase condensée et les interactions entre phases restent très pauvrement caractérisées. Donc, si l'on veut pouvoir avancer dans la compréhension de la formation et de l'évolution de cette phase au-dessus d'un continent, il faut pouvoir disposer d'un outil ayant intégré l'état de l'art des connaissances (transposables).

C'est ce contexte qui a motivé la mise en œuvre du projet OLD-AIR.

OBJECTIFS GENERAUX DU PROJET - METHODOLOGIE (ET EVENTUELLES DIFFICULTES RENCONTREES)

Le projet OLD-AIR propose d'apporter, par la modélisation, de nouveaux éléments de réponse sur la problématique du transport longue distance en Europe.

L'objectif principal était de développer un outil pour le rendre plus spécifiquement dédié à cette question, en y intégrant de nouvelles paramétrisations et en raffinant la représentation de la chimie

qui a lieu à cette échelle. Cette phase d'optimisation doit s'accompagner de l'évaluation de l'impact des nouveaux processus sur les sorties de modèle.

Par la suite, le projet visait à valoriser cet outil en le mettant en œuvre sur un grand nombre de périodes, et à extraire les caractéristiques de la pollution à longue distance : nature et structure du transport de polluants en Europe (quels vecteurs, quelles distances, quelle intensité des impacts), variabilité d'une région à une autre, évolution de cette situation sur les 20 à 30 prochaines années via la réalisation un scénario d'émission prospectif de grande échelle.

Pour cela la méthodologie retenue était

1. de porter nos efforts sur l'amélioration de l'outil de modélisation CHIMERE, via
 - une évolution de son schéma particulière. Ceci devait permettre d'identifier des voies significatives d'évolution à moyen terme (quelques jours) actuellement manquantes dans le modèle
 - un examen et un raffinement de la représentation de l'azote et du carbone réactifs. Ceci impliquait de travailler sur l'évolution des panaches urbains au-dessus du continent, afin d'identifier les espèces qui – selon les indications du modèle – sont le plus présentes dans l'atmosphère de fond et participent le plus à la persistance d'une réactivité transférée depuis les zones urbaines lointaines, qui s'ajoute à la réactivité d'échelle régionale
2. de travailler sur l'analyse des pollutions transportées en Europe, via
 - la représentation de la réactivité oxydante résiduelle et son rôle dans les pollutions régionales, en développant une approche de traceurs réactifs gazeux
 - l'évolution du rôle de la pollution transportée dans les épisodes régionaux, en développant des scénarios d'émission.

De tels résultats doivent permettre d'évaluer la manière dont les polluants se transportent et réagissent à grande échelle, afin d'aider au contrôle des émissions en Europe.

Nous avons fait le choix de développer une forte transversalité entre les outils (laboratoire, OD, 3D) et de développement de modules de modélisation en amont de leur application. C'est un aspect très innovant du projet et la dynamique qui a été créée s'étend maintenant sur de nouveaux projets. Mais cela a nécessité une extension de l'agenda beaucoup plus forte qu'on aurait pu le penser. Si l'ensemble des outils est prêt, le travail de valorisation de cet ensemble reste à finaliser.

Nous avons en effet œuvré pour assurer un avancement en parallèle des travaux de développement menés dans chaque approche. Le travail de transfert des résultats des approches OD dans CHIMERE a ainsi pu être réalisé en seconde partie de projet, ce qui a permis non seulement de réaliser un travail très innovant de codage sous forme réduite de ces résultats, mais également une étude très poussée d'évaluation de leur impact via la réalisation de simulations dans une configuration modifiée de CHIMERE. Les outils et concepts ont développés et évalués, mais leur mise en œuvre est encore en cours. Nous présentons quelques tendances observées dans les résultats, mais elles doivent être supportées par des simulations plus longues et non lacunaires. Ce travail devrait se terminer à l'automne 2014. Les résultats pourront alors être annexés à ce rapport.

RESULTATS OBTENUS

Les travaux de développement de l'outil CHIMERE pour l'étude du transport longue-distance se sont appuyés à la fois sur l'expertise et les tests menés par les équipes partenaires en modélisation 3D, mais également sur la mise en place des travaux transversaux entre chercheurs en laboratoire, développeurs de schémas explicites et modélisateurs 3D. Le projet a donc permis de développer de nouvelles voies d'échanges de connaissances.

L'outil CHIMERE a ensuite pu être développé.

Sur son volet « module particulière ». Nous avons produit une analyse critique (à partir de l'état de l'art des connaissances) de la représentation de l'oligomérisation et de la robustesse des résultats produits dans les modèles de chimie-transport. Nous avons pu quantifier l'impact de cet ajout sur les champs de particules organiques à l'échelle de l'Europe. Ceci est discuté dans le premier chapitre des travaux. Nous avons ensuite travaillé à transférer dans CHIMERE les données des modèles explicites sur la prise en compte des alcanes lourds à faible volatilité pour la production d'aérosol organique. Nous avons développé une méthode de production d'un schéma réduit représentant leur réactivité, codé leurs émissions et quantifié leur apport aux champs de concentration des particules.

Nous avons ensuite produit un diagnostic sur l'importance de la représentation fine du transport du carbone et de l'azote gazeux réactifs à l'échelle continentale. Nous avons pour cela travaillé à rehausser le niveau de représentation de ces concepts dans le modèle et avons calculé l'impact de ce raffinement sur les sorties en ozone notamment.

Pour ce qui relève d'aspects plus techniques, nous avons développé une approche de traceurs réactifs qui permet de suivre la pollution due à un composé particulier, émis à un endroit particulier dans le domaine de simulation. Nous avons également pris en main l'outil développé au LA à Toulouse pour évaluer la qualité d'une simulation par la comparaison mesure-modèle de l'épaisseur optique des aérosols. Cette évaluation sera menée sur des périodes particulières, avec CHIMERE en configuration avant / après modifications du schéma particulière.

Les simulations sont en cours de réalisation. Leur interprétation demande du temps. Les résultats sont dédiés à l'aide à la décision. Les premiers résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

Les travaux ont fait l'objet de publications pour ce qui concerne le volet OD, l'écriture d'articles est en cours pour la phase 3D car la finalisation des paramétrisations est récente. Néanmoins l'avancement des travaux a été présenté à plusieurs reprises en congrès.

TRANSFERT POUR LES POLITIQUES PUBLIQUES

Comme nous l'avons mentionné, cette phase n'est pas complète car nous devons pouvoir d'une part renforcer les tendances observées sur des simulations isolées, mais également proposer une quantification des phénomènes observés et les appuyer sur des simulations longues et non lacunaires, afin de les rendre robustes. Voici, avant mise à disposition de ce travail en finalisation, les tendances observées :

Au sortir des zones urbaines, la production d'ozone par les COV émis localement est très variable en intensité, mais les pointes locales fortes sont souvent liées à des composés émis localement et de très grande réactivité (hydrocarbures aromatiques notamment). Toutefois, les composés organiques importés sur le domaine génèrent localement une production d'ozone qui peut être d'amplitude comparable à celle des émissions locales. En outre, ce rapport peut doubler (en faveur du rôle des composés importés) lors d'épisodes de stagnation continentale. Sur des zones fortement émettrices comme Paris, la part des composés importés est localement moins forte.

Le transport et le stockage des NOx est un élément important du calcul de la réactivité transportée en Europe. Néanmoins, au sortir des villes, ce stockage peut varier très fortement en fonction du type de zone émettrice. Dans des panaches très denses, l'azote est essentiellement émis sous forme oxydée, acide nitrique, PANs et nitrates organiques. La réactivité transférée est donc fonction de l'espèce stockée. A l'inverse, certains panaches exportés vers le continent et issus de zones urbaines peu denses sont encore très primaires, et l'export d'azote vers le continent se réalise encore beaucoup sous la forme de NOx. La réactivité différée vers le reste du continent sera très différente. En outre, du fait de la distribution des zones émettrices en Europe et des situations météorologiques type, les panaches des zones urbaines présentent des caractéristiques spatiales fortement influencées par l'environnement géographique des villes. Il n'y a donc pas de forte transposabilité des concepts de transfert de réactivité d'une ville sur l'autre, mais il doit être fait un bilan européen des transports intracontinentaux.

Pour ce qui concerne les aérosols, nous avons pu confirmer le rôle déterminant des émissions biogéniques dans l'évolution de l'aérosol organique, par la voie de l'oligomérisation. Il est très possible que l'apport significatif de composés biogéniques émis de façon diffuse participe à renforcer la part organique de l'aérosol sur l'ensemble du continent même loin des zones urbanisées. Toutefois la prise en compte de précurseurs lourds semi-volatiles anthropiques ne doit pas non plus être négligée. Cette fois en revanche, c'est dans les panaches urbains que cette masse s'ajoute, participant donc à leur densification.

Dans tous ces cas, il apparaît essentiel de pouvoir travailler avec un raffinement du schéma de stockage d'azote pour recréer la mise à disposition d'azote réactif au sortir des régions urbaines. Dans le cas de recirculations de panaches ce processus s'avère déterminant pour l'accumulation de réactivité dans les masses d'air. Le raffinement du schéma organique est important pour la restitution fidèle des spéciations d'émission à l'échelle régionale, mais aussi pour la restitution des radicaux susceptibles de transporter de l'azote à l'échelle de l'Europe. Il est enfin clair qu'elle doit être optimisée pour soutenir la production d'aérosol organique au vu de la très grande réactivité que les espèces semi-volatiles conservent, en fonction de leur structure, dans les phases gazeuse et particulaire.

PARTENARIATS MIS EN PLACE, PROJETS, ENVISAGES

Ces travaux ont été réalisés d'une part en collaboration avec le Cerea, impliqué sur les mêmes questionnements d'évolution de l'aérosol et notamment de l'aérosol organique secondaire, et avec l'INERIS qui possède une expertise importante sur le développement du module particulaire de CHIMERE. Mais ces travaux ont surtout constitué une toute première expérience de transfert de

connaissances et de recherche de synergie entre les travaux de laboratoire, le développement de schémas explicites et réduits avec le générateur Gecko-A et la modélisation tridimensionnelle de la qualité de l'air, tous menés au LISA.

SYNTHESE EN ANGLAIS

OLD-AIR

Outil d'étude de la pollution Longue Distance Applications et Implications Réglementaires

Tool for Long-range transport pollution study – Regulatory implications

Principal Investigator : Isabelle Coll

GENERAL CONTEXT

The existence of high background ozone values is thought to be one of the determining factors of bad air quality persistence at the regional scale. Indeed, although peak values have shown to decrease since the 1990s, numerous threshold exceedances are still observed in and around great city centres, and notably in Southern Europe. At the same time, observations reveal the importance of pollutant transport at continental and global scales, which could be quite one reason for the occurrence of regional pollution events around urbanized areas. In order to optimize our actions on emissions, we need to determine what is governing background pollution in Europe. The first question to be addressed is the question of the role of pollutant transported far from their sources, at the continental scale, in the development of regional pollution events.

With regards to particulate matter, it is now well-known that chemistry-transport models have difficulties to reproduce quantitatively the levels and the gradients of particulate matter (PM) in the atmosphere, and underestimate the formation of organic aerosol (OA) which is a dangerous fraction of PM for human health. In particular, the chemistry of the condensed phase and the interactions of gaseous and particulate phases are poorly characterized. Thus, if we want to increase knowledge about formation and evolution of this phase over a continent, we need optimized tools including state-of-the-art parameterizations.

This context lead to the OLD-AIR project.

GENERAL OBJECTIVES – METHODOLOGY

The OLD-AIR project proposes to bring, through modeling approach, new elements about long-range transport in Europe.

The main objective was to develop a tool to make it more specifically dedicated to this question, by integrating new parameterizations and by refining the representation of chemistry at this scale. This step may be accompanied by the evaluation of the impact of new parameterizations on model outputs.

The, the project aimed to use this tool over a large number of periods, and to extract the characteristics of long-range transport pollution : nature and structure of pollutant transport (which ways, how intense, which impacts), its variability from one area to the other, evolution of the situation in the next 20 to 30 years through emission scenarios.

To do this, the methodology was :

1. to put efforts on the evolution of the CHIMERE modeling tool, through
 - the evolution of its PM chemical scheme. This may allow the identification of evolution pathways at the scale of several days that currently miss
 - the examination and the refinement of the representation of N and C transport. This requires to work on the evolution of urban plumes over the continent in order to identify the species that – according to the model – are the most present in the background atmosphere and most participate in the persistence of air mass reactivity
2. to work on the analysis of transported pollutions in Europe, through
 - the representation of residual oxidant reactivity and its role in regional pollutions, through a tracer approach
 - the evolution of the role of transported pollution in regional event, through emission scenarios

Such results may help evaluating the way pollutants are transported and transformed over the continent, in order to help decision-making.

We chose to develop transverse science between different approaches (laboratory, 0D, 3D modeling) and to develop elements of the model before their set up over different periods. This is an innovative aspect of the project and it created real dynamics between the teams. But it need much more time than expected. We have worked to ensure the progress of all development works in each approach. While the tools are ready, the simulation work is still under process. This work should be finished by the end of 2014 and it will be added to this report.

RESULTS

The works for the development of the CHIMERE tool relied on the expertise and the works of the other 3D modeling teams, and also on the transversal work between the laboratory, the explicit scheme developments, and 3D modelers. The project allowed to develop new methods for science exchange between the teams. Then the CHIEMRE tool was developed.

Concerning the particulate module, we produced a critical analysis (from the state-of-the-art knowledge) about the representation of oligomerization representation in the models, and the consistency of CTM results. We quantified the impact of the process on concentration maps at the European scale. This is the purpose of the first chapter of results. The we have worked on the transfer to CHIMERE from explicit modeling of IVOC and SVOC reactivity (heavy alkanes). We have developed a method for the production of a reduced chemical scheme to coed their reactivity, their emissions, and quantified their impact on organic aerosol concentrations.

Then we have produced a diagnostic of the importance of the refinement of the representation of C and N transport at the continental scale. We have enhanced the level of detail of these processes in the model and we have calculated the impact of this refinement on model outputs, especially ozone production.

About more technical aspects : we have developed a reactive tracer approach, which allow to follow the pollution rising from a given compound, emitted in a given area of the simulation domain. We also have learned to use the tool for aerosol optical thickness comparison between measurements and model outputs. This will be conducted over given periods with CHIMERE.

The simulations are under way. Their interpretation needs time. The results will be dedicated to support environmental decision-making. The first results are shown below.

There have been publication on the OD scheme developments, but concerning 3D papers are being written now, because parameterization is recent. The 3D works have been presented in several congress.

TRANSFERT POUR LES POLITIQUES PUBLIQUES

As mentioned, this phase is not complete. We need to reinforce the tendencies that we observed and we need to quantify the phenomena that have been observed. We need long simulations to have robust results. Here are the tendencies :

When leaving urban areas, ozone produced by local VOCs is highly variable, but the most intense peaks are often produced by local emissions of reactive compounds such as aromatic VOCs. However, organic compounds imported from the large scale also give rise to ozone production in a similar quantity. Furthermore, this fraction can be twice as high as the local fraction of ozone produced when air masses are recirculating over the continent. Over highly emitting areas such as Paris, the role of imported VOCs is lower.

Transport and reservoir of NO_x is an important element for transported reactivity in Europe. However, the nature of the N reservoir may vary depending on the emitting area. In dense urban plumes N is mainly under the form of oxidized species such as PAN, organic nitrates and HNO₃. On the reverse, some plumes are less processed and N is still mainly under the form of NO_x. Furthermore, due to a specific distribution of emitting areas in Europe and due to standard air mass circulation, the plumes have spatial structure that are strongly influenced by local geography. There is not a lot of transposability between the regions. A budget of intracontinental transport have to be done.

For what concerns aerosol, we could confirm the determining role of biogenic emission in organic aerosol evolution through oligomerization. It is possible that the diffuse emissions of biogenic VOCs participates in higher levels over the whole continent, while IVOC and SVOC mainly reinforce the PM content in the urban plumes.

In all cases, it is essential to work with refined chemistry schemes for N to create correct sinks and sources for reactive N downwind urban areas. In recirculating plumes it is really important to reconstitute the liberation of NO_x. The refinement of the organic scheme is needed to reproduce

emission speciation and reactivity at the regional scale. It is also important for the production of realistic peroxy radical chemistry that may transport N over Europe. Finally it is also important to reproduce the reactivity of complex VOCs for OA production and reactivity.

PARTENARIATS MIS EN PLACE, PROJETS, ENVISAGES

These works have been conducted in collaboration with Cerea as they develop similar 3D works, and with INERIS for their expertise on CHIMERE. But these works have provided the frame for new transversal works and for the synergy between laboratory, 0D models and 3D models, all conducted at LISA.

INTRODUCTION DU PROJET

Le projet OLD-AIR propose d'apporter, par la modélisation, de nouveaux éléments de réponse sur la problématique du transport longue distance en Europe. Il vise à renforcer notre connaissance des phénomènes de pollution longue distance (échelles allant de quelques centaines à quelques milliers de kilomètres) en proposant, par modélisation 0D puis 3D, une quantification de leur impact sur la pollution oxydante gazeuse et particulaire régionale à continentale. Le projet s'articule autour de la constitution d'un outil chimique dédié à l'étude de la pollution longue-distance, et de son application après implémentation dans un modèle eulérien.

1. CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Les phénomènes de pollution atmosphérique ont fortement changé au cours du 20^e siècle. En cause, l'évolution de la nature des émissions industrielles et une forte croissance de l'urbanisation et du trafic automobile, qui ont permis le développement d'une pollution secondaire oxydante. Cette pollution résulte de la transformation photochimique dans l'atmosphère des deux grandes familles d'espèces primaires émises : les Composés Organiques Volatiles (COV) et les oxydes d'azote (NO_x). Composée (pour sa partie gazeuse) d'ozone mais aussi de nombreuses formes oxydées et complexes de composés organiques et azotés, elle est observée dans le centre et la périphérie de toutes les grandes villes mais aussi à plus grande échelle, sous la forme de panaches d'ampleur continentale durant les périodes de très forte stagnation des masses d'air. Les effets de la pollution oxydante sur la santé ou les écosystèmes (Fisher, 2004; HCSP, 2000; Momas, 1994; Scoggins, 2004), alliés à l'augmentation de la fréquence d'épisodes aigus d'ozone, ont mené les pouvoirs publics à définir et mettre en œuvre des politiques d'amélioration de la qualité de l'air coordonnées aux plans local, national, et international. Engagées en Europe depuis 1979 avec la première convention sur la pollution transfrontière, elles n'ont cessé d'évoluer et de se renforcer. Les observations montrent que dès les années 1990 l'application de réglementations mieux structurées a permis d'infléchir la courbe de croissance de la concentration moyenne en ozone en Europe, estimée entre +5 et +20% par décennie entre les années 1960 et la fin des années 1980 (Jeannet, 2007) (Guicherit and Roemer, 2000; Lamarque, 2005). Toutefois, le bruit de fond continental et global continue à montrer une légère croissance, estimée autour de +1ppbv par an en site de fond (Jeannet, 2007) ; (Parrish et al., 2009). La persistance de cette hausse de l'ozone de fond est considérée comme un des principaux responsables de la rémanence d'une mauvaise qualité de l'air à l'échelle régionale. En effet, bien que les valeurs absolues des pointes d'ozone montrent l'amorce d'une décroissance dans les années 1990 (Brönnimann, 2002; Leeuw, 2000), de nombreux dépassements des seuils d'ozone sur 1 et 8 heures pour la protection de la santé sont toujours observés en périphérie des grands centres urbains (Varotsos, 2001) et sous leur influence plus lointaine, en particulier dans le Sud de l'Europe (Dommen et al., 2002; Kalabokas, 2000; Martilli et al., 2002).

En 1999, la politique environnementale européenne prend un tournant important en considérant le degré d'action nécessaire et réalisable sur les émissions pour respecter en 2010 les seuils de qualité de l'air (Amann and Lutz, 2000; EU, 1999). Bien que proposant des objectifs adaptés à chacun des membres et à leur niveau d'émission et de pollution, ces politiques connaissent toutefois des limitations i) dans la capacité des membres à atteindre les objectifs fixés par l'Union Européenne et ii) dans la capacité des membres à limiter l'occurrence des épisodes de pollution urbains et régionaux sur leur territoire. Ce constat va de pair avec des observations de terrain qui révèlent l'importance du

transport des polluants aux échelles continentale à globale, ce qui pourrait s'avérer déterminant pour expliquer l'intensité et la persistance des phénomènes de pollution dans les zones urbanisées mais aussi rurales. Pour optimiser la poursuite d'une action efficace sur les émissions, il est donc important de déterminer ce qui gouverne la pollution de fond en Europe.

Du point de vue de la pollution oxydante gazeuse, le forçage par l'ozone d'échelle hémisphérique est un élément bien connu. Plusieurs études ont mis en avant un impact modéré mais toutefois significatif du transport intercontinental depuis les Etats-Unis ou l'Asie (Auvray and Bey, 2005; Derwent, 2004; Guerova et al., 2006; Szopa et al., 2009). L'augmentation des émissions des pays émergents aura pour conséquence une augmentation de l'amplitude de ces épisodes, mais aussi une tendance à la hausse du bruit de fond global en ozone, que les politiques environnementales n'arriveront sans doute pas à contrebalancer (Dentener et al., 2003), et qu'il faudra prendre en compte en tant que « conditions chimiques entrantes sur l'Europe » en 2020, 2030, 2050... L'effet du mélange des émissions européennes sur l'ozone de fond en Europe est beaucoup moins décrit dans la littérature. Toutefois, des études de cas sur quelques sites montrent l'importance de la participation des pays voisins à la pollution régionale en Europe centrale (Havasi and Zlatev, 2002; Kimmel, 2002) ainsi qu'en Méditerranée où les niveaux moyens d'ozone sont les plus élevés du monde pour ces latitudes (Gangoiti et al., 2006; Nolle, 2002).

Initialement absente des réflexions sur les politiques environnementales, car la législation ne comportait jusqu'ici que des seuils réglementaires pour les particules, l'évolution de la phase particulaire prend une importance majeure dans ces nouvelles questions. Longtemps limitée par notre compréhension encore partielle des mécanismes de formation des aérosols (organiques notamment, (Pun et Seigneur, 2007)) et par le besoin de raffinement des techniques de mesure qui souffraient encore de biais importants (Turpin, 2000), l'étude de la phase particulaire atmosphérique n'a connu qu'un développement très récent. Mais avec les fréquents problèmes de dépassements des seuils réglementaires en Europe (EEA, 2009), la mise en place d'une réglementation relative aux aérosols agissant sur leurs émissions et leurs précurseurs est devenue au milieu des années 2000 une évidente nécessité (Erisman, 2004). Ici également, la mise en place pérenne de politiques de contrôle des émissions de particules doit s'appuyer sur des études de modélisation optimisées pour traiter proprement les conditions de formation et d'évolution des épisodes particuliers. Très peu de choses existent dans la littérature sur l'impact cumulé des panaches anthropiques sur le bruit de fond d'un continent, et leur action sur la qualité de l'air régionale de ce continent. Seule une étude détaillée et récente de (Tainio et al., 2009) propose une vision de l'impact primaire des émissions de PM₂₅ de chaque pays sur l'ensemble de l'Europe. Cet impact est exprimé dans une unité représentant la quantité inhalable multipliée par la population touchée. L'étude montre une très grande disparité des pressions exercées par les émissions de chaque pays sur la population européenne, avec une forte participation de l'Europe de l'Ouest et notamment du Benelux. Néanmoins elle se limite à l'impact primaire d'un aérosol considéré comme inerte. La dimension secondaire de l'aérosol doit être traitée.

2. POSITIONNEMENT ET OBJECTIFS DU PROJET

Le contexte ayant mené à l'émergence de ce projet était l'insuffisance de la représentation de l'évolution chimique des gaz, ainsi que le manque de suivi du devenir des émissions anthropiques urbaines, lorsqu'elle survolaient des zones rurales ou de nouvelles zones à haute densité d'émissions.

Mais l'évolution de la phase particulaire occupait également une place importante dans ces questionnements. La mise en œuvre de ce projet visait en effet l'amélioration de la représentation des conditions de formation et de vieillissement des particules aux différentes échelles spatiales, afin de mieux restituer les fortes quantités de particules dans les panaches âgés.

Afin de progresser sur ces points, il a été proposé

3. de porter nos efforts sur l'amélioration de l'outil de modélisation CHIMERE, via
 - une évolution de son schéma particulaire. Ceci devait permettre d'identifier des voies significatives d'évolution à moyen terme (quelques jours) actuellement manquantes dans le modèle
 - un examen et un raffinement de la représentation de l'azote et du carbone réactifs. Ceci impliquait de travailler sur l'évolution des panaches urbains au-dessus du continent, afin d'identifier les espèces qui – selon les indications du modèle – sont le plus présentes dans l'atmosphère de fond et participent le plus à la persistance d'une réactivité transférée depuis les zones urbaines lointaines, qui s'ajoute à la réactivité d'échelle régionale
4. de travailler sur l'analyse des pollutions transportées en Europe, via
 - la représentation de la réactivité oxydante résiduelle et son rôle dans les pollutions régionales, en développant une approche de traceurs réactifs gazeux
 - l'évolution du rôle de la pollution transportée dans les épisodes régionaux, en développant des scénarios d'émission.

De tels résultats doivent permettre d'évaluer la manière dont le contrôle des émissions en Europe peut jouer sur les pollutions de toutes échelles.

3. REALISATION DU PROJET

Le projet a permis de développer un ensemble de paramétrisations correspondant aux besoins de représentation de la pollution longue distance mentionnés ci-dessus.

Ces travaux ont été réalisés d'une part en collaboration avec le Cerea, impliqué sur les mêmes questionnements d'évolution de l'aérosol et notamment de l'aérosol organique secondaire, et avec l'INERIS qui possède une expertise importante sur le développement du module particulaire de CHIMERE.

Mais ces travaux ont surtout constitué une toute première expérience de transfert de connaissances et de recherche de synergie entre les travaux de développement de schémas explicites et réduits menés au LISA également avec le générateur Gecko-A (Annexe 2) et la modélisation tridimensionnelle de la qualité de l'air. Mais ce transfert comprenait également les études de laboratoire menées au LISA. En effet, les travaux sur le transport du carbone réactif sont intimement couplés à ceux de l'azote réactif, pour lesquels les développements attendus en OD devaient s'inspirer de résultats de chambre de simulation. Ce positionnement a eu beaucoup d'impact sur l'organisation du projet, parce que cela demande une gestion spécifique des articulations entre ces approches, que ce soit en termes de nature des données à transférer ou de capacité à pouvoir utiliser efficacement les acquis d'un outil à l'autre.

Nous avons œuvré pour assurer un avancement en parallèle des travaux de développement menés dans chaque approche. Le travail de transfert des résultats des approches OD dans CHIMERE a ainsi

pu être réalisé en seconde partie de projet, ce qui a permis non seulement de réaliser un travail très innovant de codage sous forme réduite de ces résultats, mais également une étude très poussée d'évaluation de leur impact via la réalisation de simulations dans une configuration modifiée de CHIMERE.

Les outils et concepts étant développés et évalués, il reste néanmoins à les mettre en œuvre dans des simulations d'échelle continentale pour produire un bilan des transports et un message qualitatif et quantitatif sur le transport longue distance en Europe, afin d'aider à la décision en environnement. La mise en œuvre des scénarios est une étape longue sur laquelle nous sommes actuellement engagés, et qui devrait pouvoir se terminer à l'automne 2014. Ces résultats qui demandent de longs temps de simulation et un travail des résultats du modèle pourront alors être annexés à ce rapport.

4. STRUCTURE DU RAPPORT

Chaque chapitre présente un axe de travail.

Chacun de ces volets du projet est rapidement resitué dans son contexte scientifique, qui fait apparaître les enjeux et les points critiques du travail à mener. Le travail d'appui sur l'existant, puis de développement technique et scientifique mis en œuvre par les différentes équipes est ensuite décrit. Enfin, les résultats obtenus sont présentés et discutés.

Les principaux contributeurs à ces travaux sont

- Pour le LISA (3D) Isabelle Coll, Vincent Lemaire, Hervé Pétetin, Guillaume Siour
- Pour le Cerea Christian Seigneur, Florian Couvidat
- Pour l'INERIS Bertrand Bessagnet
- Pour le LISA (0D) Bernard Aumont, Marie Camredon et de nombreux doctorants et post-doctorants
- Pour le LISA (labo) Bénédicte Picquet-Varrault

1. AMELIORATION DE LA REPRESENTATION DE LA PHASE PARTICULAIRE

L'oxydation progressive des composés organiques émis dans l'atmosphère par les activités anthropiques, et par des processus naturels, conduit à la formation d'espèces multifonctionnelles de basse pression de vapeur saturante. Ces composés semi-volatils conduisent à la production d'aérosols organiques secondaires (AOS) par nucléation et/ou condensation sur des aérosols préexistants (Seinfeld et al. 2003, Pankow et al. 2001). Cet AOS évolue ensuite de façon interne et en interaction avec les composés présents dans la phase gazeuse.

La multiplicité et la complexité de ces processus, pour certains incomplètement connus et décrits, rendent délicate la restitution de l'évolution de l'AOS dans les modèles de chimie-transport. Et bien que la modélisation des aérosols organiques secondaires ait fortement progressé ces dernières années, les simulations d'AOS ont toujours tendance à sous-estimer les concentrations ambiantes observées (Simpson et al., 2007 ; Bessagnet et al., 2009). A l'heure actuelle, la plupart des modèles décrivant la formation d'AOS sont développés de façon empirique, sur la base de rendements en AOS mesurés en chambre de simulation atmosphérique pour chaque hydrocarbure d'intérêt (ex. Hallquist et al. 2009). Si cette approche permet de pallier les incertitudes actuelles sur les processus fondamentaux conduisant à la formation d'AOS, elle reste sujette à caution lorsqu'elle est appliquée à des conditions atmosphériques. En effet, le rendement de formation en AOS dépend vraisemblablement de nombreux paramètres environnementaux, notamment du niveau de concentrations d'autres espèces comme les NO_x, de l'humidité, de la température, de la composition des aérosols préexistants (Sheehan et al. 2001, Takekawa et al. 2003, Presto et al. 2005a, Presto et al. 2005b, Hallquist et al. 2009). Par ailleurs, les modèles sont encore limités dans la prise en compte des espèces susceptibles de conduire à la formation d'AOS. Enfin, les études menées ces dernières années démontrent que les transformations physico-chimiques au sein des phases condensées pourraient jouer un rôle déterminant dans la formation des AOS (e.g. Hallquist et al. 2009) : elles conduisent notamment à la formation d'espèces non volatiles et induisent un déplacement des équilibres de phases dans le sens d'un transfert de masse vers les phases condensées. La non prise en compte de tout ou partie de ces processus dans les modèles 3D pourrait expliquer en partie l'écart observée entre les concentrations d'AOS mesurées in situ et les modèles.

Le module d'AOS qui est actuellement inséré dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE (voir les détails en Annexe 1) est fondé sur une représentation poussée de la formation des AOS qui traite les interactions entre AOS et particules minérales. Cette formulation distingue les AOS hydrophobes, qui se condensent préférentiellement sur les particules de suie, et les AOS hydrophiles, qui se condensent préférentiellement sur les particules minérales hygroscopiques (Pun et al., 2006). Le module tient compte d'un large spectre de composés organiques volatils (COV) précurseurs d'AOS : composés anthropiques tels que les composés aromatiques mono et poly substitués et composés biogéniques tels que l'isoprène, les mono terpènes et les sesquiterpènes (Bessagnet et al., 2009). Cependant, certains phénomènes menant à une plus grande formation d'AOS ne sont pas encore pris en compte. Lors de l'écriture du projet, nous avons donc listé un ensemble de processus mentionnés dans la littérature comme des éléments importants du système gaz/particules qui pourraient être implémentés dans le modèle pour l'améliorer. Certains ont été depuis considérés comme non

prioritaires car mineurs Ces processus ont été classés à la fois en fonction de l'impact attendu sur la masse particulaire (la formation d'organosulfates a ainsi été identifiée comme une voie d'évolution mineure lors d'une étude de sensibilité menée par un des partenaires du projet) et en fonction de l'existence et de la pertinence des données nécessaires pour produire une paramétrisation robuste du phénomène considéré. Suite à cette analyse nous avons décidé de considérer prioritairement

- l'oligomérisation des AOS en phase particulaire (Pun et al., 2007)
- les émissions et l'oxydation de composés organiques semi-volatils (Robinson et al., 2007)
- l'effet du régime chimique de la phase gazeuse (bas NOx ou haut NOx) sur la formation des AOS (Ng et al., 2007)

Dans cette phase, le module d'AOS de CHIMERE a été, comme proposé, modifié pour prendre en compte ces nouveaux phénomènes qui semblent les plus pertinents pour la formation des AOS dans le transport à longue distance.

1.1. LE VIEILLISSEMENT EN PHASE PARTICULAIRE : OLIGOMERISATION

A. Problématique Scientifique. Les modèles de chimie-transport ont des difficultés à reproduire quantitativement les niveaux et gradients de PM dans l'atmosphère et sous-estiment tout particulièrement la formation d'AOS dans la troposphère (Volkamer et al., 2006; Hodzic et al., 2009). A cet égard, la chimie de la phase condensée reste très pauvrement caractérisée (Pun et Seigneur, 2007). Récemment de nombreuses données de simulation expérimentale ont permis de coder de nouveaux processus dans les modèles de chimie-transport tels que l'hygroscopicité de l'AOS ou l'ajout de nouveaux précurseurs (Pun, 2008 ; Zhang et al., 2007). Au cours de ces études, l'oligomérisation de certaines espèces organiques en phase aqueuse est apparue comme l'un des processus majeurs de formation d'AOS, d'un point de vue quantitatif mais également pour notre compréhension du vieillissement de l'AOS (Kalberer et al., 2004; Jang et al., 2005). En particulier, des études de modélisation ont montré que l'oligomérisation des composés biogéniques pourrait être une source significative d'aérosol organique secondaire (Aksoyoglu et al., 2011). Nous nous sommes intéressés à ce processus beaucoup étudié en laboratoire et pour lequel deux paramétrisations essentiellement empiriques avaient été proposées et implémentées de manière ponctuelle dans certains modèles 3D. Mais bien qu'il y ait de vrais besoins pour une modélisation opérationnelle de l'oligomérisation il n'existe à ce jour aucune mesure de terrain des oligomères.

Nos travaux ont consisté à évaluer ces paramétrisations en les testant dans Polair 3D puis en les implémentant dans CHIMERE et à en quantifier l'impact sur les champs de concentration d'AOS. Nous en discutons la robustesse et la pertinence pour un modèle de chimie-transport ainsi que l'implication pour notre compréhension du vieillissement des aérosols.

B. Travaux mis en œuvre. Les travaux ont été réalisés en très proche collaboration LISA - Cerea, en bénéficiant de l'expertise et de l'aide de l'INERIS pour l'évolution du module particulaire de CHIMERE. Les nouvelles paramétrisations identifiées et pré-testées par le Cerea avec le modèle Polair3D (Couvidat et al., 2012) ont ainsi été transposées dans CHIMERE et développées plus avant lorsque les résultats de simulation indiquaient leur pertinence.

Nous avons dans un premier temps travaillé à identifier les paramétrisations existantes dans la littérature. Sur la base des résultats expérimentaux, deux approches ont été développées. La

première, décrite dans Carlton (2010), propose de reproduire la formation des oligomères observés en chambre de simulation par Kalberer et al. (2004) en utilisant une cinétique de premier ordre pour tous les composés organiques présents dans la phase aqueuse de l'aérosol. En parallèle, Pun et Seigneur (2007) ont développé une approche plus compréhensive, dépendante du pH de la phase aqueuse et s'appliquant uniquement aux aldéhydes dissous. Bien qu'elles utilisent des concepts radicalement différents, elles utilisent toutes deux des relations empiriques pour produire des oligomères à partir de la combinaison d'espèces semi-volatiles condensées. Ces approches ont respectivement alimenté les modules des CTM CAMx (www.camx.com/) d'une part, et CMAQ (<http://www.cmaq-model.org/>) et Polyphemus (<http://cerea.enpc.fr/polyphemus/index.html>) d'autre part (Pun et Seigneur, 2007; Carlton et al., 2010; Aksoyoglu et al., 2011). Les résultats ont indiqué que l'oligomérisation des produits d'oxydation des espèces biogéniques constituait l'essentiel de ce processus alors que celle des espèces anthropiques est probablement insignifiante. Ces deux approches n'ont pourtant jamais été comparées dans un modèle. Cette initiative est pourtant nécessaire afin d'estimer l'étendue des incertitudes que l'existence de deux approches peu contraintes induit sur la robustesse des résultats des modèles, et sur notre compréhension de ce processus. Nous avons entrepris ce travail.

Implémentation des approches. La première approche implémentée (voir Figure 1), basée sur les expériences de Kalberer, consiste en l'application d'une constante de premier ordre $k_1=9,6.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour restituer le temps de demi-vie de 20 heures des espèces organiques aqueuses observé en laboratoire (Morris et al., 2006; Carlton et al., 2010). La production d'oligomère y est par structure irréversible. Nous l'avons appelée « KIN ». Pour restituer ce comportement, nous avons associé la fraction aqueuse de 6 espèces modèles hydrophiles avec la constante k_1 . Nous avons défini deux nouvelles espèces particulières pAnOLG et pBiOLG produites par l'oligomérisation en phase aqueuse des précurseurs organiques. Mais les premiers tests ayant confirmé la faible participation des espèces anthropiques à l'AOS via ce processus (3 ordres de grandeur inférieure aux concentrations de l'AOS), nous nous sommes rapidement focalisés sur les 3 espèces biogéniques semi-volatiles et hydrophiles décrites dans CHIMERE (BiA0D, BiA1D et BiA2D) et limité notre étude d'impact à celui de pBiOLG sur les champs de concentration de l'AOS. Il est important de noter que CHIMERE ne possède pas d'espèce hydrophile semi-volatile issue de la dégradation de l'isoprène. Sont donc représentés seulement les produits d'oxydation des mono terpènes (a et b-pinène).

Afin d'assurer un maximum de pertinence à notre étude, nous nous sommes intéressés à la robustesse des propriétés physico-chimiques de ces 3 espèces (présentées en Tableau 1). En effet, la constante de Henry K_H associée à chaque espèce régule la proportion de précurseur d'oligomère qui pénètre dans la phase aqueuse. Jusqu'à présent CHIMERE utilisait la méthode de contribution de groupe de Suzuki et al. (1992) à une température de 298K. Mais la fiabilité de la détermination de ces constantes décroît inversement à la solubilité du composé considéré. Nous avons alors produit un raffinement des estimations de K_H en utilisant une nouvelle méthode de contribution de groupe développée par Raventos et al. (2010) spécifiquement pour les molécules organiques atmosphériques lourdes. Parallèlement à ce calcul nous avons utilisé la palette de composés représentés par chacune des 3 espèce BiA*D afin de produire une gamme de variabilité de la constante K_H en fonction du poids des composés dans l'espèce modèle et de mener des tests de sensibilité aux hypothèses de solubilité et de choix d'espèce modèle intégrées dans CHIMERE. Cette gamme de sensibilité s'établit sur plusieurs ordres de grandeurs.

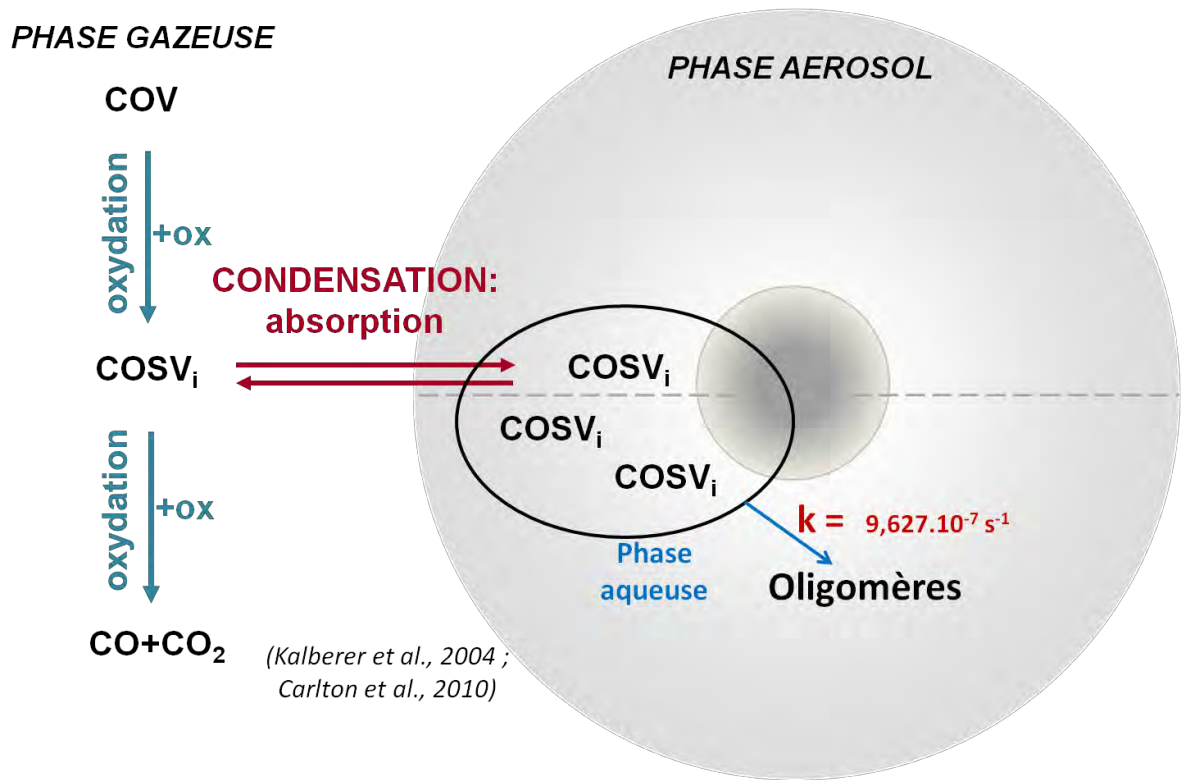


Figure 1. Schématisation de la paramétrisation KIN pour l'oligomérisation

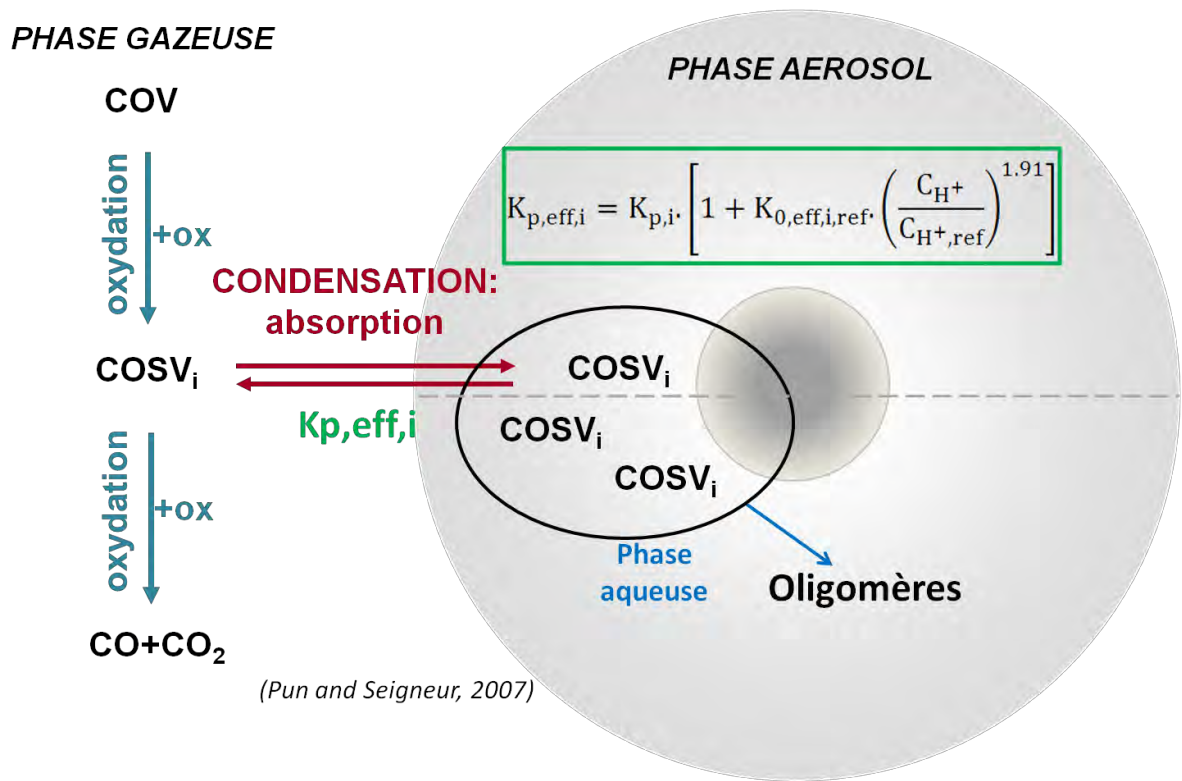


Figure 2. Schématisation de la paramétrisation KPH pour l'oligomérisation

La seconde approche (dénommée KPH, Figure 2) combine les travaux de laboratoire de Jang et al. (2005), qui montrent que la polymérisation des aldéhydes (plus réactifs que les cétones par 2 ordres de grandeurs) a lieu via une variété de réactions catalysées en milieu acide, et les observations de Gao et al. (2004), qui indiquent qu'au moins 10% de la masse totale de l'aérosol organique est convertie en oligomères suite à la formation d'acides organiques. Sur ces bases, Pun et Seigneur (2007) ont établi une nouvelle équation pour le partitionnement des aldéhydes semi-volatils, qui intègre leur piège dans la phase aqueuse acide :

$$K_{p,eff,i} = K_{p,i} \cdot \left[1 + K_{0,eff,i,ref} \cdot \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+,ref}} \right)^{1.91} \right] \quad (1)$$

où $K_{p,eff,i}$ est la constante effective de partitionnement du composé i entre la phase gazeuse et aqueuse, $K_{p,i}$ est la constante de partition standard calculée en conditions non acides et C_{H^+} représente la concentration aqueuse des ions hydronium. Dans cette approche la concentration de référence pour ces mêmes ions est fixée à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_{0,eff,i,ref}$ représente la valeur de 0.1 fournie par Gao dans les conditions de référence pour l'acidité. Afin de simplifier la paramétrisation il est logiquement prévu que seuls les aldéhydes polymérisent (Tableau 1). Dans CHIMERE, nous avons

Espèce modèle	Structure moléculaire	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Constante de Henry ⁽¹⁾ (M.atm ⁻¹ at 298K)	Considéré dans l'approche KIN	Considéré dans l'approche KPH
BiA0D	Pinonaldéhyde (C ₁₀ / -CHO / =O)	168	4,97.10 ⁴	oui	oui
BiA1D	Acide norpinique (C ₉ / C=O / =O)	170	6,85.10 ⁸	oui	non
BiA2D	Acide pinique (C ₉ / C=O *2)	186	6,03.10 ⁸	oui	non

donc limité cette approche au précurseur BiA0D.

Tableau 1. Propriétés des espèces modèles hydrophiles biogéniques utilisées dans nos simulations avec CHIMERE. (1) Les constantes de Henry sont calculées avec l'approche GROMHE.

Deux éléments sont importants quant à cette approche:

- Il s'agit d'une approche dans laquelle aucun oligomère n'est formé mais dans laquelle l'équilibre entre phases est déplacé en fonction du pH de la phase aqueuse de l'aérosol. Ceci rend complexe la comparaison entre une simulation de référence (ou une simulation en mode KIN) et une simulation intégrant cette paramétrisation, car aucune espèce physique ne rend compte de ce processus. Nous avons donc procédé par différence entre deux simulations sur l'espèce BiA0D dissoute pour estimer la quantité d'oligomères produite par l'approche. Le phénomène étant réversible et fonction de la concentration locale d'espèce en phase gazeuse (qui peut donc diminuer suite à une absorption plus massive en amont), des différences négatives peuvent apparaître à certains endroits du domaine.

- Le pH est un paramètre moteur de cette approche. Nous avons donc dû procéder à une analyse fine de la robustesse de ce calcul dans CHIMERE, assuré par le module ISORROPIA (<http://nenes.eas.gatech.edu/ISORROPIA>) qui résout la transition entre phases solide et liquide (aérosol sec ou humide) par estimation de l’humidité relative de déliquescence et procède aux calculs d’équilibre des espèces ioniques aqueuses. Ceci nous a notamment contraint à borner le pH entre 0 (contrainte numérique uniquement puisque le transfert vers la phase aqueuse est déjà total à 0) et 6 (afin de ne pas réduire le flux gazeux par rapport à la situation de référence, ce qui n’aurait pas de sens).

C. Résultats. Les simulations ont été menées avec CHIMERE à l’échelle continentale (Figure 3) sur deux périodes distinctes : une période hivernale couvrant le mois de décembre 2005 et une période estivale s’étendant sur juillet et août 2006. Elles ont été lancées en configurations de référence (REF), KIN et KPH. Nous avons focalisé notre attention sur les rendements en AOS ainsi que sur la distribution temporelle et spatiale des produits formés en phase aqueuse dans chaque approche. L’objectif était d’identifier les forces et faiblesses de chaque approche et de caractériser l’impact de chaque type de paramétrisation sur la structure des champs de concentration d’AOS. Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans les figures et commentaires qui suivent.

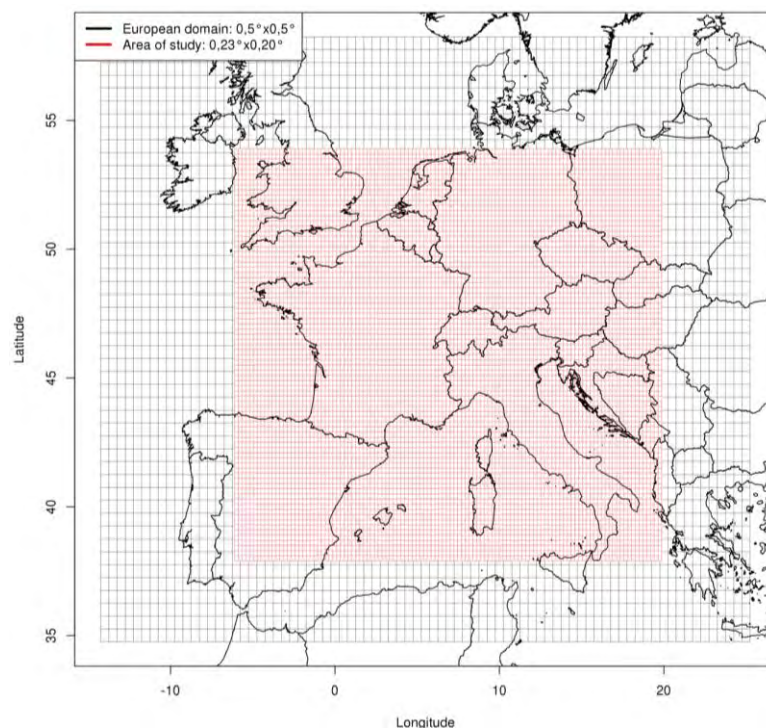


Figure 3. Domaine de simulation (en rouge) forcé par un domaine plus grand et moins résolu (en noir) fournissant des conditions aux limites réalistes et variables sur un pas de temps horaire

Partage par défaut. Une observation du partage par défaut des précurseurs BiA*D entre les deux phases est présentée sur les cartes de la

pour une journée type. Ces cartes montrent que la production d’AO biogénique dans la configuration de référence de CHIMERE est essentiellement due à la dissolution de quantités importantes de BiA1D. Ceci est remarquable parce que la masse totale de l’espèce gazeuse

correspondante BiA1D est un ordre de grandeur inférieure à celle de BiA0D, mais ce dernier composé reste présent à 99,9% en phase gazeuse en raison de sa faible solubilité. Pour ce

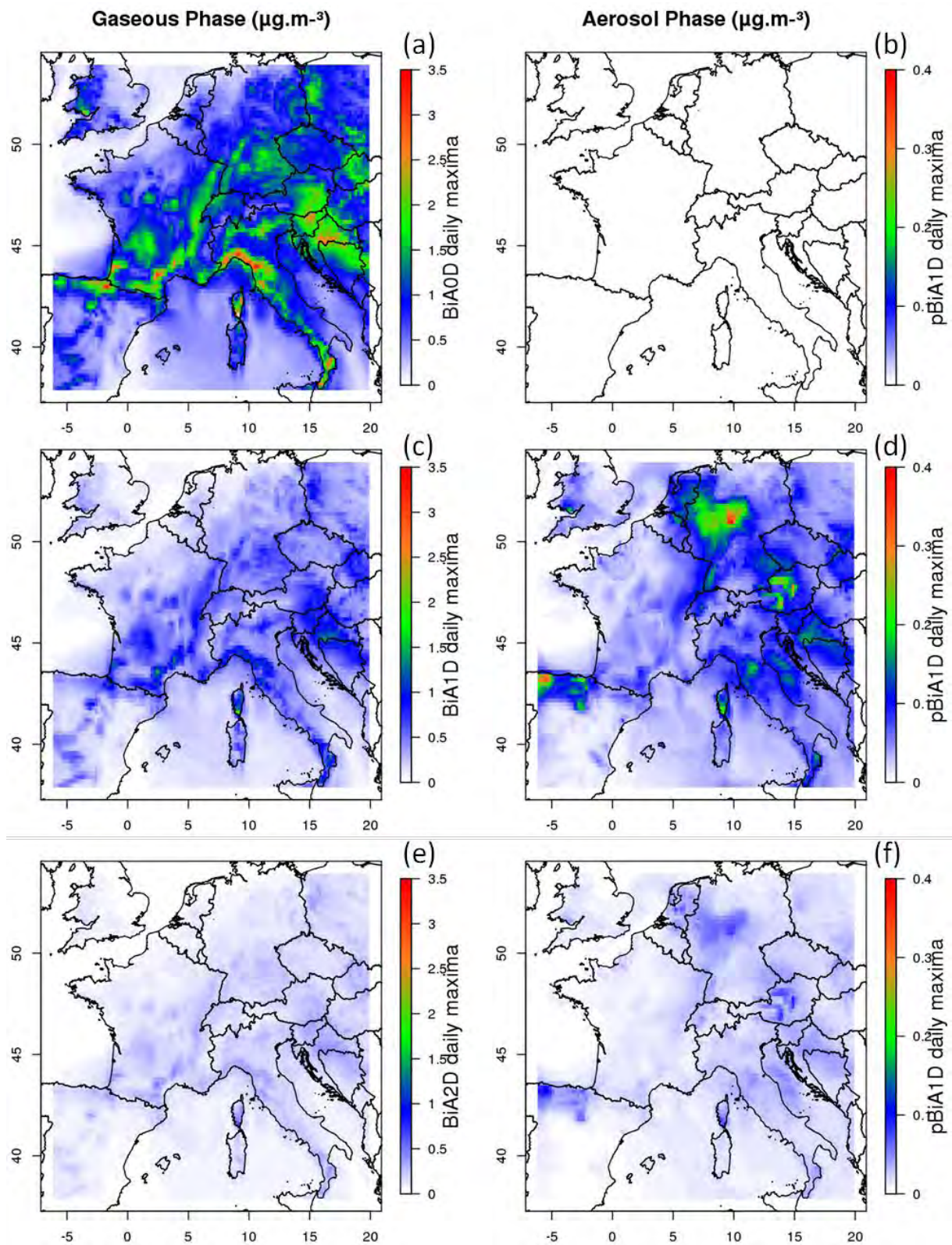


Figure 4. Maxima journaliers de BiA*D (précurseurs gazeux, colonne de gauche) et de pBiA*D (précurseurs dissouts, colonne de droite) d'oligomère (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) produits dans CHIMERE par chaque approche pour la journée du 24 juillet 2006.

qui concerne BiA1D, 5 à 10% de sa masse est sous forme condensée pBiA1D (comparaison maille par maille). La forte solubilité de certains composés constitue donc un élément clé pour des approches comme KIN où le réservoir de BiA1D dissous (appelé pBiA1D) doit logiquement disparaître pour produire de grandes quantités d'oligomères et, par le jeu de l'équilibre thermodynamique, déplacer la masse de BiA1D restante vers l'aérosol. La faible solubilité d'autres composés comme BiA0D, associée à un réservoir gazeux important constitue à l'inverse le paramètre déterminant de l'approche KPH où ce composé est susceptible de présenter une forte augmentation de sa production de matière organique particulaire avec l'augmentation de sa constante de Henry, alors qu'un composé déjà fortement présent par défaut dans l'aérosol en sera pas sensible à cette approche. Cette première observation préjuge de la différence intrinsèque de structure / intensité des champs de matière particulaire en Europe dans les deux approches.

Production moyenne d'oligomères. Un premier ensemble de résultats est présenté en Figure 5 pour la journée du 24 juillet. Il s'agit de maxima journaliers d'oligomères pour une journée type de la période, produits par chacune des approches. Nous voyons qu'en moyenne, l'approche KIN (carte du haut) présente une production d'oligomère atteignant 10 à 15% seulement de celle produite par l'approche KPH (carte du bas). C'est très probablement l'ampleur des réservoirs de BiA1D et BiA0D sur lesquels s'appuient respectivement les deux approches (comme analysé plus haut) qui produit cette différence significative dans l'AO.

Dans l'approche KIN, la cinétique de production d'oligomères induit un champ de concentration lissé, avec des maxima diffus et positionnés non pas près des sources mais plutôt sous le vent des sources. En Italie on observe le panache le plus marqué du continent. L'analyse météorologique et chimique de cet épisode nous a montré qu'il se forme suite à la recirculation de panaches continentaux dans le Golfe de Gênes et au-dessus de l'Adriatique, dans un contexte de vents synoptiques faibles et d'alternance de brises de terre et de mer durant plusieurs jours. L'étude des directions de vent indique que les masses d'air concernées sont originaires des Balkans et du Nord de l'Italie. La temporalité de la formation d'aérosol dans l'approche KIN permet donc l'accumulation d'oligomères dans des masses d'air stagnantes enrichies en composés issus des zones continentales, de manière un peu parallèle à la formation d'ozone dans les panaches urbains.

Dans la seconde approche (carte du bas), les valeurs de pointe sont très ponctuelles spatialement, ce qui traduit des variations spatiales assez brutales du pH de l'aérosol. Elles sont également localisées près de zones combinant végétation et surfaces anthropisées (Nord de l'Espagne, Nord de l'Italie et jusqu'en Autriche et Croatie, Ouest de l'Angleterre...), ce qui traduit une production supplémentaire d'AO très rapide après l'émission des COV biogéniques, dans des conditions de forte activité radicalaire. On n'observe donc pas de structure de panache, c'est-à-dire pas de larges zones avec fortes valeurs et faibles gradients de concentration, même à distance des sources. L'explication la plus probable est que la réversibilité du processus codé dans KPH empêche la stagnation et l'accumulation de l'AO dans la phase aqueuse, en raison d'une forte variabilité du pH (qui doit être questionnée) ou de la quantité d'eau dans l'aérosol.

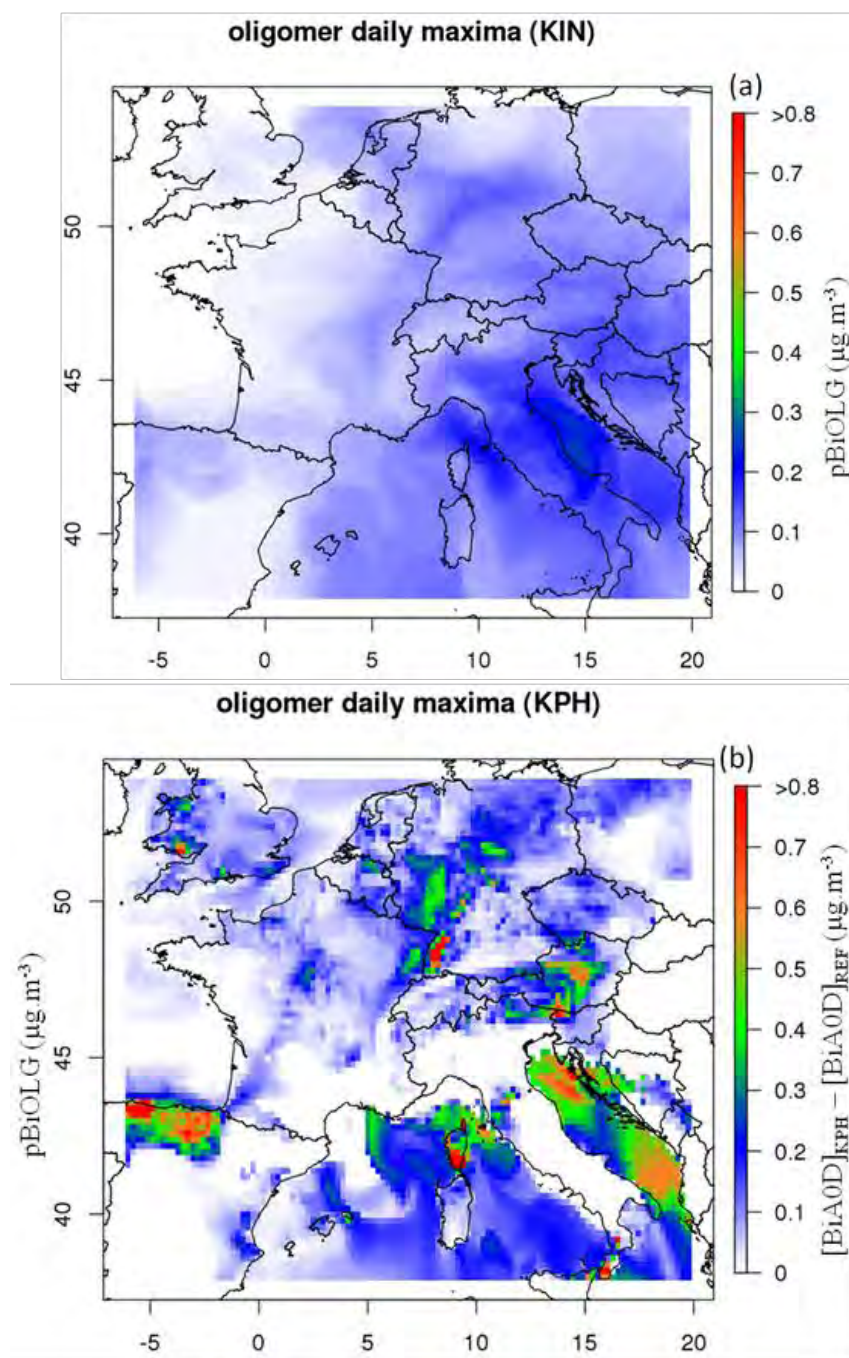


Figure 5. Maxima journaliers d'oligomère (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) produits dans CHIMERE par chaque approche pour la journée du 24 juillet 2006.

Pour valider cette hypothèse nous avons regardé l'évolution de l'AO produit dans chaque approche dans un même point du domaine, situé sur une zone continentale à l'Est de l'Adriatique, en Croatie. Le résultat est reporté dans la Figure 6. On observe en effet de fortes absorptions / désorptions de l'espèce BiAOD dans l'approche KPH (pBiAOD, courbe verte) alors que dans le même temps l'oligomère s'accumule dans la masse d'air dans l'approche KIN (courbe rouge). Ces évolutions brutales impactent la courbe de l'espèce BiAOD gazeuse mais on n'a pas d'épuisement des concentrations du précurseur gazeux BiAOD. Tout ceci n'est pas explicable par un éventuel changement brutal d'origine du vent (courbe du bas). On y distingue cependant le phénomène de cellules de brise de mer avec alternance régulière des directions de vent, ce qui soutient l'hypothèse

de recirculation de la masse d'air à l'origine de l'accumulation de pBiOLG dans l'approche KIN. Cette analyse soutient notre hypothèse d'une très forte dépendance de l'approche KPH envers la stabilité du calcul de l'environnement physique de l'aérosol dans le modèle. Nous l'avons caractérisée plus précisément.

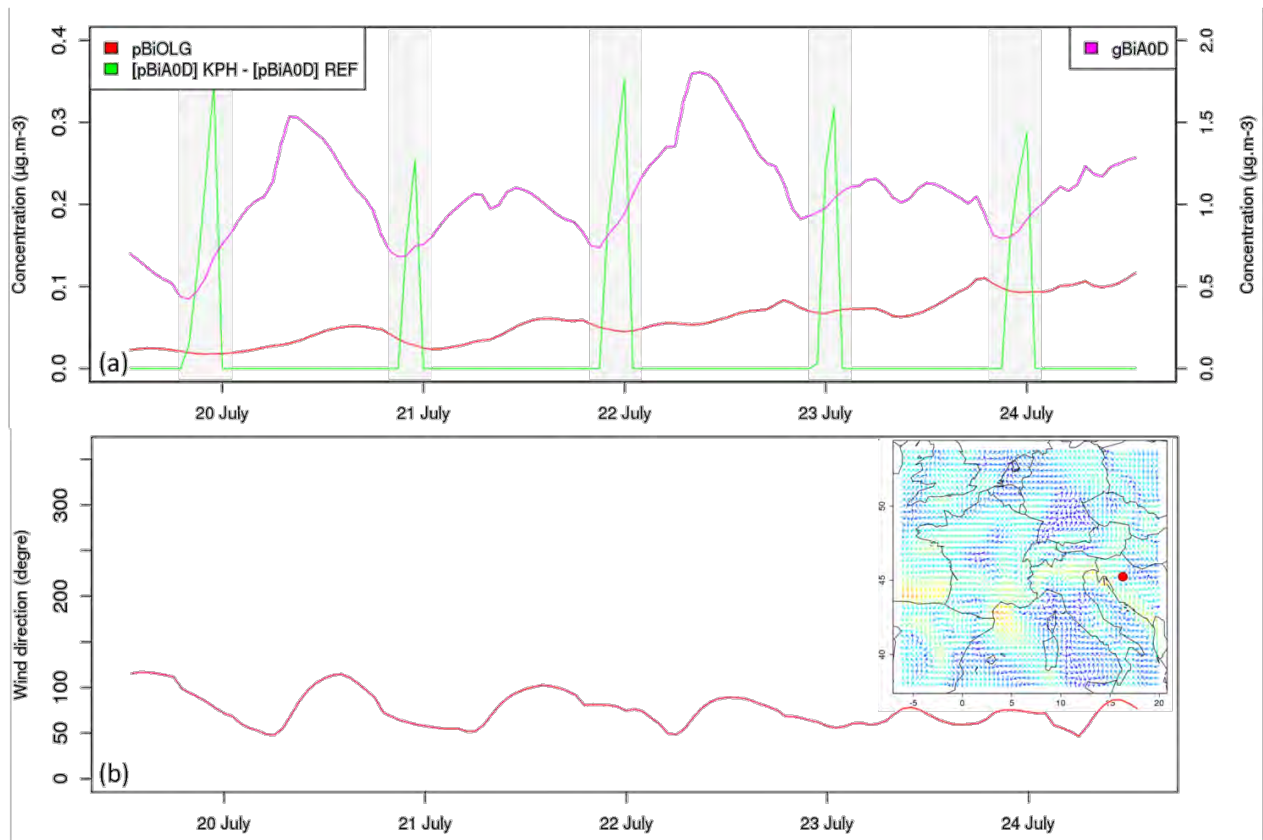


Figure 6. Graphique du haut. Courbes rouge et verte : concentration de l'aérosol organique supplémentaire produit respectivement par les approches KIN et KPH (en absolu ou par différence avec la simulation de référence). Courbe rose : concentration de l'espèce gazeuse BiAOD dans la simulation KPH . Graphique du bas : évolution de la direction du vent. Ces courbes sont présentés pour le point du domaine marqué en rouge sur la carte.

Nous avons tout d'abord calculé la fraction d'espèce modèle i présente dans la phase aqueuse à l'équilibre thermodynamique en fonction de la constante de Henry, telle que décrite par Mouchel-Vallon et al. (2013) pour un modèle de production d'aérosol :

$$\xi^i = \frac{C_a^i}{C_a^i + C_g^i} = \left(1 + \frac{1}{H^i \cdot R \cdot T \cdot LWC} \right)^{-1} \quad (2)$$

où C_a^i et C_g^i sont les concentrations de l'espèce i dans les phases gazeuse et de l'aérosol. H^i est la constante de Henry ($\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits, T la température et LWC est le contenu en eau liquide de la particule (en cm^3 d'eau liquide par cm^3 d'air). Pour une valeur de LWC de 10^{-11} à 10^{-12} dans un aérosol déliquescent (proposé par Engelhart et al., 2011) la fraction dissoute de BiAOD serait de 0,08% à 0,8% pour un pH égal à 4 et de 6% à 39% pour un pH de 3. L'approche est donc une approche à seuil, la frontière se situant entre les valeurs de pH de 3 et 4.

Nous avons ensuite tracé des cartes d'oligomère (différence KPH – REF) et de caractéristiques environnementales (nature sèche ou humide de l'aérosol, pH et réservoir gazeux de BiAOD) afin d'observer quelles conditions prévalaient sur la production et la disparition de l'aérosol organique aqueux. Les résultats nous montrent que le calcul du pH dans les zones d'aérosol humide est toujours inférieur à 4 (voire à 3) ce qui présage d'un passage très rapide et quantitatif du précurseur dans la phase aqueuse de l'aérosol. Les valeurs de 6 obtenues sur l'aérosol sec sont à comprendre comme l'application par défaut de la borne supérieure du pH dans ces situations. Le calcul précis du pH dans le modèle CHIMERE n'est donc ni un élément discriminant pour la quantité de précurseur entrant en phase aqueuse (en tous cas pour cette espèce et sa valeur de K_H) ni un élément permettant de distribuer dans le temps la simulation de la production d'oligomères. En revanche l'hypothèse d'évaporation de l'oligomère lorsque la quantité d'eau diminue (pBiAOD repasse en phase gazeuse sans que la part oligomérisée soit stabilisée sur l'aérosol sec, en raison de la disparition de H^+ de l'aérosol) est complètement déterminante pour le devenir de l'aérosol organique au-dessus du continent dans cette approche.

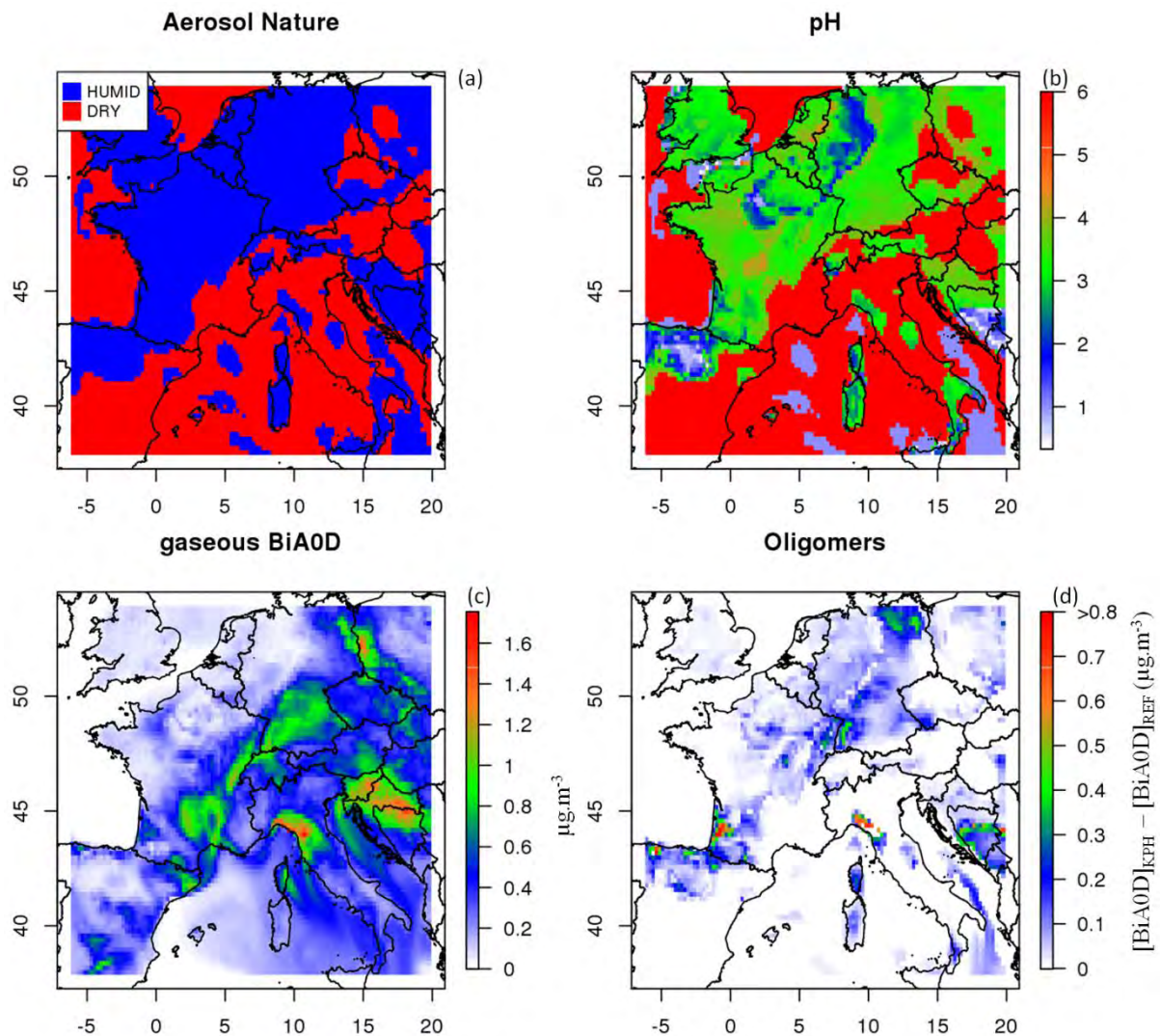


Figure 7. Paramètres physiques et chimiques liés à l'aérosol organique produit par l'approche KPH pour le 30 juillet 2006 à 3:00 TU. De haut en bas et de gauche à droite : carte (a) nature de l'aérosol, carte (b) pH de la phase aqueuse de l'aérosol, carte (c) champs de concentration du précurseur BiAOD gazeux et carte (d) champs de concentration d'oligomères estimés par différence avec la simulation de référence.

Variations saisonnières. Les observations de laboratoire réalisées à partir de prélèvements d'air extérieur indiquent de fortes variations saisonnières dans la production d'oligomères, dont on estime qu'elles sont dépendantes de l'intensité de la source biogénique, de la température et de l'activité photochimique. La variation inter-saisonnière de température influe peu sur la constante de Henry, elle est donc plutôt à considérer comme un facteur météorologique jouant sur la cinétique globale de la chimie atmosphérique, et sur les émissions de COV biogéniques. Nos simulations confirment cette tendance (Figure 8), et donnent un facteur saisonnier sur les concentrations de précurseur dissous compris entre 2 et 4 en moyenne sur tout l'hiver (sur ces journées, on observe $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ l'hiver contre $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ l'été). (NB : Le positionnement relatif des panaches sur ces journées 2 est dépendant du sens du vent, puisque le précurseur BiA*D dans l'approche de référence est une espèce qui est produite loin des sources, et la comparaison du positionnement des panaches entre les deux saisons n'est pas pertinente). Pour ce qui est du précurseur BiA0D, les champs de concentration en phase gazeuse sont aussi réduits, ce qui doit impacter l'équilibre thermodynamique de l'approche KPH.

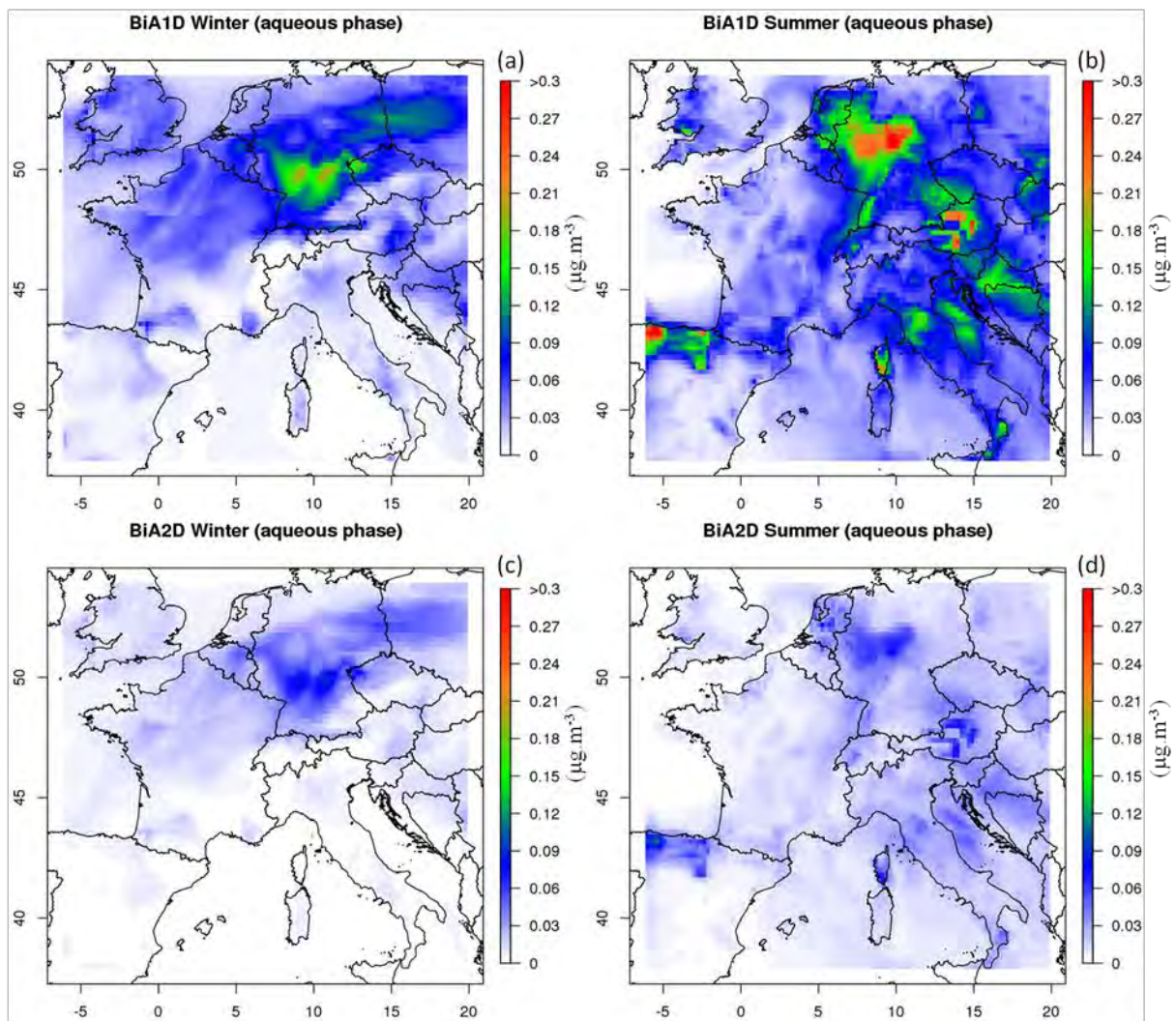


Figure 8. Comparaison des quantités de précurseur dissous formées dans CHIMERE (REF) en fonction de la saison simulée. L'hiver (à gauche) est représenté par le 12 décembre 2005, l'été (à droite) par le 24 juillet 2006.

En conséquence, la production hivernale d'oligomères (présentée en Figure 9) est réduite d'un facteur 4 par rapport à la production estivale, ce facteur étant calculé sur la base des maxima journaliers atteint en moyenne sur l'hiver par rapport à l'été. Pour ce qui est du bruit de fond, on observe en moyenne sur tout le mois de décembre un facteur 3 de réduction par rapport à l'été.

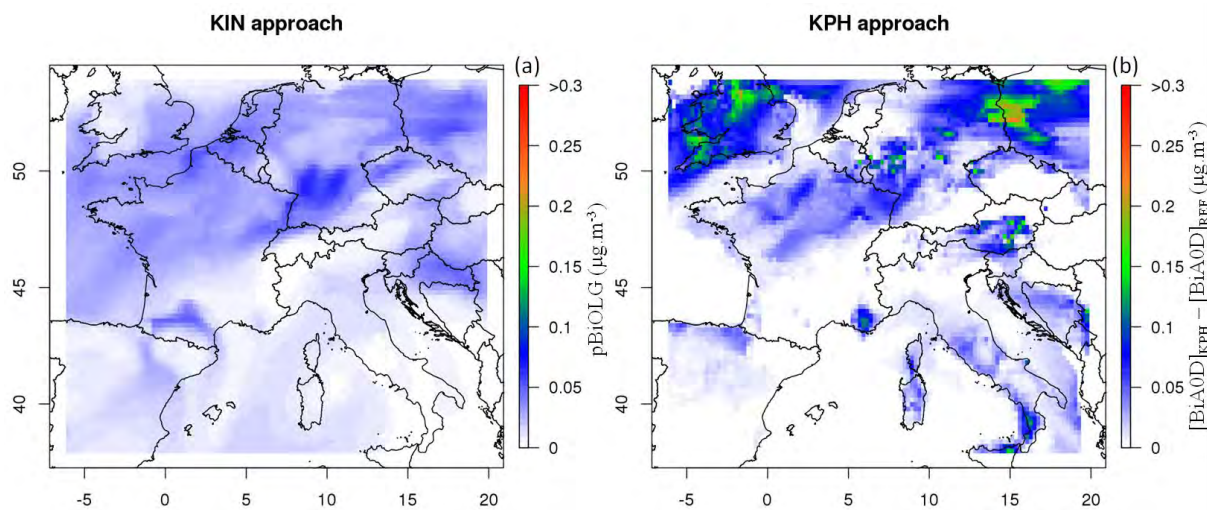


Figure 9. Champs de concentration d'oligomères formés dans CHIMERE par les différentes approches en période hivernale, illustrée par les valeurs maximales journalières du 12 décembre 2005.

Sensibilité au choix des constantes de partage. L'impact de ces paramétrisations sur la quantité totale d'aérosol organique secondaire produit dans CHIMERE est illustré en Figure 10. Quelle que soit l'approche choisie, c'est sur les zones océaniques que ces paramétrisations sont le plus influentes, car ces zones combinent les conditions requises pour la formation et/ou la stabilité de l'AO aqueux oligomérisé (pH et humidité, concentrations de précurseurs gazeux, temps de transport par rapport aux sources, faible dilution verticale). Néanmoins la faiblesse de cette participation a été questionnée et nous a mené à la considération 1) de l'hypothèse d'un manque de représentation de l'oligomère issu de l'isoprène (discuté plus bas) et 2) d'un possible manque de représentativité des espèces modèles et donc de leurs constantes de Henry associées.

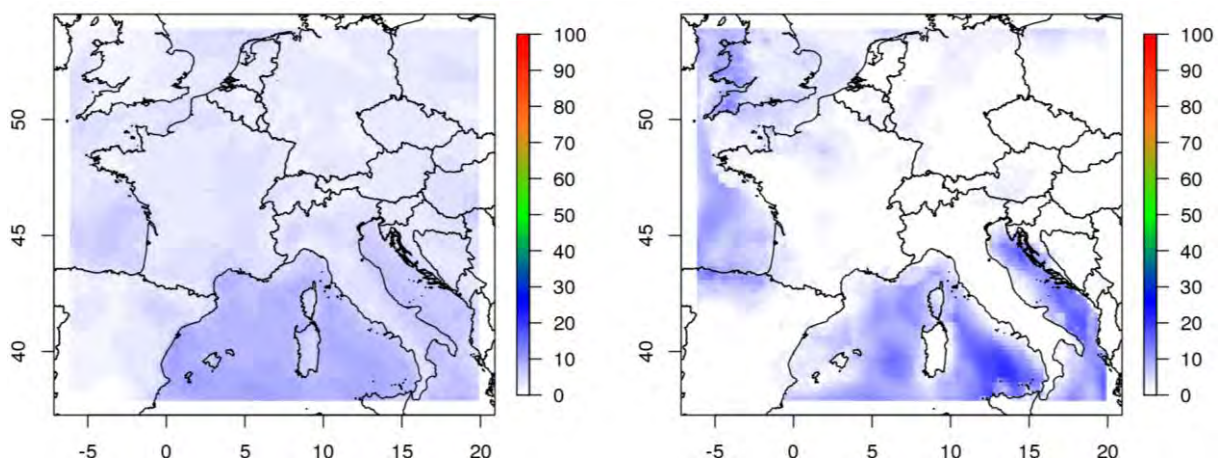


Figure 10. Contribution (en %) des oligomères au bilan total des SOA biogéniques pour l'approche KIN (à gauche) et pour l'approche KPH (à droite).

Nous avons mené une étude complète et plusieurs tests de sensibilité liés à la variation de ce dernier paramètre sur plusieurs ordres de grandeur, pour BiAOD. Les éléments que nous avons considérés sont les suivants :

- Le Pinonaldéhyde représente 11 produits d'oxydation des terpènes ayant tous une solubilité supérieure à la sienne ($K_H^1=4,97.10^4 \text{ M.atm}^{-1}$). C'est le cas de l'hydroxypinonaldéhyde ($K_H^2=3,26.10^7 \text{ M.atm}^{-1}$), le kétolimoaldéhyde ($K_H^3 = 1,7.10^8 \text{ M.atm}^{-1}$) ou encore le 2-hydroxy-3-iso-propyl-6-oxo-heptanal ($K_H^4=2,5.10^6 \text{ M.atm}^{-1}$).
- En outre les incertitudes sur la mesure de K_H au-delà de 10^4 M.atm^{-1} sont fortes en raison de l'absence de mesures (Raventos et al., 2010).
- Si l'on calcule la relation entre solubilité et partage d'une espèce entre deux phase nous voyons que la zone de partage effectif entre gaz et aérosol aqueux se situe entre $1.10^7 \text{ M.atm}^{-1}$ (frontière de la zone I, composé totalement gazeux) et $1.10^{13} \text{ M.atm}^{-1}$ (frontière de la zone III, composé totalement dissous).

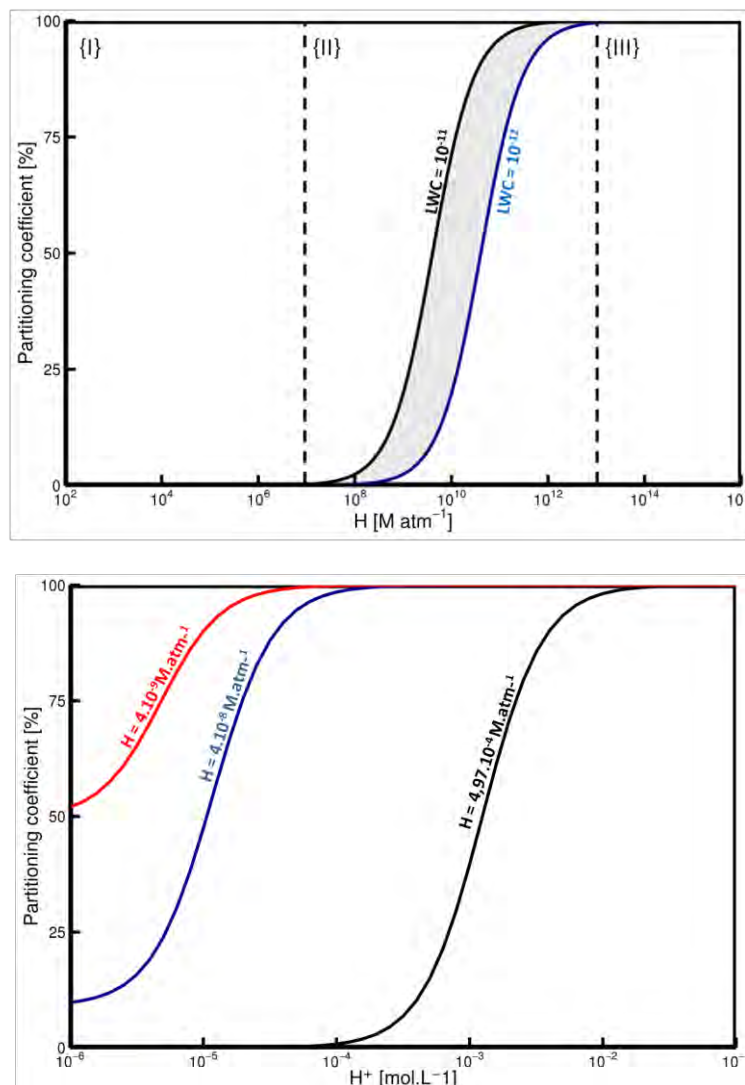


Figure 11. En haut : sensibilité du coefficient de partitionnement à la valeur de la constante de Henry pour deux contenus en eau. En bas : évolution du coefficient de partitionnement en fonction du pH pour 3 valeurs différentes de la constante de Henry (ici représentée par la lettre H) pour une valeur de LWC de 10^{-11} .

Nous avons focalisé notre étude de sensibilité sur la zone de transition, c'est-à-dire que nous avons réalisé des simulations en faisant varier la constante de Henry du BiAOD entre $4 \cdot 10^8$ et $4 \cdot 10^9$ $M \cdot atm^{-1}$ pour couvrir les gammes des produits mentionnés ci-dessus, ainsi que la possible sous-estimation des constantes indiquée dans la littérature. Nous avons comparé les résultats obtenus dans ces configurations, aux résultats obtenus avec la valeur K_H^1 . Le graphique que nous avons produit (Figure 11) montre que pour la fourchette basse de notre gamme de sensibilité, le précurseur est sensible au pH puisqu'un pH de 5 impose le passage de 48% de la masse de BiAOD en phase aqueuse. Cette valeur monte à 90% pour la limite de notre gamme de sensibilité. Cette étude de sensibilité a été menée avec le modèle CHIMERE dans les configurations KIN et KPH, sur la période estivale considérée précédemment. Les résultats montrent que la production d'aérosol organique est, quelle que soit l'approche, un phénomène à seuil piloté par la valeur de la constante de Henry de l'espèce précurseur. S'ajoute ensuite l'effet de l'approche choisie pour représenter l'oligomérisation.

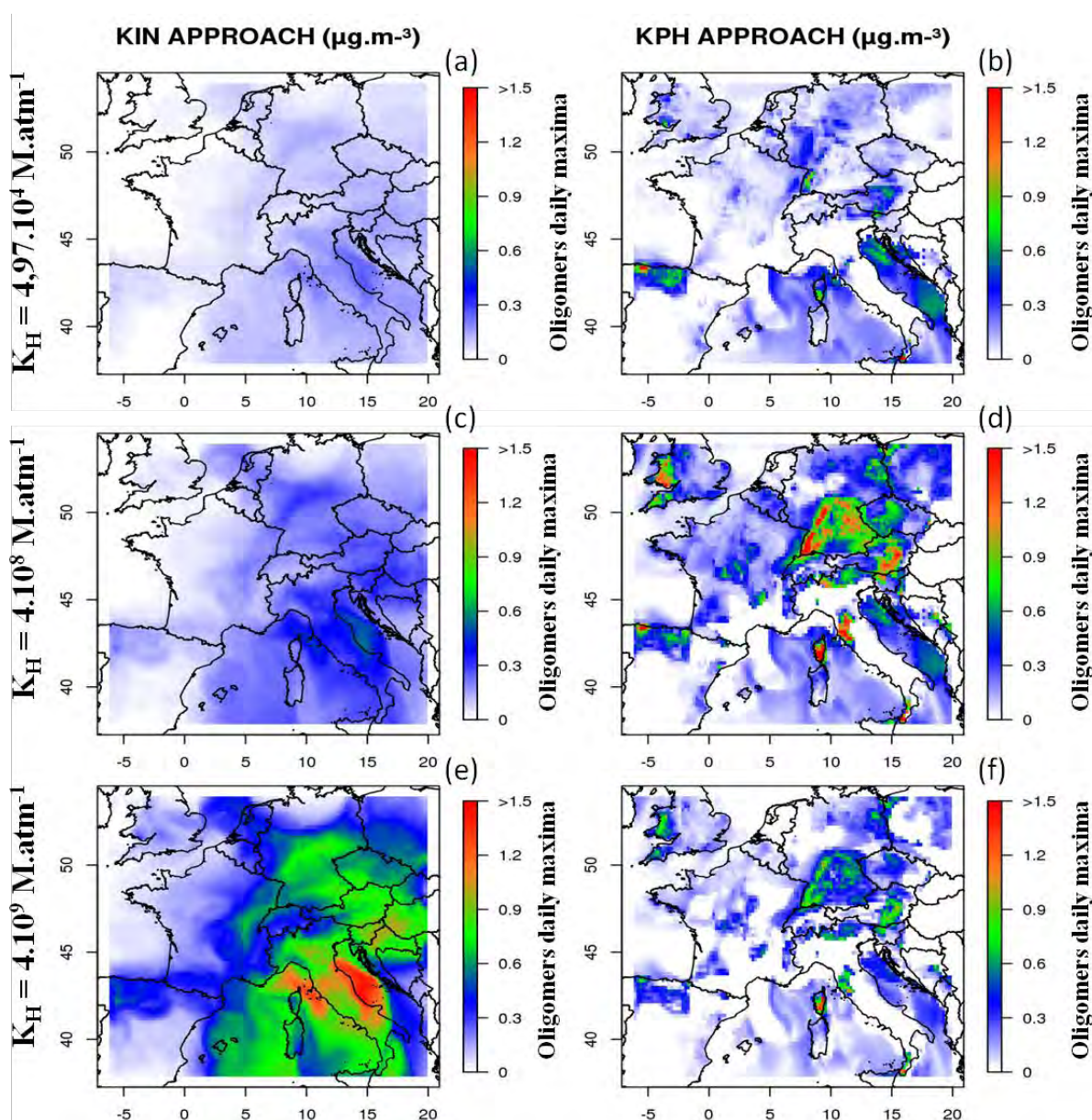


Figure 12. Concentrations maximales diurnes d'oligomères pour la journée du 24 juillet, simulées par CHIMERE avec l'approche KIN (colonne de gauche) et l'approche KPH (colonne de droite) pour différentes valeurs de K_H de l'espèce BiAOD (de haut en bas).

→ **Impact de la valeur de K_H initiale sur l'apport de l'approche KIN.** Dans l'approche KIN, la production d'oligomères (voir XXX) est une fonction croissante du K_H du précurseur (c'est-à-dire de la présence initiale du précurseur en phase particulaire aqueuse). Un plafonnement de la production d'oligomères sera atteint lorsque le précurseur sera par défaut très présent en phase aqueuse. A ce moment, la production d'oligomères deviendra insensible à une augmentation de la valeur du K_H du précurseur. L'apport en AOS pour différentes valeurs du K_H est plus difficile à prévoir car pBiAOD et pBiOLG sont tous les deux de l'AOS. L'apport en AOS de la paramétrisation KIN est minimal lorsque le précurseur est peu soluble et ne crée pas de réservoir d'oligomères, il est maximal lorsque le précurseur est partagé entre les deux phases et que sa fraction gazeuse est absorbée dans l'aérosol suite à sa titration en phase aqueuse, et il est à nouveau minimal lorsque le précurseur est très présent dans la phase particulaire et que la production d'oligomère se fait à bilan nul pour l'AOS. La valeur du K_H du précurseur est donc un élément absolument critique de la modélisation cinétique de l'oligomérisation : elle gère la quantité d'AOS total produite par le modèle mais surtout elle définit la temporalité de sa production, et donc sa localisation sur le territoire.

→ **Impact de la valeur de K_H initiale sur l'apport de l'approche KPH.** L'implémentation d'une paramétrisation pH-dépendante a également un impact sur la production d'AOS. Ici, oligomère et AOS sont confondus car la production d'oligomères est codée comme un déplacement de l'équilibre de partage gaz/particule. Si la valeur initiale du K_H est très faible, la paramétrisation peut avoir un effet nul (le composé ne passe jamais en phase aqueuse). Si la valeur du K_H par défaut est faible à modérée, la paramétrisation peut produire de l'AOS par déplacement de l'équilibre de partage gaz/particule. Cet impact diminue lorsque la valeur du K_H par défaut est plus grande et le composé déjà partiellement partagé. Il existe donc un optimum à l'apport en AOS de la paramétrisation, comme pour l'approche précédente. Cet optimum est dépendant du K_H mais le choix de K_H ne joue pas sur la structure des champs d'AOS.

D. Réflexion sur l'impact global et les incertitudes de ces approches. La réversibilité de l'oligomérisation dans l'approche KPH doit être questionnée. Elle produit en effet des gradients très forts dans les champs de concentration de l'oligomère et des variabilités temporelles brutales et crée une dépendance extrêmement forte envers le contenu en eau liquide de l'aérosol. Ce questionnement est légitime au vu de travaux récents, qui indiquent que les réactions hétérogènes formant des oligomères sur des particules pourraient être au moins partiellement irréversibles (Wang et al., 2010) ainsi que d'après Carlton (2008) qui indique que les oligomères pourraient rester sur le noyau de la particule même après évaporation de l'eau liquide. De même, si l'approche KIN offre l'avantage de la simplicité (un seul chemin réactionnel pour toutes les espèces, un seul type d'oligomère formé), elle ne tient pas compte de la réalité de la composition des phases gazeuse et aqueuse, ni des paramètres ambiants pouvant affecter la réactivité aqueuse (tel que le pH) et cela pourrait amener des biais dans l'estimation quantitative et temporelle de la production d'oligomère. En effet, la plupart des études de laboratoire relatent une dépendance de la production d'aérosol organique en fonction de l'acidité de l'aérosol et ce processus doit absolument être pris en compte dans les modèles (Ervens et al., 2007 ; Kroll et al., 2007). Enfin, d'un point de vue cinétique, des études récentes soutiennent la formation très rapide d'oligomères, détectés au bout de quelques secondes d'expérience (Heaton et al., 2007; Hall IV and Johnston, 2012) et dont la production pourrait continuer durant les 5 heures qui suivent. Ceci s'ensuit d'une très faible évolution du poids moléculaire des composés durant les heures qui suivent, plutôt dédiées à l'oxydation de la phase particulaire organique (Kalberer et al., 2006). L'ensemble de ces considérations nous a menés à

considérer le développement d'une paramétrisation combinant les avantages des deux approches. Les résultats sont illustrés ci-dessous.

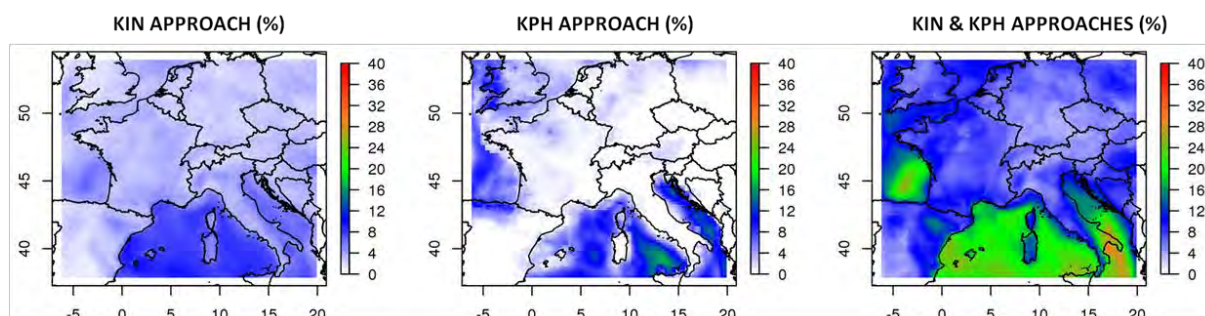


Figure 13. Résultats de CHIMERE en moyenne pour la période du 20-24 juillet 2006. Contribution (en %) des oligomères au bilan total des SOA biogéniques pour l'approche KIN (à gauche), KPH (au centre) et leur association (à droite).

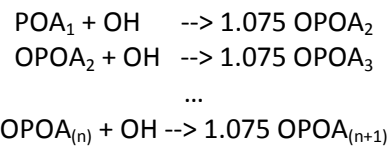
Quantitativement, ces résultats n'atteignent pas les 30% de l'AOS relevés dans plusieurs études de laboratoire pour les composés biogéniques. Ce résultat, d'un point de vue quantitatif, nous a mené à considérer un élément critique manquant dans le schéma particulaire : la production d'oligomères à partir de produits d'oxydation hydrophiles de l'isoprène. Cette production pourrait être réalisée par absorption et réaction des produits de dégradation du méthyl-glyoxal, hydrophiles (Altieri, 2008). Le travail sur la chimie de l'isoprène constitue une modification lourde du module chimique qui n'est pas concevable ici. Néanmoins un travail important sur l'amélioration de la représentation de la dégradation de l'isoprène a été mené par nos partenaires du Cerea (Couvidat et Seigneur, 2011). Le résultat de ces travaux pourrait être prochainement intégré au module chimique de CHIMERE, et cela pourrait alors alimenter notre module d'oligomérisation.

1.2. LE ROLE DES PRECURSEURS EN PHASE GAZEUSE – LES REGIMES CHIMIQUES

A. Problématique Scientifique. L'oxydation atmosphérique est un processus progressif, impliquant de nombreux composés organiques intermédiaires, appelés composés organiques secondaires. Ces composés secondaires portent un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que les fonctions alcools, cétones, aldéhydes, hydroperoxydes, ou nitrates. La majeure fraction de ces organiques secondaires est éliminée de l'atmosphère par dépôt, tandis que la fraction de composés organiques secondaires gazeux restante est transférée vers la phase particulaire. Ce transfert de masse provient de la condensation des espèces organiques secondaires peu voire non volatiles de la phase gazeuse vers la phase particulaire (e.g. Kroll et Seinfeld, 2008). Les espèces organiques particulières (appelées aérosols organiques secondaires, AOS) contribuent majoritairement à la composition des particules, participant entre 40 et 70 % à la masse totale des aérosols fins (e.g. Jimenez et al., 2009). Or la formation des AOS et leur évolution sont encore insuffisamment - et parfois mal - représentées dans les modèles de chimie transport.

En effet, dans les CTM, la formation des AOS est représentée à l'aide de relations paramétrées empiriques, développées sur la base d'observations en chambres de simulation atmosphérique, le plus souvent via l'ajustement d'un modèle à deux produits (e.g. Odum et al., 1996 ; Schell et al., 2001 ; Kanakidou et al., 2005) dans lequel la volatilité et le coefficient stœchiométrique de deux produits hypothétiques de réaction sont optimisés pour reproduire le rendement en AOS observé. Mais des campagnes de mesures mettent en évidence une importante sous-estimation de la masse d'AOS simulée par ces modèles à deux produits (e.g. DeGouw et al., 2005 ; Johnson et al., 2006 ; Volkamer

et al., 2006). Cette insuffisance de représentation pourrait être attribuée non pas à la méthode mais à la non exhaustivité des précurseurs d'AOS pris en considération dans le forçage de cette approche. Ainsi, à la fin des années 2000, une nouvelle approche basée sur la diminution de volatilité des composés organiques volatils gazeux a été développée. La Volatility Basis Set (VBS) (e.g. Robinson et al., 2007 ; Donahue et al., 2006 ; Jimenez et al., 2009) est une approche des échanges de phase gaz/particules basée sur la décroissance de volatilité des COV qui permet de prendre en compte le passage progressif des espèces oxydées gazeuses vers la phase particulaire lors du vieillissement des panaches. Cette approche propose une perte automatique de volatilité des COV à chaque étape de leur oxydation atmosphérique, quelles que soient leur structure et leurs voies réactionnelles probables selon un schéma du type (voir aussi Figure 14) :



Par principe cette approche permet d'étendre facilement la gamme des précurseurs d'AOS (sans se préoccuper de leur nature ni de leur chimie) et augmente les flux de matière depuis la phase gazeuse vers la phase condensée. Cette approche a été implantée dans plusieurs modèles (e.g. Dzepina et al., 2009 ; Tsimpidi et al., 2010 ; Hodzic et al., 2010 ; Li et al., 2011) et montre une amélioration de la représentation de la formation d'AOS et de son vieillissement. Néanmoins celle-ci reste toujours sous-estimée, possiblement parce que la représentation de l'oxydation atmosphérique y reste extrêmement simplifiée (pas de représentation des fonctions des espèces carbonées) et très peu contrainte. Plus récemment, cette approche a été améliorée en considérant le degré d'oxydation des espèces (Kroll et al., 2011), ce qui permet une meilleure évaluation des modèles vis-à-vis des campagnes de mesure. Mais elle reste basée sur des expériences de chambre dont les conditions ne sont pas toujours représentatives des conditions atmosphériques.

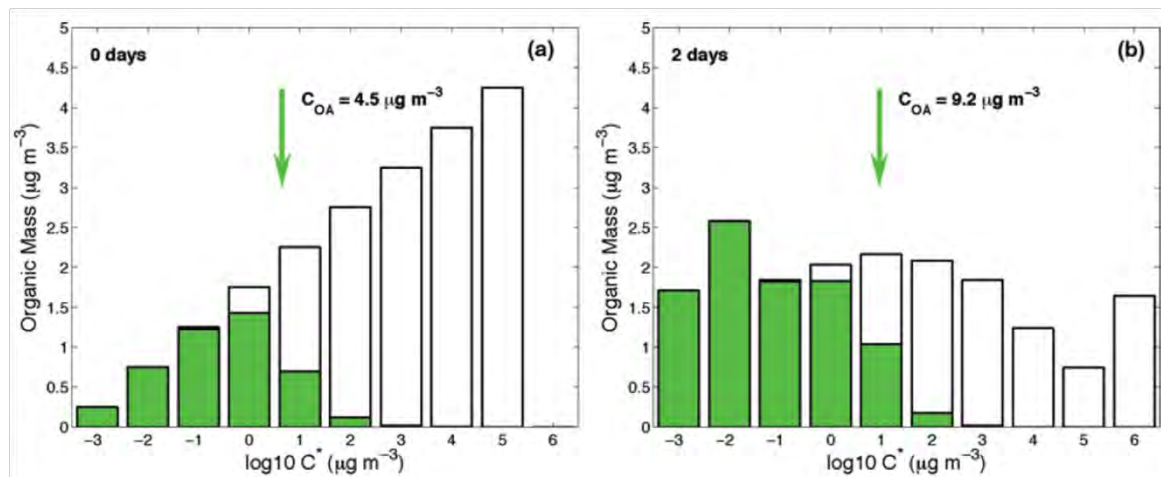


Figure 14. Représentation de la distribution de la masse organique dans par classe de volatilité à différents âges photochimiques d'une masse d'air, dans l'approche VBS (Donahue et al., 2006)

C'est pourquoi une approche intégrant la dimension de volatilité, mais conservant la spéciation et les propriétés physico-chimiques des espèces doit être développée et intégrée dans un CTM, afin d'améliorer l'état de l'art de la représentation du vieillissement de l'AOS. C'est qui a été mis en œuvre dans ce projet.

B. Travail technique mis en œuvre. Cette étape a permis de mettre en relation les besoins de représentation de l'aérosol organique dans le modèle CHIMERE et la capacité du générateur de schémas chimiques GECKO-A (Aumont et al., 2005; Camredon et al., 2007; Valorso et al., 2011) à produire un schéma de référence pour la paramétrisation de la formation d'AOS dans les CTM. Elle a abouti

- au développement d'une méthode de représentation - sous forme réduite - de l'oxydation multi générationnelle des COV, appropriée pour les modèles de chimie-transport et adaptée à leurs contraintes de taille de mécanisme et de résolution de systèmes numériques raides
- à la production d'un élément de mécanisme chimique décrivant la formation d'aérosol organique à partir des alcanes lourds, associé à une prise en compte de leurs émissions dans les inventaires

Travaux menés avec Gecko. Dans un premier temps le travail a consisté à cibler les composés participant majoritairement à l'AOS produit durant le vieillissement de la masse d'air, et dont la chimie n'était pas (suffisamment bien) représentée dans le schéma chimique gaz-particules du modèle 3D. La littérature identifie les composés de volatilité intermédiaire ou « IVOC » comme des précurseurs majeurs d'AOS. Une large fraction des IVOC est très probablement émise dans la phase condensée mais elle se retrouve très rapidement dans la phase gazeuse en raison de la forte dilution atmosphérique qui suit le moment de l'émission (Robinson et al., 2007). Les alcanes à longue chaîne (>C10) issus de la combustion de la biomasse et des combustibles fossiles constituent une part importante de ces IVOC et ont été identifiés par de nombreuses expériences de chambre comme des composés à haut potentiel de formation d'AOS (Lim and Ziemann, 2009; Presto et al., 2010) et en particulier dans les panaches des grandes mégapoles (e.g. Dzepina et al., 2011; Tsimpidi et al., 2010; Hodzic et al., 2010; Li et al., 2011; Lee-Taylor et al., 2011) et à l'échelle continentale (Jathar et al., 2011). Il a donc été décidé d'explorer la formation d'AOS à partir des alcanes de C8 à C24, en suivant une approche multi générationnelle afin de restituer la formation successive de composés organiques de degré d'oxydation croissant et de pression de vapeur décroissante, moins volatils et qui entrent dans la catégorie des espèces semi-volatiles (SVOC) en se partageant plus intensément avec la phase particulaire (Figure 15). Ce type de schéma est à l'heure actuelle inexistant. Les seules approches développées sont empiriques mais souffrent d'incertitudes majeures en raison du manque de contraintes sur les mécanismes sous-jacents à la formation d'aérosol.

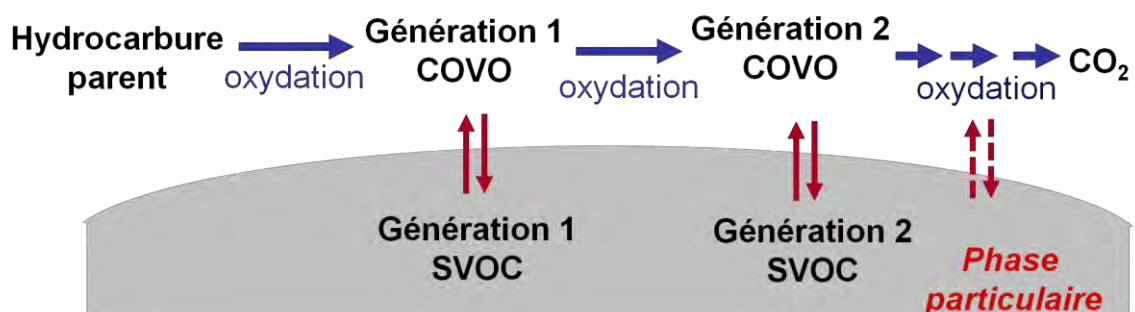


Figure 15. Illustration du principe d'oxydation multi générationnelle et de partage gaz/particule

GECKO-A génère des schémas chimiques explicites en se basant sur un protocole d'assignation de voies réactionnelles et de cinétiques de dégradation basé lui-même sur des données expérimentales et un travail important de développement de relations structure-réactivité (SAR). Ainsi, pour un

composé en C8 il faut traiter 10^6 espèces et cela croît exponentiellement avec le nombre de carbones de la chaîne. Le modèle s'appuie sur l'hypothèse que la pression de vapeur saturante définit le partitionnement gaz-particules de l'espèce organique, qui a lieu via un mécanisme d'absorption dans une phase homogène à l'équilibre thermodynamique (Pankow, 1994) ce qui donne $P_i = \gamma_i \chi_i P_i^{vap}$ avec χ_i la fraction molaire du composé i dans l'aérosol, P_i et P_i^{vap} ses pression et pression de vapeur saturante et enfin γ_i son coefficient d'activité présumé égal à 1. A chaque pas de calcul l'équilibre thermodynamique définit la fraction ξ_i^{aer} d'une espèce i dans la phase aérosol selon

$$\xi_i^{aer} = \frac{N_{i,aer}}{N_{i,aer} + N_{i,gas}} = \left(1 + \frac{\overline{M}_{OA} \gamma_i P_i^{vap}}{C_{OA} RT} \times 10^6 \right)^{-1} = \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}} \right)^{-1} \quad (3)$$

où les N_i représentent la concentration en nombre des espèces i en phase gazeuse et particulaire, R est la constante des gaz parfaits, T la température, C_{OA} et \overline{M}_{OA} les concentrations massique et masse molaire moyenne de l'aérosol organique, et où C_i^* représente une concentration massique effective de saturation du composé i dans l'air. Cette équation permet d'attribuer aux composés de moins de pression de vapeur saturante inférieure à 10^{-13} atm une présence quasi exclusive dans la phase particulaire même pour un contenu faible en aérosol (jusqu'à $C_{OA} = 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La chimie de dégradation en phase gazeuse de ces espèces peut alors être négligée ce qui allège le schéma et permettait d'aller jusqu'au traitement des espèce en C_{12} . Dans un premier temps seules les conditions « Fort NOx » ont été explorées car elles permettent de limiter le nombre d'espèces radicalaires et ainsi d'étendre la gamme d'alcanes traités. Le choix d'un nombre de génération a été fait par itération sur des schémas de plus en plus complexes. Les résultats des tests menés sur l'hexadécane sont présentés en Figure 16. Ils illustrent l'intérêt de l'approche multi générationnelle puisque la prise en compte progressive d'un plus grand nombre de générations de COV dans le schéma chimique permet de représenter un passage beaucoup plus important du composé dans la phase aérosol. Le nombre nécessaire de générations a été fixé à 6 pour l'hexadécane, le schéma tendant vers une limite de près de 80% de la masse en phase particulaire pour ce composé.

Ces données étant fortement dépendantes de la masse d'aérosol les tests ont été menés pour des C_{OA} égales à 0.1, 10 et $1000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ afin de balayer une large **gamme de situations** (Figure 17). De même, ces travaux ont été menés pour un **ensemble d'alcanes** couvrant la gamme de volatilité des IVOC (Figure 18). Enfin, on peut trouver dans la littérature de nombreuses études sur la variabilité de la production d'AOS par l'ensemble des COV en **fonction des régimes chimiques** de NOx. De manière générale en effet, les rendements d'AOS sont plus élevés en milieu Bas-NOx en raison de la faible volatilité des produits formés par recombinaison des radicaux peroxy, tandis qu'en conditions de Fort NOx ce sont des espèces de plus haute volatilité (aldéhydes, cétones, nitrates) qui dominent la distribution des produits d'oxydation des COV (Tsimpidi et al., 2010 ; Lane et al, 2008b). S'il est donc acquis que la masse d'aérosol formé, mais aussi sa nature, sont fortement dépendantes des conditions de NOx environnantes, il est aussi clairement reporté que les deux régimes chimiques sont nécessaires pour reproduire de manière pertinente l'évolution d'un panache depuis l'intérieur vers l'extérieur de la ville (Dzepina et al., 2009). Ceci est a fortiori vrai pour notre étude de situations urbaines à continentales. Cette nécessité a mené à la réalisation de travaux à différents niveaux de NOx dans le module Gecko-A.

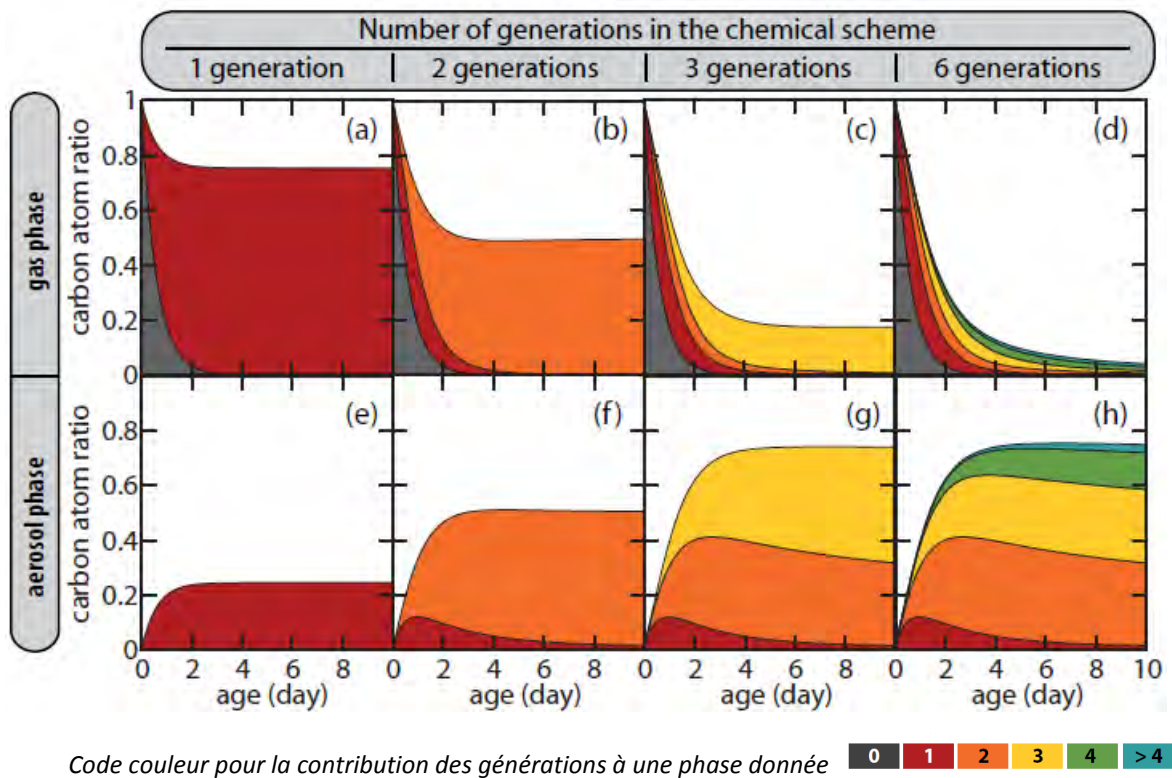


Figure 16. Oxydation multi générationnelle de l'hexadécane avec Gecko-A : effet de la prise en compte des générations d'oxydation successives dans le partage entre phase gazeuse et phase particulaire.

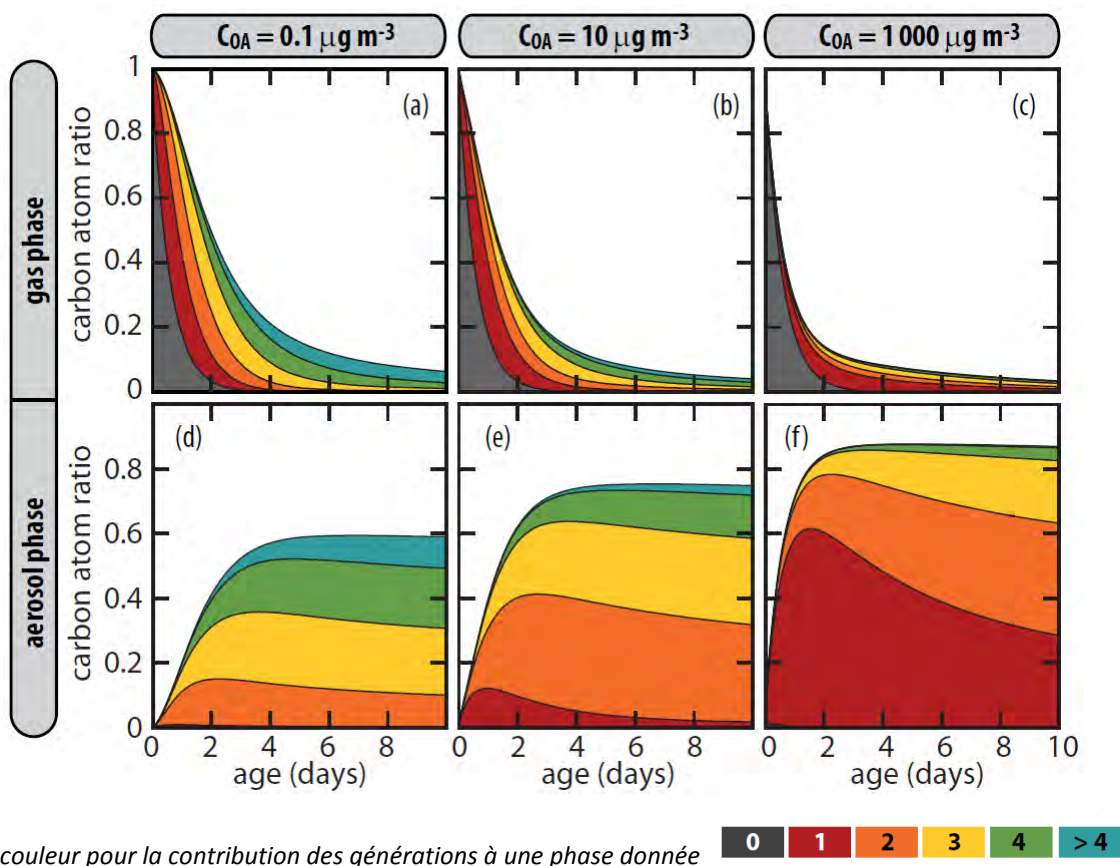


Figure 17. Partitionnement du carbone organique durant l'oxydation de l'hexadécane dans les phase gazeuse et aérosol en fonction de la concentration de l'aérosol organique C_{OA} .

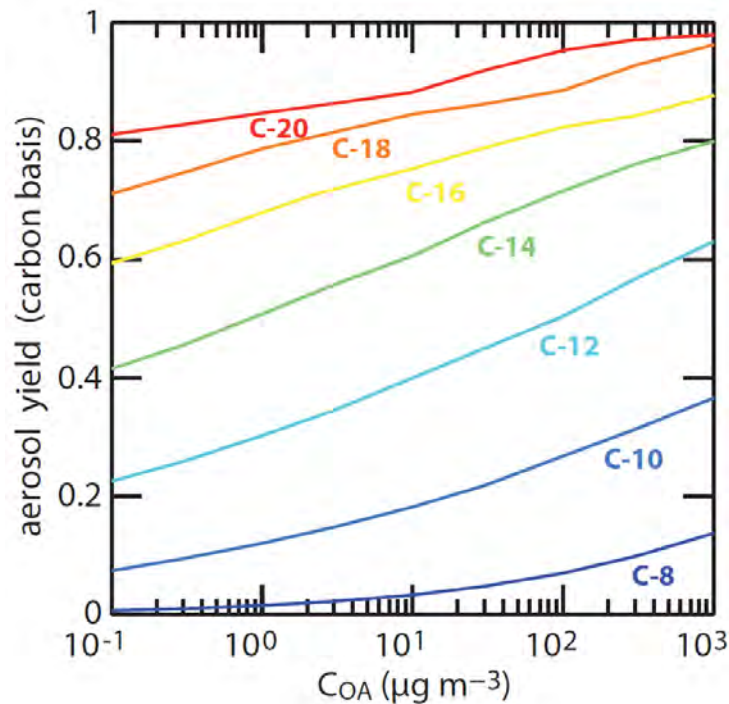


Figure 18. Rendements maximum en phase particulaire simulés pour les n-alcane dans différentes conditions initiales.

Travaux menés avec CHIMERE. L'objectif a été de développer pour CHIMERE un schéma hautement réduit permettant de représenter la formation d'AOS quantitativement et avec une temporalité définie quel que soit le régime de NO_x rencontré, à partir de l'oxydation multi générationnelle des SVOC et IVOC produite par le générateur du LISA. Les concentrations considérées pour ajuster les paramètres de ce schéma (cinétiques, coefficients stœchiométriques, volatilité, nombre d'espèces) étaient 0.1, 1 et 10 µg/m³. L'approche devait permettre de réduire les principaux biais connus dans les modèles 3D, à savoir la sous-estimation de la fraction secondaire de l'aérosol organique (manque de précurseurs réactifs) liée au moins partiellement à la surestimation des POA émis dans les modèles sous une forme non revolatilisable. En outre, plusieurs études ont rapporté un biais temporel dans la modélisation de la production d'AOS lié au manque d'échelonnage dans le temps du passage des IVOC en phase particulaire (Kroll et al. 2007, Presto et al, 2012). Cet aspect du schéma multi générationnel ne devait donc pas être perdu dans l'étape de réduction.

Nous avons tout d'abord cherché à définir une sélection d'IVOC modèles permettant de représenter la palette manquante des émissions et des volatilités gazeuses. Dans la littérature, Presto et al. (2009) utilisent le n-hexadécane (C₁₆) et le n-pentacosane (C₂₅) comme espèces modèles des IVOC et des SVOC respectivement. Nous avons souhaité un niveau plus grand de discrétisation et la couverture d'une volatilité plus large. En effectuant des calculs de partage gaz/particule en fonction de la masse en aérosol organique présente dans l'atmosphère, nous avons choisi le dodécane (C₁₂) l'hexadécane (C₁₆) l'icosane (C₂₀) le tétracosane (C₂₄) et l'octosane (C₂₈). Comme on le voit sur la Figure 19 que nous avons construite, dans la gamme de températures allant de 278K à 298K, et pour des concentrations en AO balayant une large gamme atmosphérique, les 5 précurseurs sélectionnés comme espèces modèles couvrent en effet tous les degrés de partitionnement entre phases et restant, pour ceux de volatilités extrêmes, toujours dans la même phase quelles que soient les conditions. En outre ils se partagent harmonieusement les classes de volatilité à l'émission définies dans l'approche VBS (Figure 20).

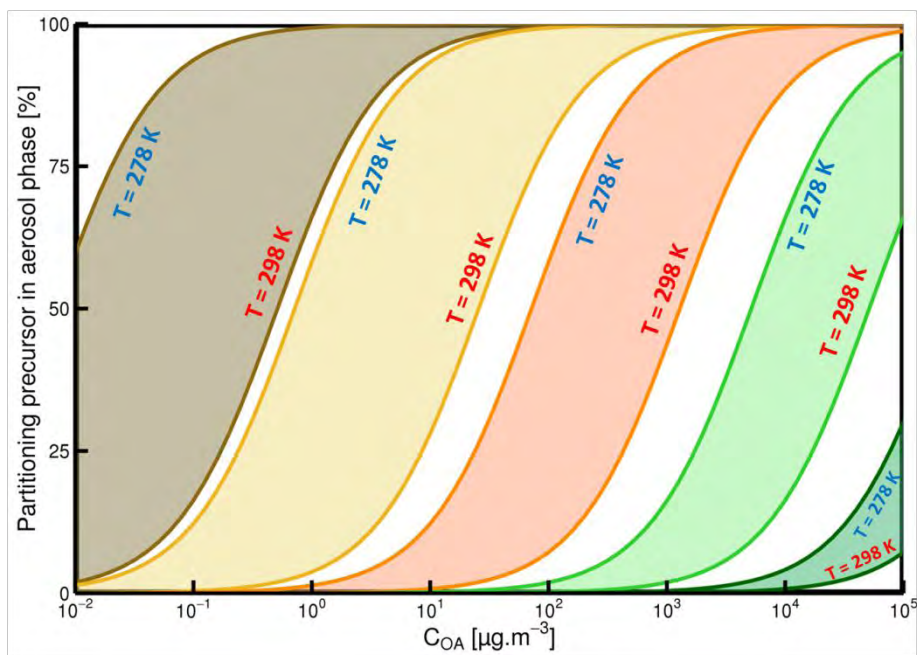


Figure 19. Distribution des composés dans chaque phase atmosphérique (en % du carbone total) en fonction de T et de la masse d'aérosol organique dans l'atmosphère, pour nos 5 espèces modèles.

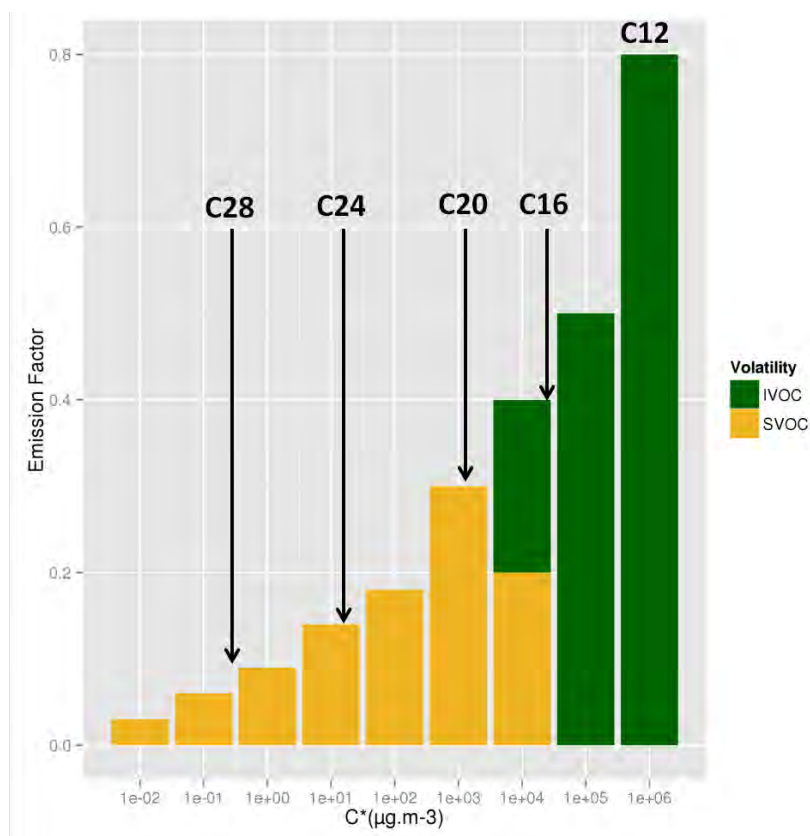


Figure 20. Distribution des émissions de composés organiques lourds en IVOC et des SVOC dans l'approche VBS (Robinson et al., 2007) et positionnement des 5 espèces modèles par rapport à cette distribution en classe de volatilité

Nous nous sommes ensuite attachés à définir une structure pour le schéma réduit. La paramétrisation simplifiée la plus classique pour représenter la production d'AOS est celle du modèle à 2 produits d'Odum et al. (1996) qui considère la dégradation cinétique d'un composé gazeux en deux composés de volatilités plus faibles (et différentes). Ce modèle se base sur des données de

chambres pour déterminer un rendement en aérosol à chaque expérience, ce rendement étant calculé de la manière suivante : $Y = \Delta M_o / \Delta ROG$, ΔM_o étant la quantité totale d'aérosol organique produit et ΔROG la quantité totale de précurseur ayant réagi. Le report de l'évolution du rendement en fonction de la masse d'aérosol organique permet d'accéder à l'équation de la courbe de Y définie comme suit

$$Y = M_0 \left[\frac{\alpha_1 K_{OM,1}}{1 + \alpha_1 K_{OM,1} M_0} + \frac{\alpha_2 K_{OM,2}}{1 + \alpha_2 K_{OM,2} M_0} \right] \quad (4)$$

où α_1 et α_2 sont les coefficients stœchiométriques des deux produits et K leur constante de partage. Cette approche a été développée pour reproduire les rendements en aérosol mesurés dans les expériences en chambre de simulation. Néanmoins, si elle permet effectivement de reproduire des rendements finaux pertinents, l'existence d'une unique étape d'oxydation induit une évolution temporelle potentiellement biaisée, ce qui serait inadapté à notre approche de transport continental des masses d'air sur un territoire.

Nous avons donc proposé une démarche adaptée à notre problématique, c'est-à-dire qui puisse reproduire la cinétique de vieillissement photochimique. Notre objectif était de reproduire non seulement les rendements finaux du modèle Gecko-A mais également tous les points intermédiaires d'évolution de la fraction particulaire. Cet objectif pouvait être atteint en construisant un schéma d'oxydation d'un COV avec une première étape formant n produits, mais qui serait suivie d'autres réactions retraçant la réactivité des produits formés, voire celle de leurs produits de réaction et ainsi de suite. La restitution d'une chimie gazeuse multi-générationnelle retarde alors le passage de la matière carbonée sous forme particulaire, ce qui est pertinent pour la simulation de données de terrain et de laboratoire.

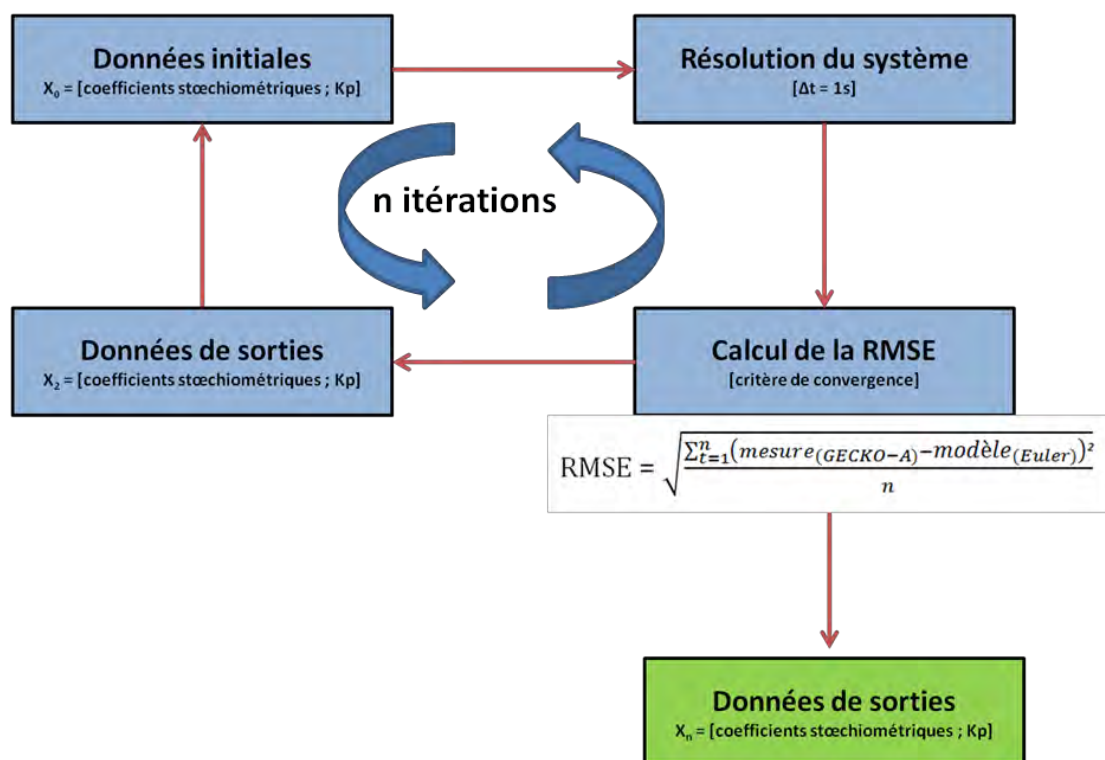


Figure 21. Schéma itératif pour la réduction du schéma réactif et de partitionnement

Nous avons mené des tests de restitution des données OD en prenant comme variables d'ajustement le nombre de produits initialement formés et le nombre de générations qu'il conviendrait de coder. La procédure de génération et d'évaluation des schémas réduits que nous avons conçue est décrite en Figure 21. Elle se base sur un principe de fonctionnement itératif. Les données d'ajustement sont les coefficients stœchiométriques de production des espèces partagées ainsi que leur constante de partage. Ceci est différent de la construction des modèles réduits de type VBS qui fixent *a priori* les classes de volatilité des produits et les concentrations saturantes associées. La cinétique de réaction de la première étape est celle de la réaction de l'espèce considérée avec OH, issue de la littérature pour le C₁₂ et de relations structure-réactivité pour les composés plus lourds. Par la suite, en l'absence de données, les cinétiques sont fixées à des valeurs similaires, ce qui est une approximation satisfaisante. La résolution du système est basée sur le modèle d'Euler et le calcul du biais (RMSE < 2) s'appuie sur la comparaison aux données GECKO-A, le critère de convergence étant le rendement, exprimé en pourcentage du nombre initial d'atomes de carbone qui se retrouve dans la phase particulaire. Ce programme d'optimisation fonctionne de manière itérative (maximum 1000 itérations, des tests ont montré que considérer 2000 itérations par exemple n'améliorait en rien l'optimisation) sur la résolution des équations différentielles correspondant aux cinétiques d'oxydation.

Cette étape a été initiée par des calculs en Fort NOx pour l'hexadécane. Pour cette espèce, nous avons recherché la taille optimale du système en nombre de produits de première génération et en nombre de générations, afin de pouvoir procéder par la suite de manière plus systématique pour l'ensemble de nos espèces modèles. Les résultats sont présentés sous la forme de courbes temporelles de pourcentage du carbone initial en phase particulaire de la Figure 22 à la Figure 24. En trait pointillés sont représentés nos calculs et en traits pleins les résultats de Gecko-A. En vert, bleu et rouge sont respectivement représentés les résultats obtenus pour 0.1, 1 et 10 µg/m³ d'aérosol organique atmosphérique. Ces résultats nous ont menés aux conclusions suivantes :

- Quel que soit le nombre de produits de première génération, la limitation du schéma à une génération de produits ne permet pas de reproduire les délais de production d'aérosol et la temporalité de formation de l'AOS est biaisée, en particulier sur des temps courts à proximité des sources d'émission. Le bénéfice de l'ajout d'une deuxième génération est donc toujours important. La RMSE cible est atteinte pour un nombre de générations variable, fonction de la complexité du comportement de l'espèce.
- Des schémas à 2 produits sont nécessaires et suffisants pour tous les produits dans tous les régimes chimiques afin de restituer les courbes obtenues en OD avec une précision objectivement acceptable, caractérisée par la valeur de la RMSE qui ne doit pas excéder 2
- L'exception à ces deux affirmations est l'octosane (C₂₈) qui, en raison de son rapide et massif passage en phase particulaire, est ajusté à l'aide d'une seule génération et d'un seul produit.

	Conditions Bas NOx		Conditions Fort Nox	
	Number of products	Number of generations	Number of products	Number of generations
n-dodecane	2	2	2	3
n-hexadecane	2	4	2	2
n-icosane	2	5	2	3
n-tétracosane	2	2	2	2
n-octosane	1	1	1	1

Tableau 2. Résumé des paramètres d'ajustement des courbes cinétiques de passage en phase aqueuse pour les différentes espèces

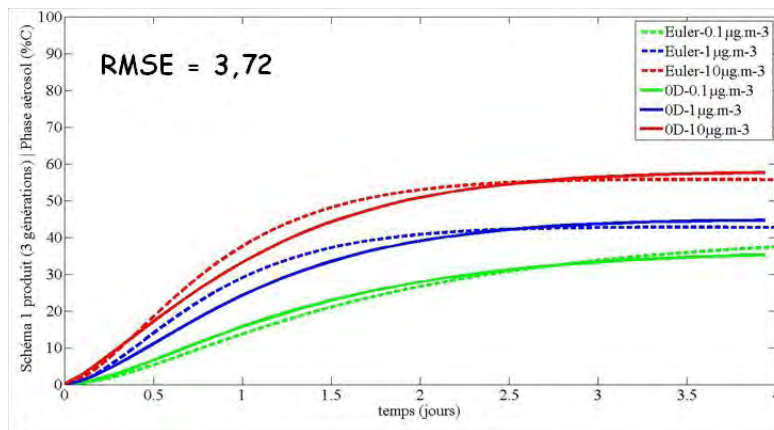
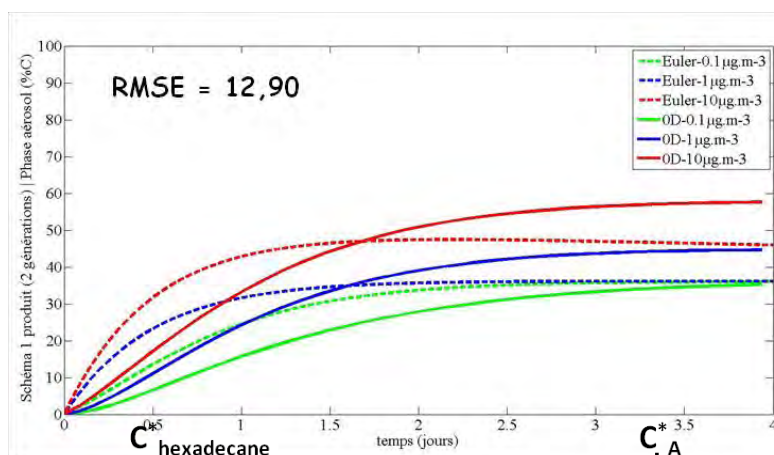
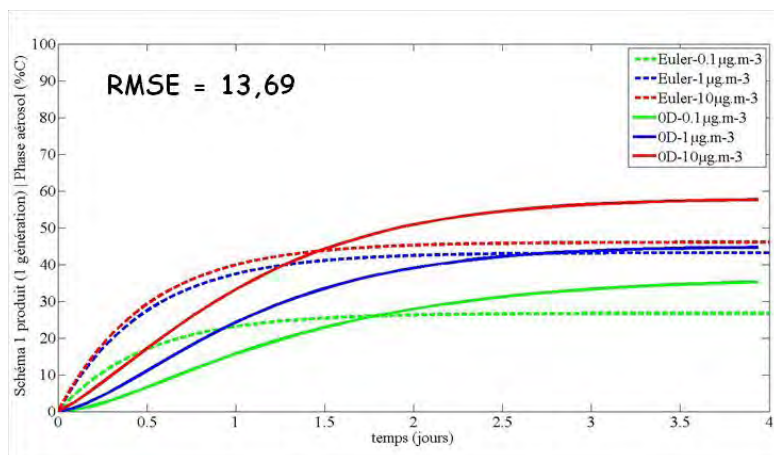


Figure 22. Evolution temporelle (en jours) du pourcentage de carbone dans la phase particulaire au cours de la dégradation de l'hexadécane, pour diverses situations de concentration en aérosol organique (vert $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bleu $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, rouge $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En traits pleins les courbes produites par Gecko-A, en traits pointillés l'ajustement fait par Euler pour un modèle à 1 produit avec 1 (en haut), 2 (au milieu) ou 3 (en bas) générations de produits. A droite de chaque graphique une illustration du schéma et de ses constantes cinétiques, un même nom de constante indiquant une même valeur. L'échelle de couleurs horizontale illustre la variabilité du positionnement en volatilité des produits formés par le mécanisme considéré.

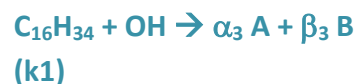
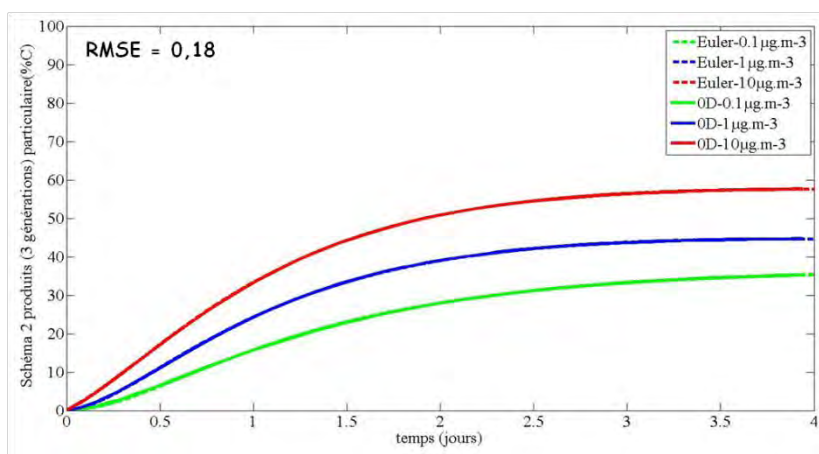
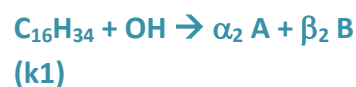
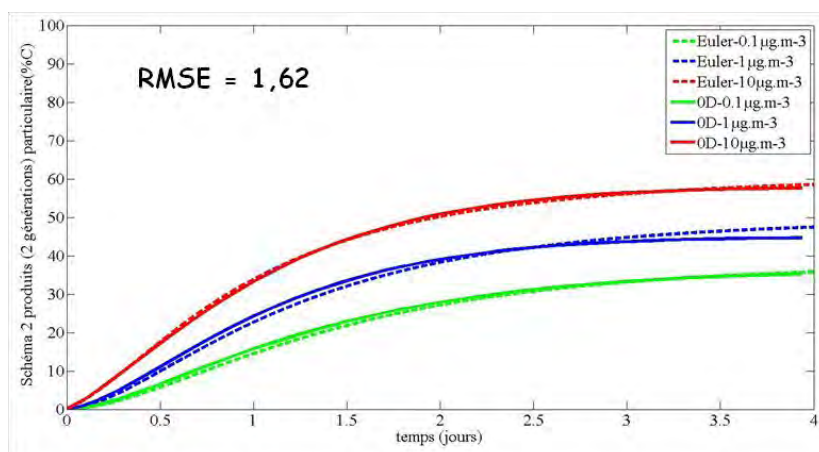
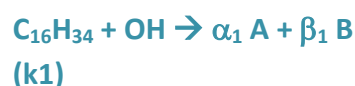
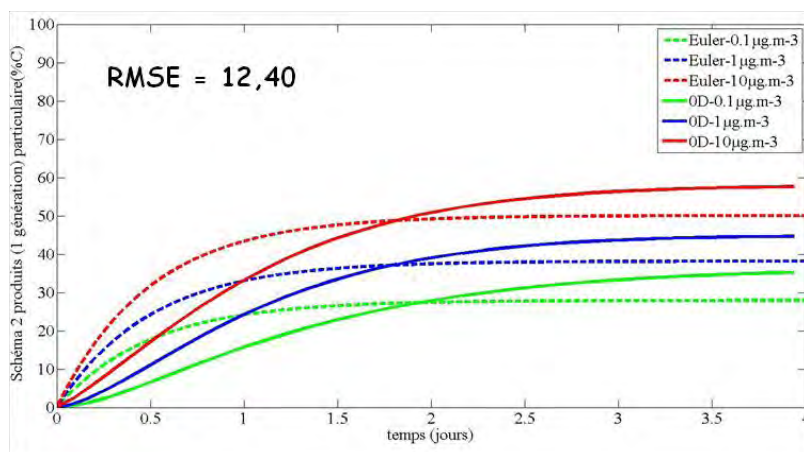


Figure 23. Evolution temporelle (en jours) du pourcentage de carbone dans la phase particulaire au cours de la dégradation de l'hexadécane, pour diverses situations de concentration en aérosol organique (vert 0.1 µg/m³, bleu 1 µg/m³, rouge 10 µg/m³). En traits pleins les courbes produites par Gecko-A, en traits pointillés l'ajustement fait par Euler pour un modèle à 2 produits avec 1 (en haut), 2 (au milieu) ou 3 (en bas) générations de produits. A droite de chaque graphique une illustration du schéma et de ses constantes cinétiques, un même nom de constante indiquant une même valeur.

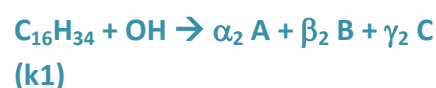
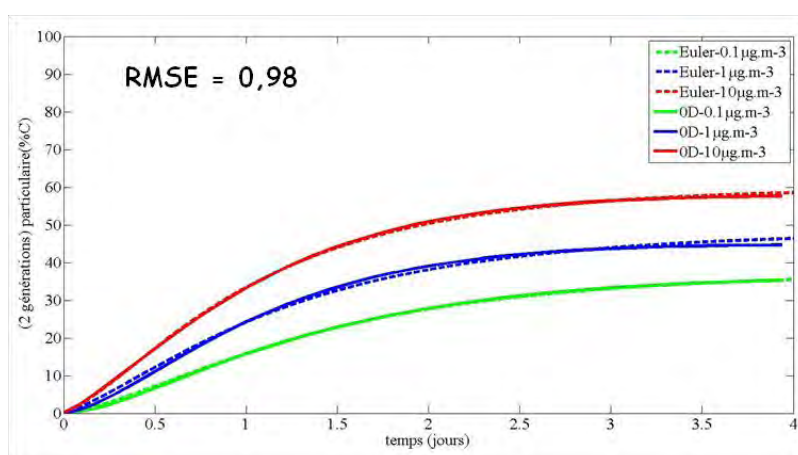
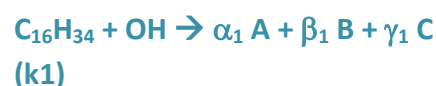
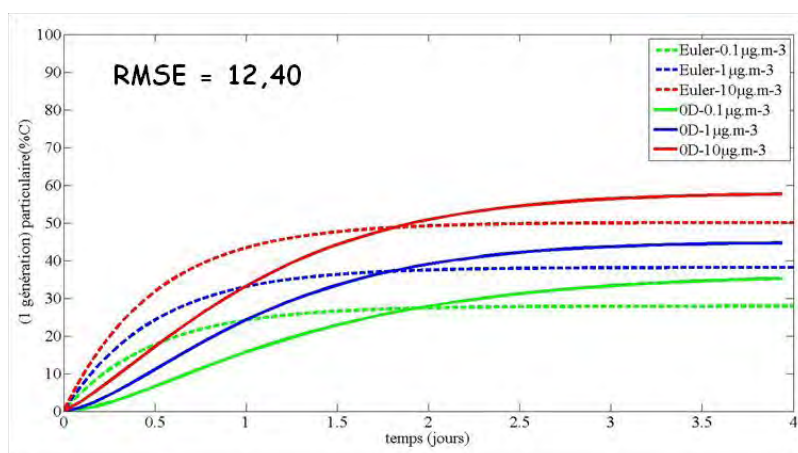


Figure 24. Evolution temporelle (en jours) du pourcentage de carbone dans la phase particulaire au cours de la dégradation de l'hexadécane, pour diverses situations de concentration en aérosol organique (vert 0.1 µg/m³, bleu 1 µg/m³, rouge 10 µg/m³). En traits pleins les courbes produites par Gecko-A, en traits pointillés l'ajustement fait par Euler pour un modèle à 3 produits avec 1 (en haut) ou 2 (en bas) générations de produits. A droite de chaque graphique une illustration du schéma et de ses constantes cinétiques, un même nom de constante indiquant une même valeur.

Suite à cet ajustement, les constantes de partitionnement ont été utilisées pour déterminer selon l'approche de Pankow (1994) la pression de vapeur saturante de chaque produit d'oxydation, un paramètre nécessaire dans CHIMERE pour restituer leur comportement. La température ne variant pas durant les expériences de modélisation OD, la relation de Clausius-Clapeyron a été utilisée pour représenter l'évolution de la pression de vapeur saturante avec la température. Enfin les enthalpies de vaporisation ont aussi été déterminées à partir de la concentration saturante de nos espèces.

Cette procédure a été menée dans un deuxième temps sur des courbes issues de calcul Gecko-A en conditions de bas NOx. Des graphiques permettant de valider l'accord entre schémas réduits (nP/nG) et schéma explicite à 6 générations sont présentés pour illustration en Figure 25. Ils montrent que cette approche permet de garantir pour chaque composé une restitution fidèle de la cinétique de production d'aérosol et une excellente restitution quantitative de la fraction de carbone condensé à tout moment du vieillissement de la masse d'air et jusqu'au palier final, en reproduisant l'influence de la concentration en aérosol et en NOx dans l'atmosphère.

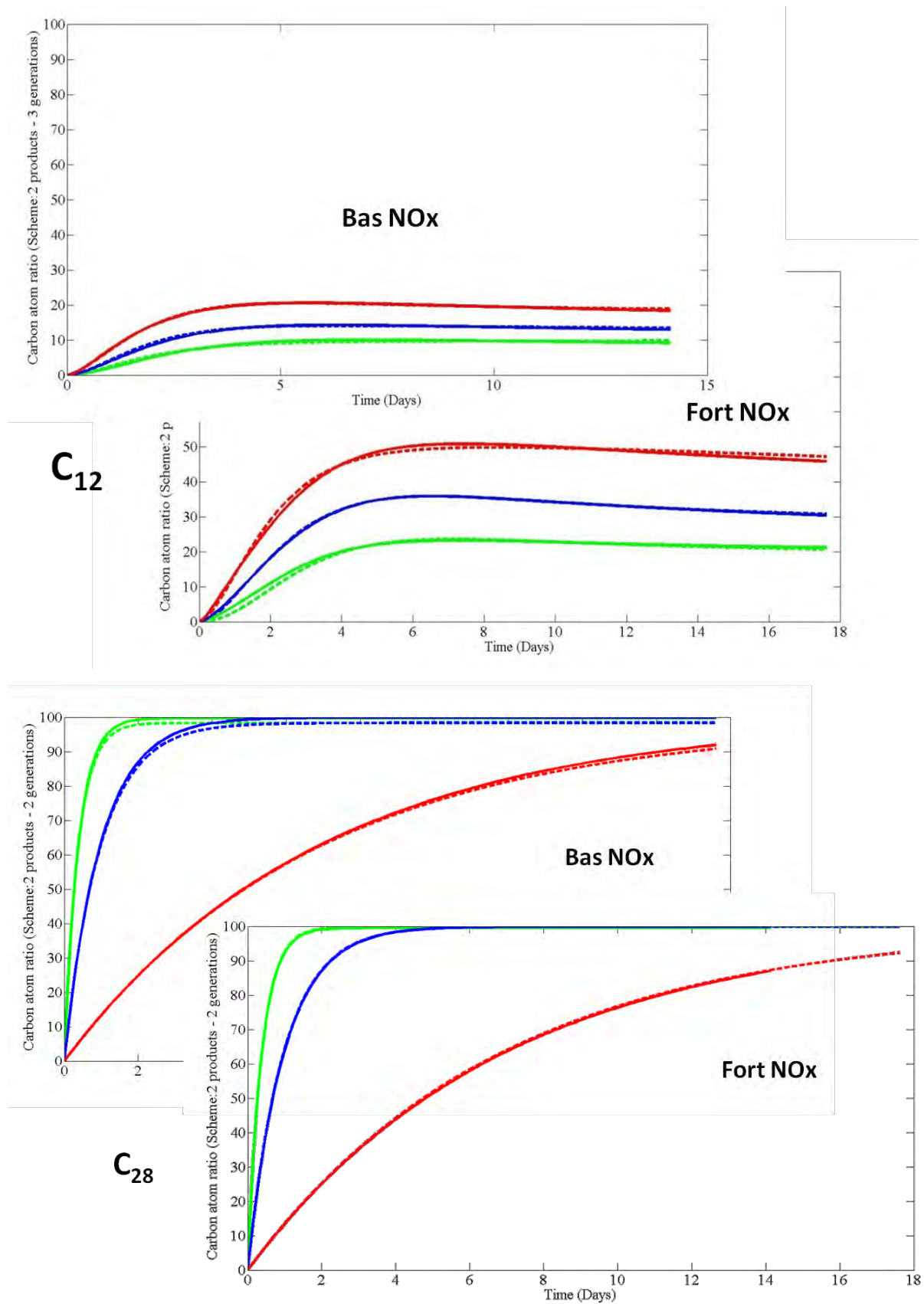


Figure 25. Evolution temporelle (en jours) du pourcentage de carbone dans la phase particulaire au cours de la dégradation de deux espèces modèles, en configuration de bas et de fort NO_x , pour diverses situations de concentration en aérosol organique (vert $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bleu $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, rouge $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En traits pleins les courbes produites par Gecko-A, en traits pointillés l'ajustement fait par Euler pour un modèle à 2 produits avec 2 générations de produits.

Par la suite, afin de porter ce schéma de manière opérationnelle dans CHIMERE et d'en tester l'influence sur les champs d'aérosol organique, il a été nécessaire de modifier l'inventaire d'émissions pour prendre en compte les sources d'IVOC et SVOC. Pour cela nous nous sommes basés sur la littérature et l'expérience acquise sur les schémas de type VBS au LISA. Nous avons repris les propositions de Robinson et al. (2007) d'ajout de composés de volatilité moyenne et intermédiaire aux émissions anthropiques des différents secteurs d'activité. Nous avons ensuite réalisé la correspondance entre les classes de volatilité et nos espèces modèles, afin d'évaluer les quantités de chaque composé que nous devons émettre (Figure 26). Enfin nous avons ajouté ces données aux émissions de CHIMERE.

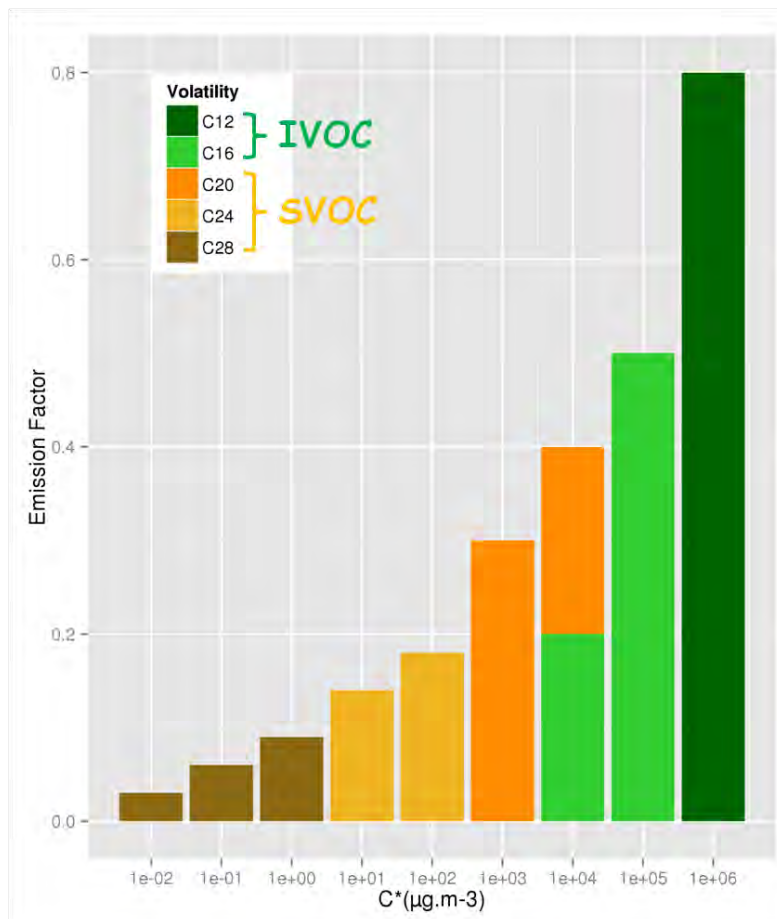


Figure 26. Représentation de la distribution des émissions de nos 5 espèces modèles sur les classes de volatilité de Robinson et al. (2007).

En dernier lieu, afin de bénéficier de la distinction entre régimes chimiques nous avons implémenté dans CHIMERE un indicateur de régime chimique permettant de diriger les calculs vers l'une ou l'autre des configurations. Dans la littérature, il existe de nombreux indicateurs qui se basent sur des critères différents d'appréciation de la limite entre chimie de propagation et de recombinaison radicalaire. Ces indicateurs sont le plus souvent développés pour une évaluation des régimes chimiques sur le terrain, et selon l'indicateur choisi le diagnostic sur le régime chimique peut fortement différer. En outre, à la frontière des régimes chimiques l'emprunt des deux voies d'évolution radicalaire est significatif et nous devons prendre en compte cette compétition réactionnelle dans la production d'AOS. C'est pourquoi nous avons utilisé le rapport de branchement instantané entre réaction radical + NO et réaction radical + radical, approche déjà utilisée dans

d'autres modèles 3D tels que CMAQ ou PMCAMx notamment. A chaque pas de temps et en toute maille du modèle, nous calculons donc le rapport

$$\alpha = v(\text{NO}) / [v(\text{NO})+v(\text{HO}_2)] \quad (3)$$

où $v(\text{NO})$ représente la vitesse de réaction des radicaux RO_2 avec NO et $v(\text{HO}_2)$ la vitesse de réaction des radicaux RO_2 avec HO_2 . L'indicateur 100α représente donc le pourcentage d'emprunt d'une chimie Fort NO_x , la chimie Bas NO_x étant alors effective à $100(1-\alpha)$. La Figure 27 représente la valeur moyenne de ce rapport sur l'ensemble de la période simulée. Cette carte traduit logiquement le positionnement des sources de combustion. Toutefois, même si la valeur moyenne est très élevée,

- La valeur moyenne peut cacher l'existence d'un mode avec des valeurs d' α plus basses, qui peut être ponctuel ou récurrent. Il conviendra donc de regarder cet indicateur sur des périodes particulières.
- Nous voyons un gradient vers des valeurs plus faibles du Nord au Sud de l'Europe, qui préjuge de l'importance du choix offert par notre paramétrisation à cette échelle.

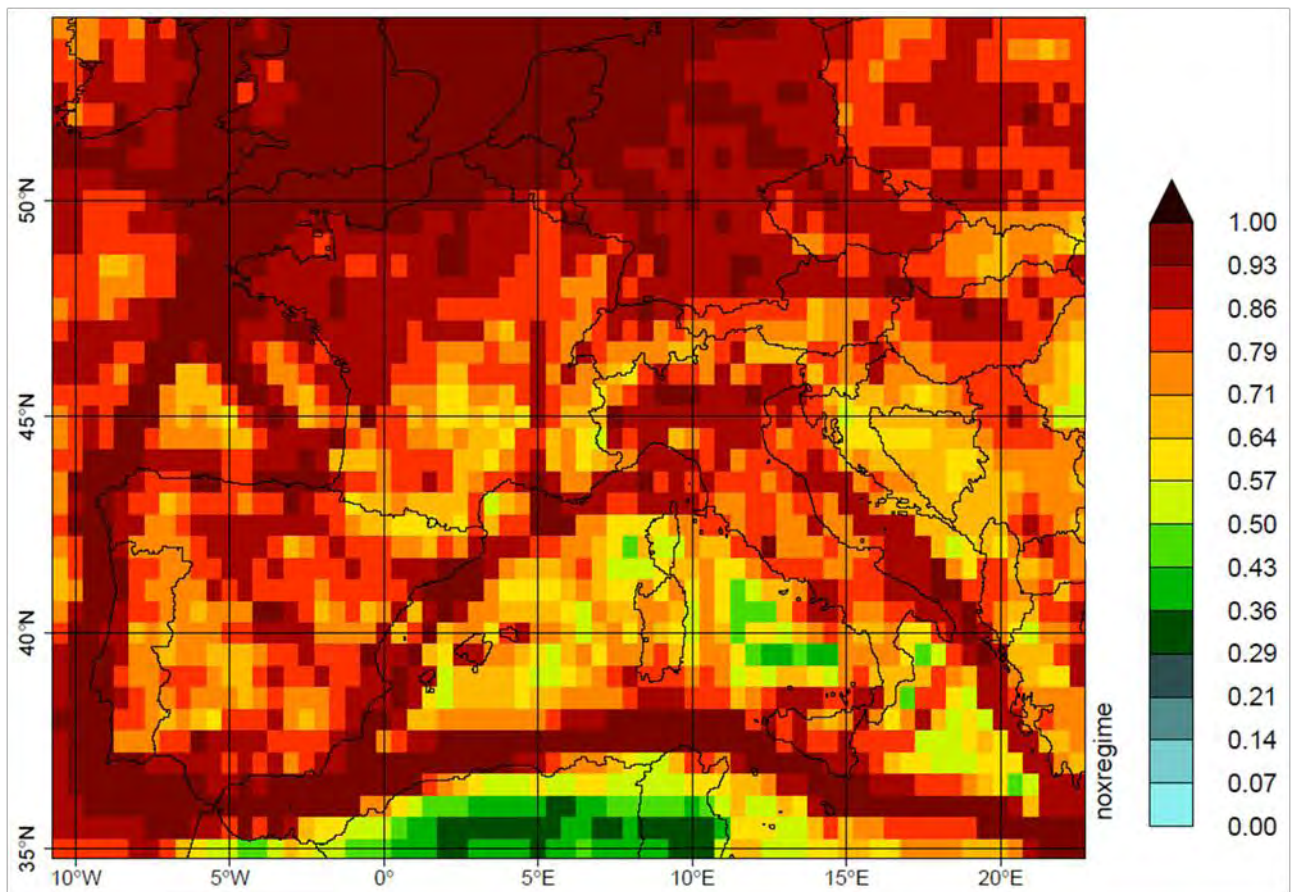


Figure 27. Indicateur de régime chimique utilisé pour notre paramétrisation, valeur moyenne simulée par CHIMERE sur la période estivale.

C. Résultats. Des simulations sur l'année 2009 ont été lancées afin d'évaluer l'impact de ce schéma sur plusieurs saisons. Elles ont été mises en œuvre à l'échelle continentale, forcées par des champs météorologiques obtenus via des calculs du modèle WRF (<http://www.wrf-model.org>) et alimentées par des émissions à haute résolution produites par le TNO dans le cadre du projet européen MEGAPOLI (<http://megapoli.dmi.dk/>). Ces émissions présentent l'intérêt d'intégrer sur 4 mégapoles ou zones urbaines européennes (Paris, Londres, Milan, région Rhin-Ruhr) les inventaires d'émissions des agences de qualité de l'air. Nous présentons ici les résultats obtenus sur des journées particulières et en moyenne sur la période d'été.

La Figure 28 représente la quantité de matière organique primaire simulée par CHIMERE dans le cas classique (« POA inerte », en haut) et dans la version « POA semi volatile » (en bas) en moyenne sur 2.5 mois de simulation. Dans la version standard, les espèces décrivant l'aérosol organique sont le carbone organique (OCAR) primaire et l'aérosol organique secondaire (ici nommé SOA). Dans la version modifiée, l'aérosol organique primaire (POATOT) est la somme des fractions particulières des espèces IVOC et SVOC émises (qui remplacent le POA fin) et du POA classique dans la fraction 2.5 μm -10 μm , tandis que l'aérosol organique secondaire est la somme des espèces issues des voies classiques d'évolution de l'aérosol (production via les hydrocarbures du schéma classique notamment) qui porte le nom de SOA et de la fraction particulaire des produits d'oxydation des IVOC et des SVOC à tout moment du vieillissement de la masse d'air. Il est appelé SOATOT.

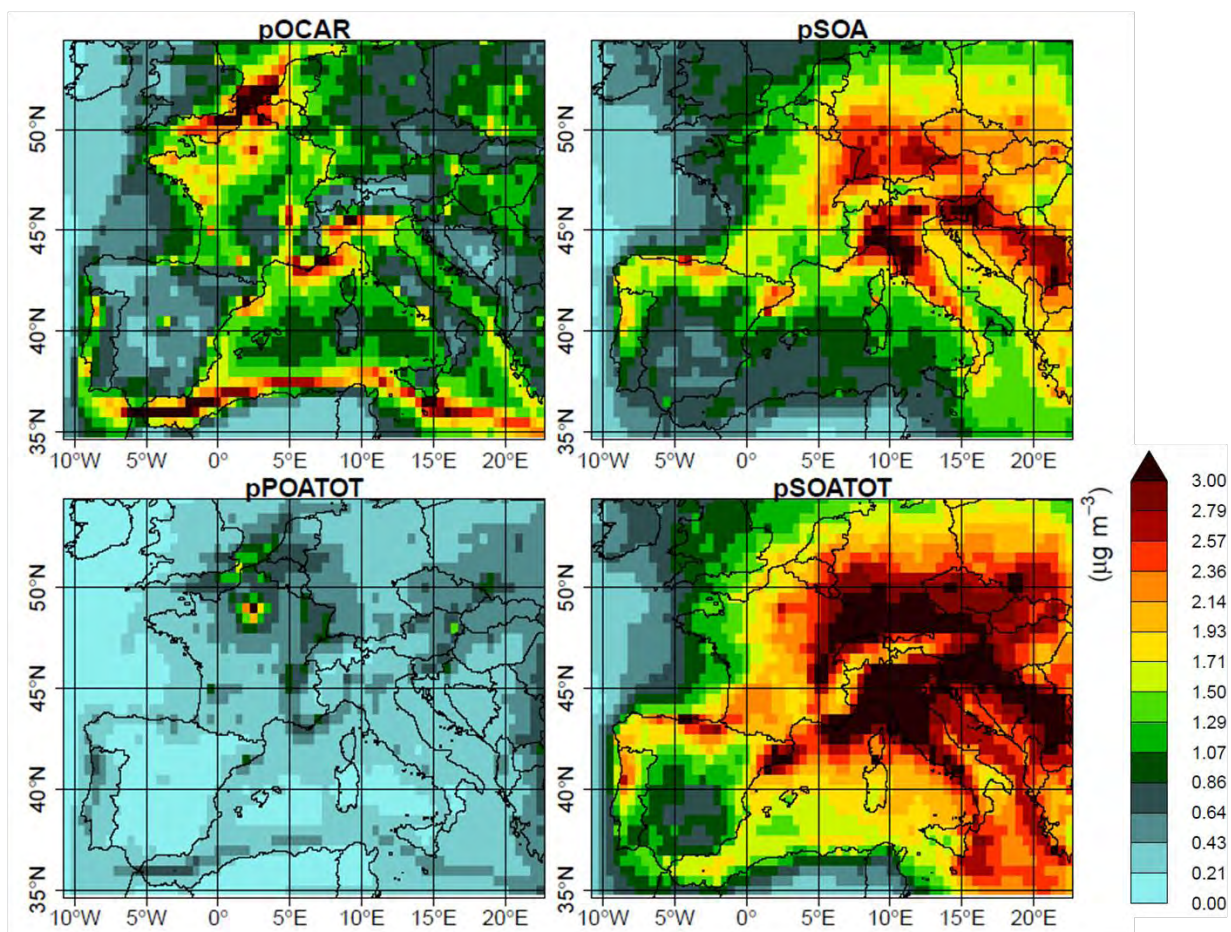


Figure 28. Champs de concentration d'aérosol organique primaire (OCAR et POATOT) et champs de concentration d'aérosol organique secondaire (SOA et SOATOT) simulés en moyenne par CHIMERE sur la période estivale dans la configuration standard (en haut) et la configuration modifiée prenant en compte le caractère de volatilité des POA (en bas).

Nos résultats vont dans le sens d'une diminution de la quantité d'aérosol organique primaire sur le domaine (schémas de gauche), en particulier près des sources de combustion les plus intenses (combustibles fossiles utilisés en grande quantité en Mer du Nord et sur les grandes villes telles que Paris). Les sources les mieux localisées (rails des bateaux en Méditerranée) n'affectent que peu le bilan local de la matière organique primaire. En revanche, la production d'AOS est décalée dans le temps (et donc dans l'espace) pour atteindre des valeurs beaucoup plus fortes dans les grands panaches européens (Europe centrale) et dans les probables recirculations des régions montagneuses ou côtières (Vallée du Pô en premier lieu) au lieu des quelques fronts de production plus localisés dans la version standard. Les panaches d'AOS sont en moyenne intenses et étalés sur le continent, comme on peut le voir sur la Méditerranée qui présente un niveau de fond élevé et homogène sur tout son bassin occidental.

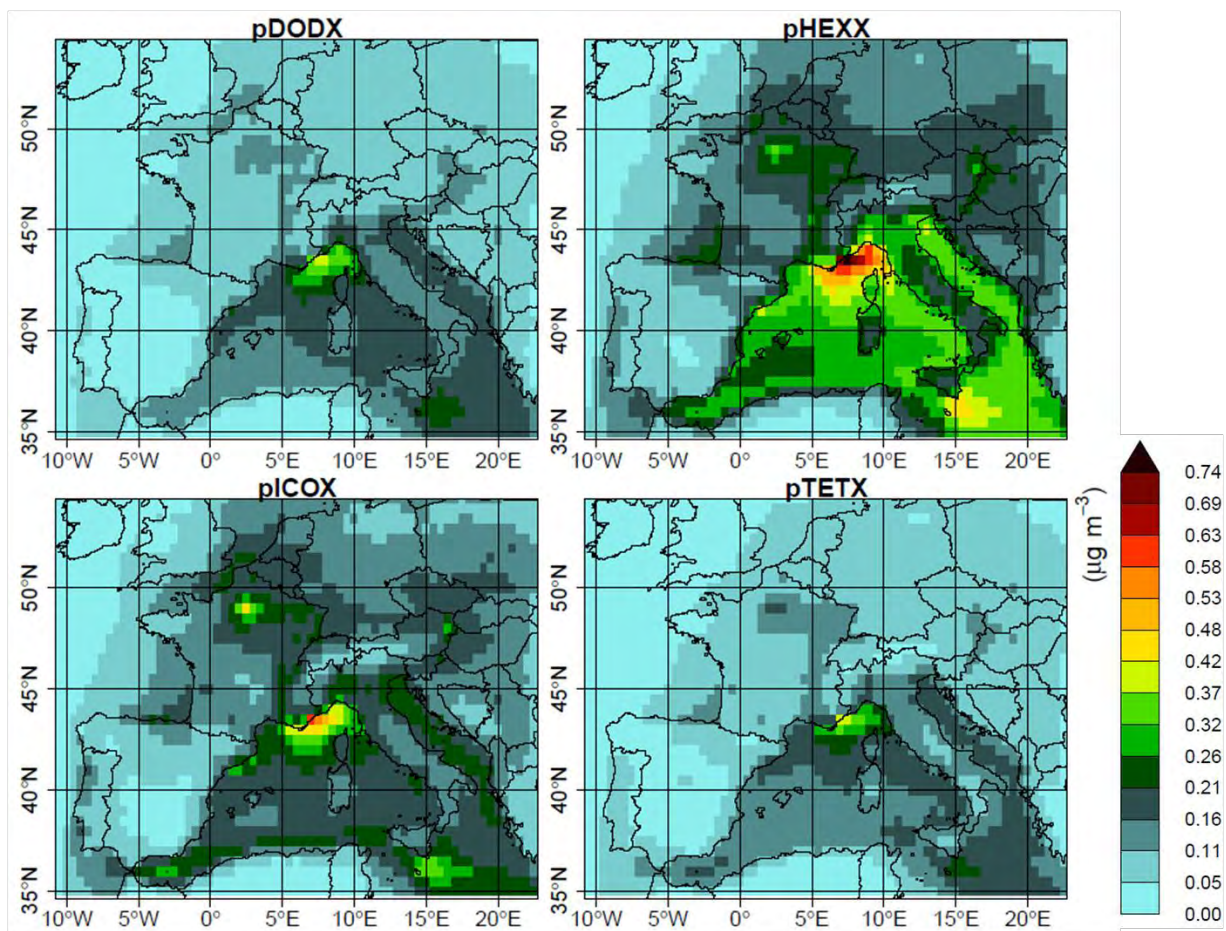


Figure 29. Champs de concentration moyens d'AOS produit dans CHIMERE par le dodécane, l'hexadécane, l'icosane et le tétradécane sur l'été 2009.

La Figure 29 représente pour illustration la quantité de matière particulaire secondaire issue de 4 des 5 espèces modèles en moyenne sur la même période au niveau 1 du modèle. Elle montre que la quantité d'AOS produite est doublement conditionnée par la volatilité du produit : un composé très peu volatil atteindra moins fréquemment sa pression de vapeur saturante et subira donc un effet de dilution, quand un composé très peu volatil se retrouvera majoritairement dans la matière organique primaire. Entre ces deux extrêmes, nous voyons que l'effet de la volatilité mais aussi celui de la localisation des sources induisent un transport plus ou moins rapide sur le continent européen, et une structure particulière des champs de concentration des particules. L'impact total de ces espèces

sur la composition de l'atmosphère, simulé par CHIMERE, est significatif. En particulier si l'on considère qu'il s'agit d'une valeur estivale moyenne et non de pointe. Les concentrations particulièrement fortes sur les zones marines peuvent surprendre mais elles sont très probablement reliées à la faible dilution verticale qui s'exerce sur ces zones dans les modèles. On voit tout particulièrement l'effet de transport et de recirculation des zones côtières (de Marseille à Gênes, avec l'effet aggravant de la vallée du Pô).

La production d'AOS à partir des espèces modèles dans chaque régime chimique a été tracée maille par maille dans le modèle. Les résultats sont présentés en Figure 30 pour la journée du 1^{er} juillet. Ils montrent que la contribution du régime Fort NO_x (carte de gauche) est nettement prédominante près des sources de combustion intense telles qu'on les a observées précédemment sur la carte des régimes chimiques et notamment dans les zones de trafic maritime. Toutefois, le régime Bas NO_x est à l'origine de 50 à 70% de la matière particulaire (carte de droite) produite sur une large partie du continent.

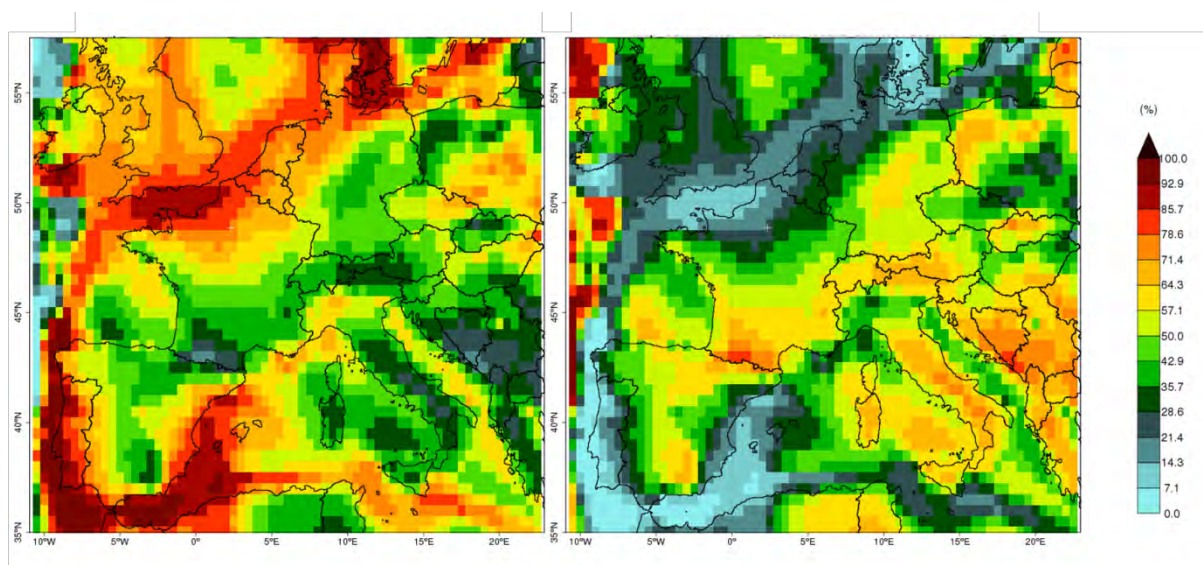


Figure 30. Part de chaque régime chimique dans la production de matière particulaire organique secondaire le 1^{er} juillet, issu d'un suivi dans CHIMERE de la production d'AOS.

Pour aller plus loin dans cette analyse, un travail statistique par saison et sur l'ensemble de l'année doit être mené pour caractériser les flux de production de POA et d'AOS issus des SVOC et des IVOC. Il doit aussi permettre de caractériser l'amplitude et la variabilité de l'apport de cette paramétrisation, par rapport à la configuration standard du modèle. La comparaison aux données de mesure sera menée mais sur ce point cela reste un indicateur contestable car la nature et les contours des catégories d'aérosol organique définis par les appareils de mesure diffèrent de ceux définis par le modèle. En outre le type de zone concerné par ces mesures est souvent de l'urbain – régional, ce qui n'est pas la cible de notre étude. Toutefois, nous travaillons à une comparaison avec les données de la campagne MEGAPOLI afin d'obtenir des points de calage du modèle à proximité des sources.

2. REPRESENTATION DU TRANSFERT DE L'AZOTE ET DU CARBONE REACTIF

Les espèces organiques primaires de plus de 3 atomes de carbone sont typiquement consommées sur une échelle de temps de l'ordre de quelques heures à quelques jours. Néanmoins, leur oxydation complète en CO₂ (ou partielle en CO) requiert une échelle de temps notablement plus longue, de l'ordre de quelques jours à quelques semaines. La matière organique secondaire peut ainsi être transportée sur de longues distances. Les observations dans la troposphère globale indiquent notamment la présence d'un grand nombre de composés organiques oxygénés (COVO) à des niveaux de concentration significatifs (Singh et al. 2001, Wisthaler et al. 2002, Lewis et al. 2005) issus de l'oxydation des hydrocarbures non méthaniques. Dans la phase gazeuse, les COV secondaires se distinguent notablement de la composante primaire par leur fort degré de fonctionnalisation, ce qui leur confère une forte réactivité vis à vis du radical OH et la capacité de se photolyser rapidement un rôle potentiel comme vecteur de NOx (via la formation de fonctions nitrates)

Ainsi, l'oxydation des hydrocarbures contribue au piégeage temporaire d'espèces réactives (NOx et radicaux) sous la forme d'espèces réservoirs à proximité des sources puis à leur redistribution sur de grandes échelles géographiques par convection ou advection. Par ailleurs, la succession des étapes d'oxydation génère progressivement des espèces multifonctionnelles peu volatiles, susceptibles de contribuer à la formation d'AOS à distance des zones d'émission des hydrocarbures parents (e.g. Camredon et al. 2007, Goldstein et al. 2007). L'objectif est ici d'évaluer des schémas chimiques et si nécessaire développer un nouveau schéma permettant d'évaluer le rôle de l'oxydation gazeuse des COV à l'échelle continentale sur, d'une part, la redistribution des NOx et des oxydants radicalaires et, d'autre part, sur la production de précurseurs organiques d'aérosols.

2.1. LE SCHEMA CHIMIQUE GAZEUX ET LA REPRESENTATION DES COV

A. Contexte scientifique. Les observations montrent que la réactivité des COVO avec OH dans la troposphère globale excède largement celle des NMHC (Singh et al. 2004, Lewis et al. 2005). Or les modèles chimiques actuels traitent l'oxydation des COV de façon très simplifiée, afin de diminuer autant que possible la dimension des schémas chimiques. L'ensemble de la chimie des COV secondaires est rassemblé sous la chimie de quelques espèces particulières utilisées en remplacement de toute une famille de composés (Carter, 2000, Stockwell et al. 1997, Griffin et al. 2002). Ceci conduit naturellement à une perte d'information majeure sur la nature exacte des COV réellement présents dans le milieu réactionnel au-delà de la première étape d'oxydation. Les modèles chimiques actuels pourraient ainsi se révéler particulièrement inadaptés pour explorer la persistance de cette réactivité organique et sa contribution au bilan des oxydants atmosphériques aux échelles continentales.

B. Travaux mis en œuvre. Le développement d'un schéma chimique réduit adapté à une situation atmosphérique est un travail complexe et qui demande à la fois l'élaboration des besoins précis en espèces cibles et une mise en place importante de moyens. Afin de préparer le terrain pour l'élaboration d'un tel schéma, mais également pour pouvoir amorcer les travaux sur le schéma chimique gazeux dès le début du projet, nous avons travaillé sur un schéma détaillé existant afin d'estimer ses apports et ses manques par rapport à nos besoins de restitution des champs de concentrations d'espèces oxydées. Ceci a été réalisé via l'implémentation du mécanisme SAPRC dans

CHIMERE. Le schéma chimique SAPRC07-A, qui constituait l'état de l'art des mécanismes chimiques gazeux régionaux au moment de la mise en œuvre de ce volet, a été retenu pour 2 raisons :

- Son nombre important d'espèces organiques par rapport au schéma MELCHIOR présent par défaut dans CHIMERE : 11 espèces réduites explicites ou modèles pour SAPRC07-A (éthane, éthène, alcanes de 1 à 5, aromatiques de 1 à 2 et oléfines de 1 à 2) contre 5 pour MELCHIOR (éthane, éthène, n-butane, propène, o-xylène). Ceci doit permettre d'évaluer l'impact d'une spéciation plus détaillée des COV émis et transportés dans le modèle (et de leurs dérivés radicalaires ou organiques stables), et donc d'une meilleure représentation de la réactivité instantanée des panaches.
- Son lien potentiel avec l'AOS : La raison principale de la mise à jour du mécanisme SAPRC était de le rendre plus adapté à la formation des AOS. Pour cela, le mécanisme d'oxydation des espèces aromatiques a également été reformulé, plusieurs espèces appartenant à la famille des COV ont été ajoutées, et leurs réactions d'oxydation faisant intervenir les radicaux peroxy ont été repensées pour être plus appropriées à la modélisation en phase gazeuse des précurseurs d'aérosols organiques secondaires. Ceci augure également d'une meilleure représentation de la réactivité totale du panache et d'une formation spatio-temporelle plus cohérente des AOS dans le panache, en lien avec notre développement du module d'AOS.

Le travail d'implémentation a demandé de faire des aménagements dans le modèle CHIMERE (reconnecter les émissions, les conditions aux limites) de prendre en main le modèle TUV de calcul de flux de photolyse (<http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>) pour générer une table de données cohérente avec le schéma chimique, puis d'effectuer une validation complète de l'implémentation par rapport au schéma par défaut, sur des situations de référence. Une fois ces étapes réalisées, notre travail a consisté 1) à évaluer les performances du modèle avec les deux schémas chimiques 2) à comparer leur représentation de la réactivité résiduelle du carbone des panaches, à une résolution donnée sur une large zone du continent européen et 3) observer leur représentation de l'azote réactif stocké dans les espèces secondaires oxydées. Le travail a été mené sur l'export de deux grandes zones urbanisées européennes. Les résultats sont illustrés par les XXX.

Production d'ozone et stockage de l'azote. Afin de procéder à l'analyse comparée de la composition de panaches simulés avec MECHIOR et SAPRC07A, nous nous sommes focalisés sur le Nord-Ouest de l'Europe (couverture de 3 grandes zones urbaines qui exportent des polluants organiques et azotés) à la plus fine échelle possible, avec des émissions de résolution horizontale $0,125^\circ \times 0,625^\circ$. La période retenue est le mois de juin 2005, une période propice à la formation de photo-oxydants. Les simulations ont été réalisées avec un forçage de plus grande échelle également réalisé avec les schémas chimiques SAPRC et MELCHIOR2. Une journée où le modèle représentait de façon satisfaisante les concentrations d'ozone mesurées a été sélectionnée. Une méthode pour identifier un panache issu d'une zone d'émissions a été développée, afin d'observer des concentrations élevées de polluants secondaires. Sur les concentrations d'ozone, en moyenne sur le continent, des différences de faible amplitude sont observées mais elles indiquent presque systématiquement une production d'ozone plus faible avec SAPRC07 (Figure 31). Des différences dans les valeurs des constantes de photolyse associées au schéma peuvent expliquer ce phénomène mais il doit s'analyser plus finement afin de déceler un éventuel rôle de la chimie sur la production d'ozone. Sur la Figure 32 qui présente une coupe de panache, nous avons pu voir que la position du panache était

la même pour les deux schémas (car elle est déterminée par une même dynamique atmosphérique, qui gouverne le déplacement des émissions de Paris dans le maillage). Néanmoins, au sein du panache, les concentrations d'ozone atteignent un maximum de 107 ppbv et 99 ppbv respectivement pour MELCHIOR2 et SAPRC. Avec le schéma SAPRC, le modèle CHIMERE simule un panache moins étendu, qui - au-delà du maximum - présente également une concentration de fond plus basse (82 ppbv d'ozone autour de 0,3°E, contre 88 ppbv avec MELCHIOR2). Mais la coupe longitudinale des concentrations d'ozone dans le panache reste similaire pour les deux schémas. Sa composition en HOx est intéressante pour nos questionnements, car la littérature indique que l'incertitude liée aux schémas chimiques réside en grande partie sur cette famille d'espèces. C'est aussi le cas des bilans d'azote, qui est d'intérêt puisque ce paramètre gère la production de fond d'ozone à moyenne distance des sources, et enfin des COV primaires et secondaires.

Pour les deux schémas, il existe une forte sensibilité de la production des HOx au schéma (non présenté ici) qui est étroitement lié à la quantité d'ozone produit au sein du panache (et donc à la photolyse). Cependant, le profil spatial et temporel de ces espèces reste en bon accord entre les deux schémas.

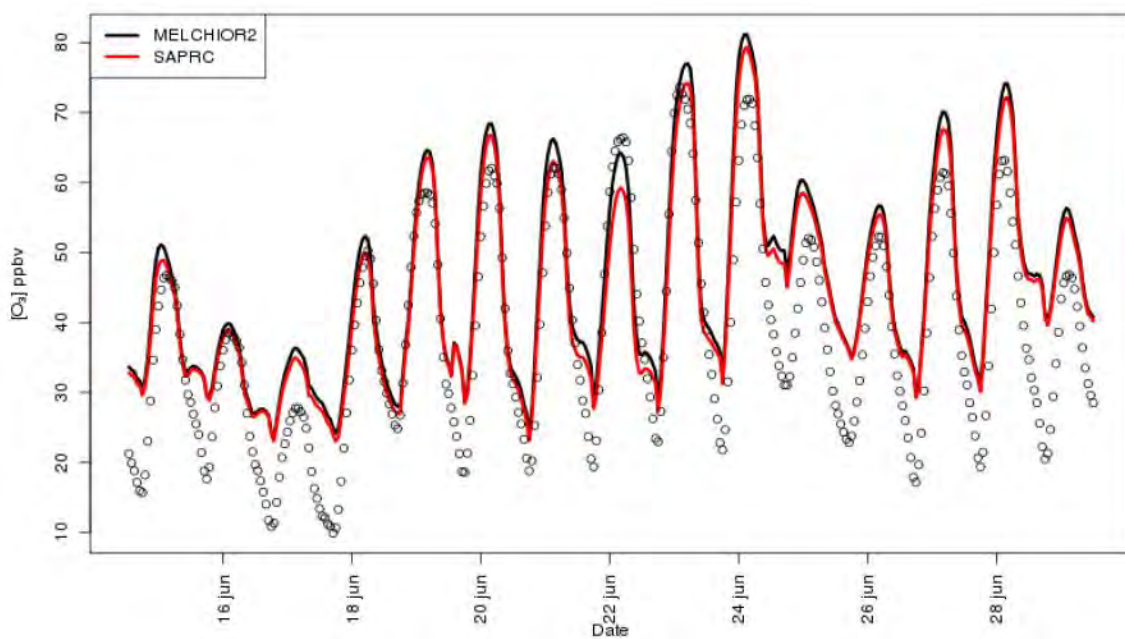


Figure 31. Moyennes horaires des concentrations d'ozone mesurées sur les stations de la base de données AirBase appartenant au domaine (Urbaines, Périurbaines et Rurale) pour la période d'étude : les ronds représentent les données moyennes mesurées (469 stations), la courbe noire représente les concentrations simulées par le modèle CHIMERE avec le schéma MELCHIOR2 et la courbe rouge celles simulées avec le schéma SAPRC.

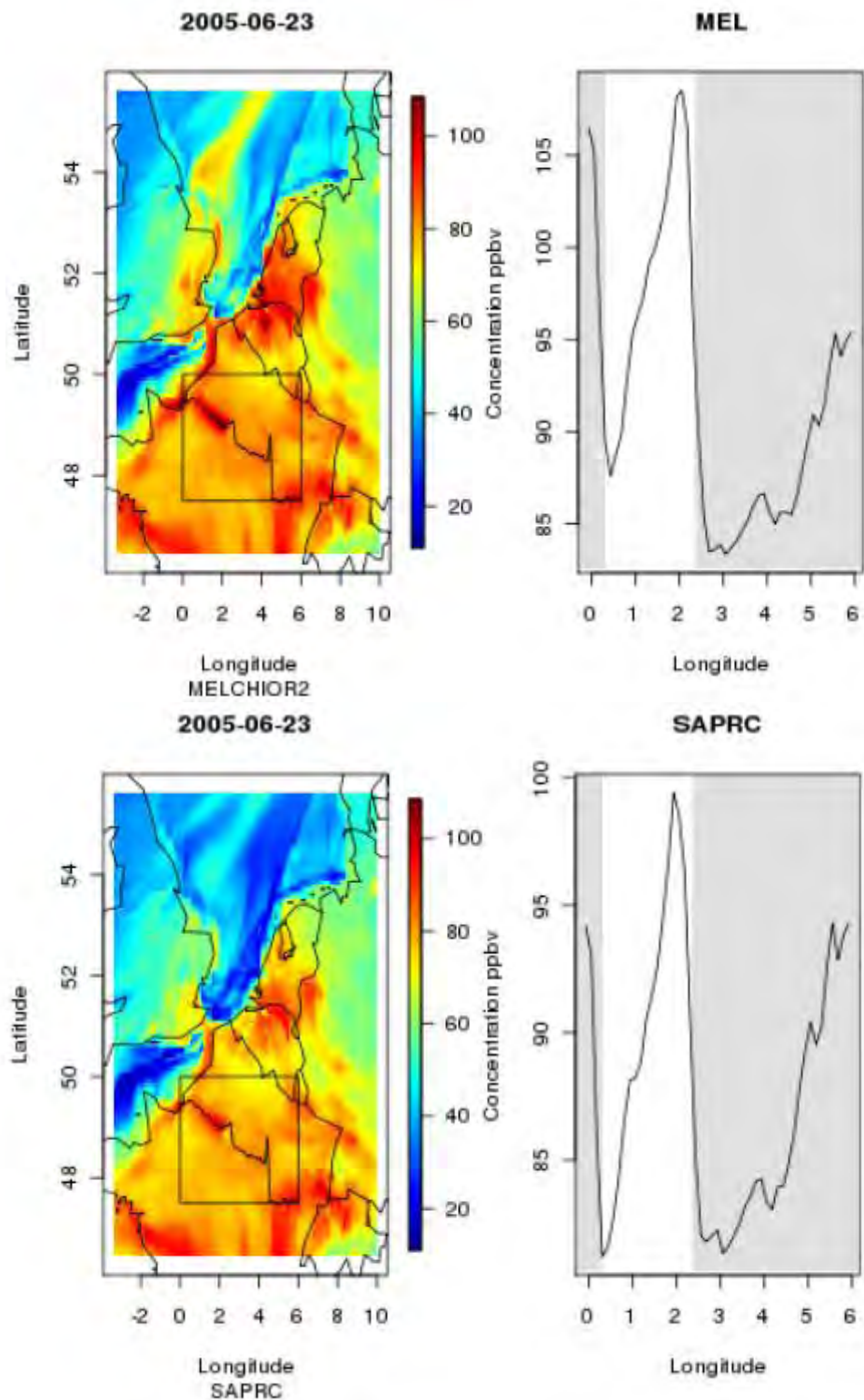


Figure 32. Modélisation réalisée par CHIMERE avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). A gauche : Concentrations d'ozone simulées à 15h le 23 juin 2005. À droite : coupe longitudinale des concentrations d'ozone au sein du panache issu de Paris. Le panache est observé dans la zone en blanc, le reste est grisé. Le vent pousse le panache de droite à gauche de la figure.

Pour ce qui est de l'azote, nos études font ressortir les points suivants. Les concentrations de NO_2 sont représentées de façon très comparable par les deux schémas chimiques. Sous le vent de la ville, une partie importante de l'azote est répartie dans des espèces secondaires quel que soit le schéma (voir carte des NO_z = espèces issues de l'oxydation des NO_x en XXX). Comme pour les autres espèces, la répartition spatiale des NO_z est similaire entre les deux configurations chimiques. Nous avons pu nous assurer que les ordres de grandeur des concentrations totales modélisées sont comparables à celles mesurées dans le panache parisien au cours de la campagne d'été du programme MEGAPOLI. Ce n'est pas réalisable espèce par espèce en raison du manque de mesures. Si l'on regarde les espèces individuelles, on peut voir que l'acide nitrique (HNO_3) représente la fraction majoritaire des NO_z dans les deux configurations, et que son évolution temporelle est représentée de façon similaire. Le N_2O_5 et les radicaux NO_3 représentent une fraction mineure de NO_z , qui découle directement de leur photolyse rapide en journée : ils n'influencent pas les concentrations totales d'azote secondaire. Les espèces organiques représentent en revanche environ 25% des NO_z dans le panache et ce quel que soit le schéma chimique utilisé. La principale différence entre les deux schémas réside dans le fait que MELCHIOR2 forme majoritairement des PANs alors que SAPRC forme moins de PANs (principalement des PAN, du PAN2, et du MAPAN dans des proportions identiques) au profit d'une partie non négligeable (>10%) de nitrates organiques (espèce RNO_3). Ces espèces sont très peu représentées dans MELCHIOR2 (espèce ISNI <5%). Ce résultat pose question sur le mode effectif d'export de polluants gazeux réactifs en zone continentale. Les quelques observations des nitrates organiques disponibles dans la littérature mettent en évidence le fait que les nitrates organiques peuvent effectivement représenter une part non négligeable de l'azote stocké, à hauteur de 10 à 20% des NO_y dans le panache de Mexico City (Perring et al., 2010)). De même, Farmer et al. (2011) ont démontré que leur production pouvait inhiber celle d'ozone par piégeage des radicaux RO_2 .

Le changement dans la nature des espèces secondaires azotées entre les deux schémas est un élément important, car la dynamique de formation et d'accumulation dans le panache de ces espèces est très différente, de même que leur capacité à relarguer les NO_x réactifs dans l'atmosphère. Ainsi, la formation de plus grande quantités de nitrates organiques dans le schéma SAPRC pourrait expliquer la diminution observée de la production d'ozone à l'échelle continentale et locale par rapport à MELCHIOR. En effet SAPRC produit des nitrates organiques plus stables que les PANs, qui peuvent donc transporter les NO_x à large échelle.

Il apparaît donc que le raffinement de la dégradation des espèces carbonées susceptibles de porter de l'azote soit un élément important de la simulation des espèces oxydantes et de l'ozone à échelle continentale. L'impact des zones urbanisées pourrait donc bien s'étendre au-delà d'une surface d'impact « primaire » (correspondant au panache oxydant).

Espèces carbonées. Il est plus difficile de comparer quantitativement la répartition des COV anthropiques, en raison de leur regroupement en espèces modèles. Outre le fait que le schéma SARPC possède un plus grand nombre de COV que MELCHIOR, les réductions apportées aux deux schémas induisent une perte d'information sur le nombre de carbone des composés qui ne permet pas de comparer les familles de COV entre elles. Il est néanmoins possible de comparer la réactivité totale des COV vis-à-vis du radical OH (somme du produit des concentrations des espèces par leur constante de réactivité avec le radical OH). Ceci est représenté en XXX.

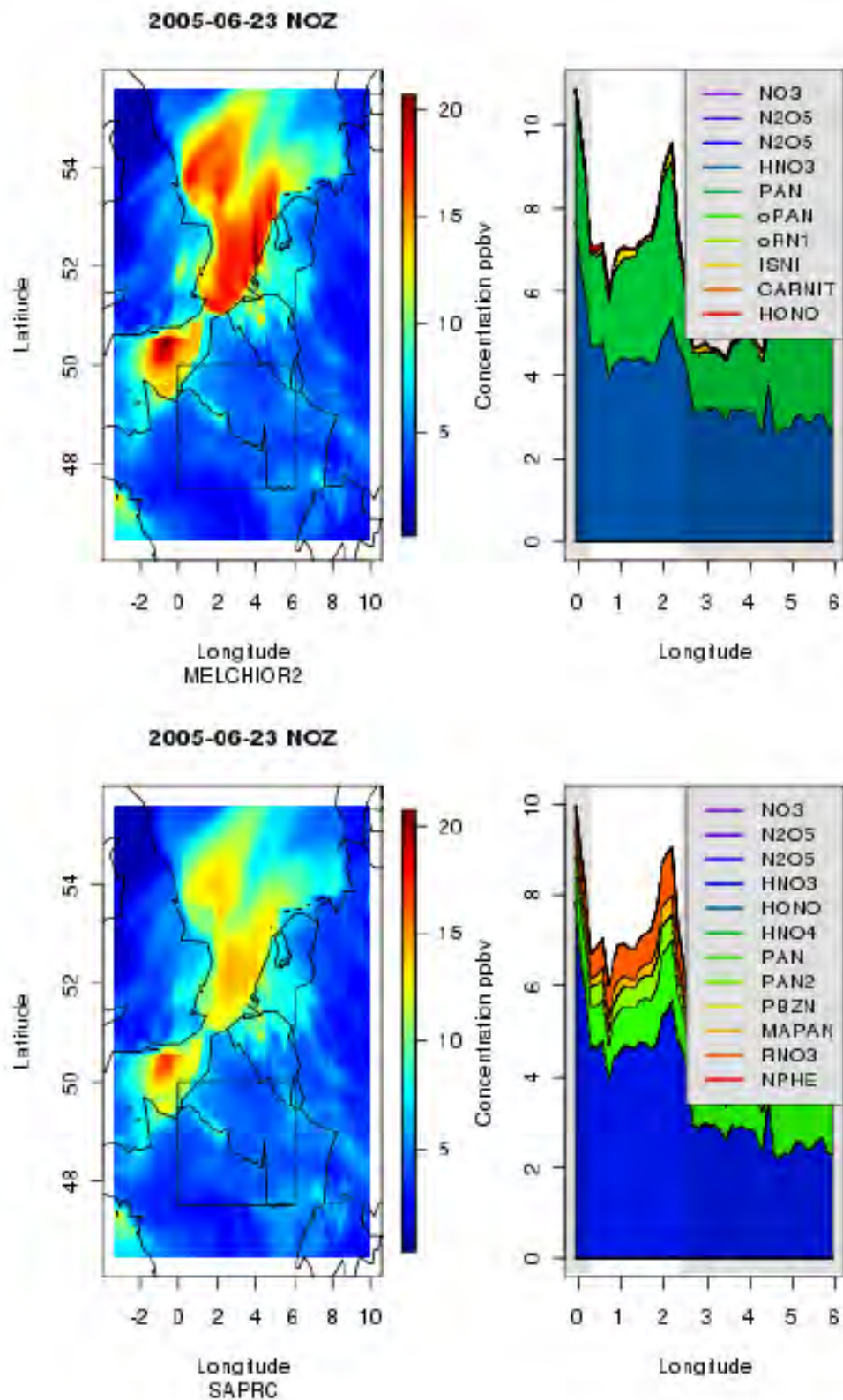


Figure 33. Modélisation réalisée par CHIMERE avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). A gauche : Concentrations de NOz simulées à 15h le 23 juin 2005. À droite : coupe longitudinale des concentrations de NOz avec spéciation au sein du panache issu de Paris. Le panache est observé dans la zone en blanc, le reste est grisé. Le vent pousse le panache de droite à gauche de la figure.

Quatre groupes de COV ont été distingués: i) les COV primaires d'origine biogénique (BIO), ii) les COV primaires d'origine anthropique (ANT), iii) les COV qui sont à la fois primaires (émis par les activités anthropiques) et susceptibles d'être produits par oxydation de composés primaires (ANTS) et iv) les COV non émis dans le schéma, donc uniquement secondaires (SEC). À l'échelle locale à régionale, on observe que la distribution spatiale de la réactivité est identique dans les deux schémas puisque cette répartition dépend encore fortement des émissions. Son intensité est également comparable dans les deux schémas. Dans le panache, la réactivité totale est maximale à la sortie de Paris et n'est complètement identique entre les deux schémas qu'en amont du passage du panache principal. La majeure partie (60%) de la réactivité du panache est contrôlée par les COV d'origine biogénique (99% d'isoprène) tandis que la réactivité des COV à la fois primaires et secondaires contribue à hauteur de 20% à la réactivité totale, celle des composés secondaires étant peu variable (15%). Finalement, la réactivité des composés purement primaires d'origine anthropique est toujours minoritaire, dans le panache : alors qu'elle représente respectivement 15% et 10% au moment du pic d'ozone dans MECHIOR et SAPRC, sa contribution est très faible (moins de 1%) dans le bruit de fond en avant du panache.

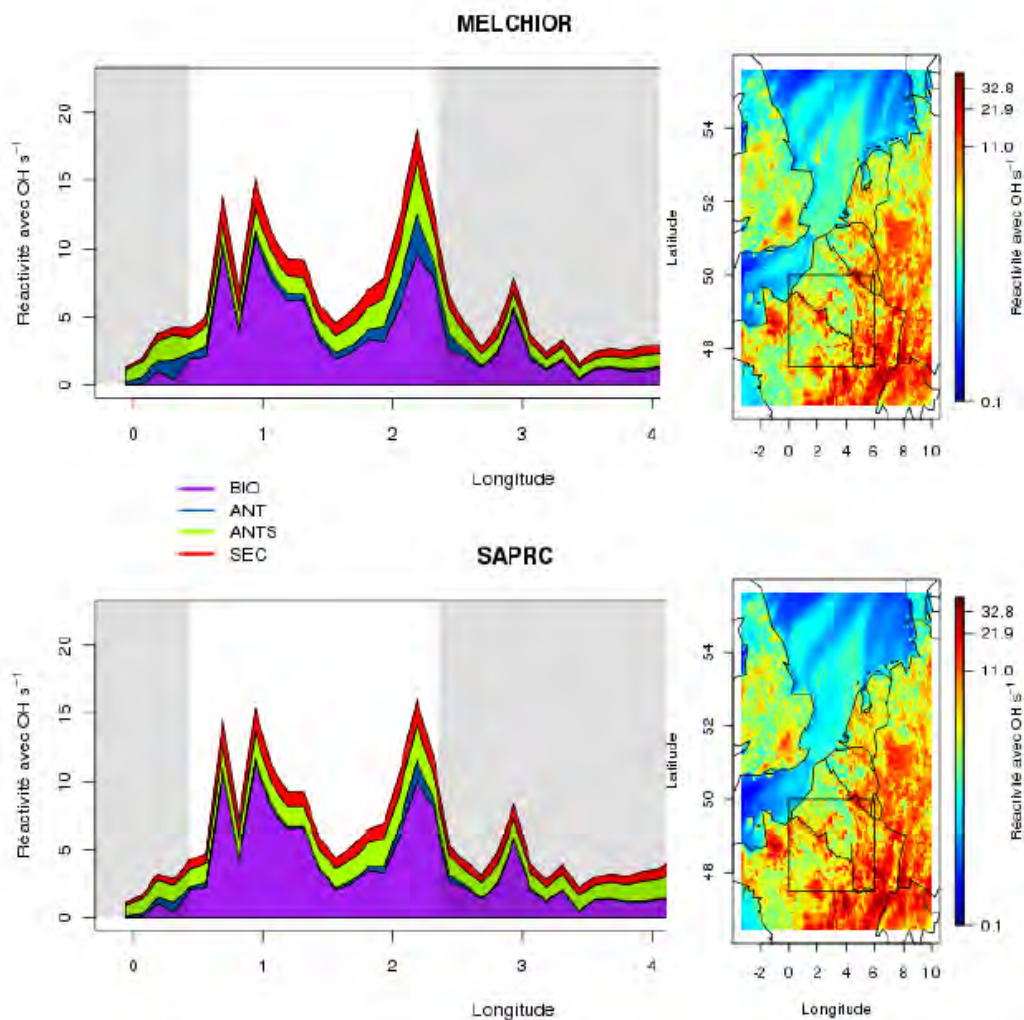


Figure 34. Modélisation réalisée par CHIMERE avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). A gauche : coupe longitudinale de la réactivité des COV au sein du panache issu de Paris. Le panache est observé dans la zone en blanc, le reste est grisé. Le vent pousse le panache de droite à gauche de la figure. À droite : Réactivité des COV simulée à 15h le 23 juin 2005.

Le schéma SAPRC donne en général une moins grande réactivité des COV primaires à proximité de l'agglomération, mais décrit la part de la réactivité des composés à la fois primaires et secondaires comme étant 10% plus élevée qu'avec le schéma MELCHIOR. Ceci traduit une évolution du panache en moyenne plus rapide avec SAPRC, et donc une activité du panache dont le vieillissement varie fortement selon le choix du mécanisme chimique. C'est une autre différence significative entre les deux schémas. Mais l'influence du schéma chimique sur le bilan des photo-oxydants, telle que le modèle la restitue, apparaît plus dépendante de l'export de l'azote dans des zones pauvres en NOx qu'à l'export des COV primaires qui n'affecte qu'une faible partie de la réactivité totale du panache.

Conclusions. Il apparaît que le raffinement du schéma chimique en COV apporte des différences dans la réactivité du panache, mais probablement plus pour ce qui concerne les COV biogéniques que pour ce qui concerne les COV anthropiques. Si la spéciation des COV ne semble pas affecter fortement le panache, elle affecte en outre le bilan des HOx hors du panache, en zone continentale. L'impact de la spéciation des radicaux issus des COV pourrait être un élément intéressant à étudier. Néanmoins l'essentiel de la perturbation des champs d'oxydants est porté par la nature des réservoirs d'oxydes d'azote. Il faut donc également réfléchir à ce point dans la conception d'un schéma adapté au transport longue distance. Parce que ce point venait en deuxième partie de projet, l'agenda ne permettait plus de travailler à la génération d'un schéma réduit avec Gecko dans les temps du projet. Il a été proposé à la place de conduire une analyse fine des besoins de représentation des espèces « nitrates organiques », et de mener la génération d'un schéma détaillé en carbone durant le projet ONCEM qui prend la suite du projet Nitrates et fait le lien avec la fin d'OLD-AIR.

2.2. REPRESENTATION DU TRANSPORT D'AZOTE REACTIF

A. Contexte scientifique et opérationnel. La matière organique troposphérique voit sa fonctionnalisation croître au cours de son oxydation dans l'atmosphère. Parmi les fonctions chimiques incorporées au squelette carboné, certaines sont susceptibles d'être restituées lors de transformations ultérieures des molécules qui les supportent. Les composés organiques secondaires peuvent alors devenir des réservoirs essentiels au transport à longue distance d'espèces photochimiquement actives. C'est en particulier le cas des nitrates organiques (RONO₂) qui constituent les principales espèces réservoirs d'oxydes d'azote. Formés dans les régions où les taux d'oxydes d'azote dépassent plusieurs dizaines de ppb, ces composés présentent des durées de vie suffisamment longues pour être transportés sur de grandes distances et se dégrader dans des zones éloignées, peu émettrices de NOx. Ils jouent, par conséquent, un rôle majeur sur les régimes chimiques de production d'ozone en modifiant la distribution spatio-temporelle des NOx.

Lors de campagnes de terrain, il a été montré que les nitrates organiques polyfonctionnels représentaient une part non négligeable des nitrates organiques totaux. Or la connaissance de la chimie de ces nitrates organiques polyfonctionnels reste aujourd'hui très lacunaire. La méconnaissance des mécanismes chimiques, des rendements de produits de formation ou de dégradation et des constantes cinétiques affecte directement la confiance que l'on peut avoir dans notre estimation de l'étendue spatio-temporelle de la pollution photo-oxydante. Elle est notamment en partie responsable des erreurs actuelles sur l'estimation des niveaux d'ozone dans les modèles de chimie-transport. Les vitesses et les mécanismes de dégradation des nitrates organiques polyfonctionnels doivent être étudiés afin d'améliorer la connaissance de leurs durées de vie et

d'estimer les quantités de NO_x libérées par ces processus ainsi que les zones de libération de l'azote réactif à l'échelle d'un continent.

B. Mise en œuvre de l'étude. Les travaux présentés ici, pour la partie « laboratoire » et « modélisation explicite avec Gecko » ont été réalisés dans le cadre conjoint (temps de post-doctorant partagé) de ce projet et d'un second projet porté par B. Picquet-Varrault au LISA (projet sur les Nitrates, également financé par le programme PRIMEQUAL, AO Longue-Distance). Les travaux menés avec CHIMERE sont quant à eux spécifiques du projet OLD-AIR. Ce volet s'appuie sur la volonté de combler les lacunes sur les mécanismes et les cinétiques des principales réactions de formation et de dégradation des nitrates organiques par la coordination d'approches expérimentales, mécanistiques et de modélisation déterministe. L'objectif final est de mesurer l'impact du stockage d'azote réactif sur la pollution à grande échelle par le transfert des résultats expérimentaux dans un modèle OD puis dans un modèle de chimie-transport.

Études en laboratoire et études de panaches avec Gecko-A. La réactivité des nitrates organiques bifonctionnels a été étudiée au laboratoire pour obtenir des informations sur leur durée de vie dans l'atmosphère. Plus particulièrement, des expériences en chambres de simulation atmosphériques ont été mises en œuvre afin d'étudier les cinétiques et les mécanismes de leurs deux principaux puits, à savoir la photolyse et l'oxydation par le radical OH. Ces études se sont focalisées sur les kétonitrates, de structure chimique R1-C(O)-C(R2)(R3)ONO₂ car il existe très peu d'études sur la réactivité atmosphérique de ces molécules. Or, elles possèdent des sources importantes dans l'atmosphère parmi lesquelles l'oxydation des COV insaturés par le radical NO₃. En outre, des modélisations explicites préliminaires menées en parallèle soutenaient l'importance des kétonitrates dans le bilan de l'azote réactif. Les résultats ont montré que les kétonitrates présentaient des durées de vie relativement courtes qui sont bien plus faibles que celles de leurs homologues non oxygénés, i.e. les nitrates d'alkyle. Les durées de vie vis-à-vis de la photolyse sont en effet de l'ordre de quelques heures tandis qu'elles sont de quelques jours pour l'oxydation par OH. Il apparaît donc que la photolyse est le principal puits atmosphérique des kétonitrates. Du fait que ces durées de vie sont assez courtes en comparaison des durées de vie des nitrates d'alkyle (de quelques jours à un mois), les kétonitrates pourraient constituer de moins bons réservoirs que les nitrates d'alkyle pour le transport de l'azote réactif et redistribuer les NO_x à plus courte échelle. Une étude des produits de la photolyse des kétonitrates a également été réalisée. Elle a montré qu'une fraction majoritaire des produits ne porte plus la fonction azotée et que les oxydes d'azote sont ainsi « libérés » au cours du processus de photolyse, qui conduit donc à une libération importante de NO_x.

Dans le cadre des deux projets PRIMEQUAL (Nitrates et OLD-AIR), l'équipe travaillant avec le générateur Gecko-A s'est attachée à développer une version 1D du modèle (Figure 35), basée sur un mécanisme détaillé d'oxydation en phase gazeuse de 40 hydrocarbures entre C₂ et C₂₅ comprenant 1,1.10⁶ espèces et 6,0.10⁶ réactions. Outre la chimie en phase gazeuse, le modèle prend également en compte la formation d'aérosols organiques secondaires, les émissions (simulation eulérienne) et la dilution du panache (simulation lagrangienne). Le modèle et les paramétrisations utilisées sont décrits dans (Lee-Taylor et al. 2011). Pour le projet, il a fallu ensuite remettre à jour les relations de structure/propriétés utilisées dans GECKO-A pour les réactions faisant intervenir des espèces azotées, et en particulier celles développées pour l'oxydation des composés organiques avec NO₃ par l'équipe travaillant sur le volet expérimental (Kerdouci et al. 2010).

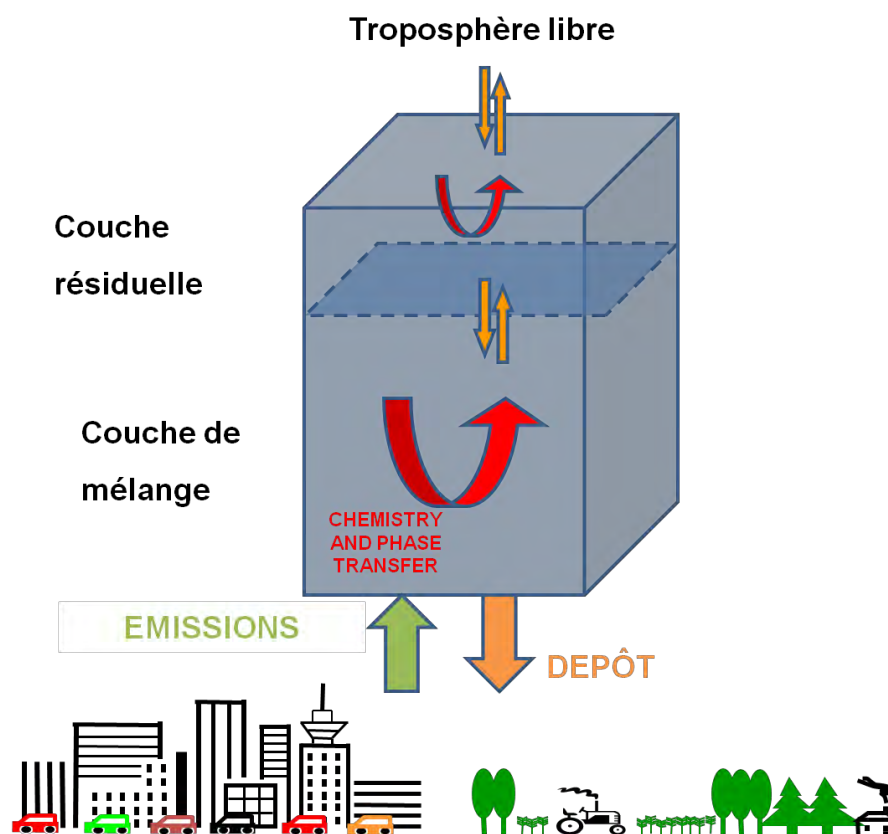


Figure 35. Schématisation du fonctionnement du modèle lagrangien s'appuyant sur la chimie explicite de Gecko-A

Ces travaux constituent un axe fort de développement de l'outil Gecko-A et ont représenté une très grande partie du temps en personnels de l'équipe, à la fois sur ce projet et sur le projet Nitrates. Des scénarios représentatifs de l'atmosphère urbaine à continentale ont été créés pour mettre en œuvre cet outil sur des situations de pollution à différentes échelles. Ainsi, l'évolution de la distribution de l'azote réactif a pu être étudiée pour un scénario urbain et un scénario continental, mais aussi dans le panache de deux mégapoles (Mexico et Paris). Confronté à la mesure, le modèle a fait état d'une restitution satisfaisante des concentrations atmosphériques des principaux gaz (O_3 , NO_x , CO) ainsi que l'ordre de grandeur et le profil journalier des concentrations en aérosols (Lee-Taylor et al. 2011).

Au final, et pour ce qui concerne plus directement notre projet, ces études ont permis de caractériser la production d'espèces organiques réservoirs de NO_x dans un panache régional. Les résultats montrent une forte production d'espèces organiques azotées dans le panache, comparable à la production d'acide nitrique. Ils confirment que le PAN et les nitrates monofonctionnels sont d'importants contributeurs au bilan de l'azote organique. Néanmoins, ils indiquent qu'une large fraction des espèces organiques azotés simulés sont des composés di-fonctionnels, en particulier des kétonitrates et des hydroxy-nitrates (Figure 36). Les simulations induisent donc que ces composés polyfonctionnels pourraient jouer un rôle déterminant dans le transport des NO_x .

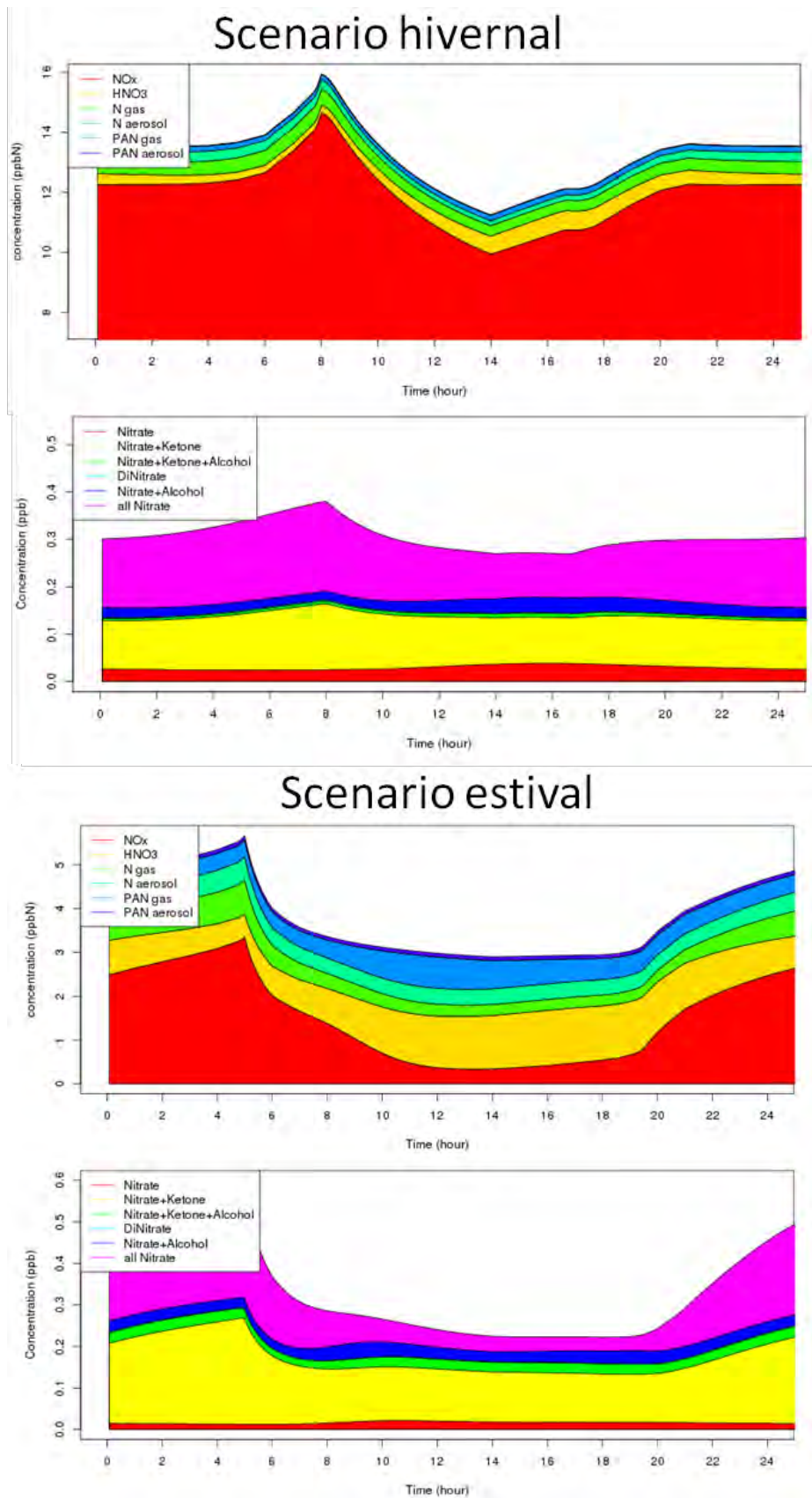


Figure 36. Illustration de la distribution de l'azote au cours du temps dans un panache continental hivernal (en haut) et estival (en bas) simulé avec la version lagrangienne de Gecko-A (183 espèces émises, $5 \cdot 10^5$ espèces et $3 \cdot 10^6$ réactions). Pour chaque saison sont présentés en haut la spéciation de l'azote et en bas distribution des fonctions rencontrées dans les nitrates organiques gazeux.

Etudes du stockage de l'azote réactif avec CHIMERE. Les travaux réalisés au LISA ont tous souligné la prédominance des kétonitrates parmi les nitrates organiques. Afin de pouvoir apprécier l'impact de la formation de ces espèces sur la redistribution de l'azote à l'échelle continentale, nous avons analysé la manière dont elles étaient produites dans le schéma MELCHIOR de CHIMERE. Nous avons également regardé s'il y avait besoin de mettre à jour ou de compléter certains aspects de la réactivité de l'azote dans le modèle. L'analyse du schéma chimique MELCHIOR1 (le plus développé des deux schémas MELCHIOR, adapté aux échelles continentales) fait apparaître les éléments suivants :

→ La représentation de l'oxydation de l'isoprène par NO_3 apparaît incomplète du fait qu'aucun nitrate carbonyle (ou kétonitrates) n'est issu de cette voie réactionnelle. Cet type de composé existe pourtant dans le schéma, il est nommé CARNIT et n'est formé dans MELCHIOR qu'à partir de l'éthylène et du propène. Le seul nitrate formé par l'isoprène dans MELCHIOR est l'espèce ISNI (un nitrate insaturé avec une double liaison), or ce composé devrait déboucher après plusieurs étapes d'oxydation sur la formation d'un kétonitrates comme CARNIT. Les kétonitrates sont donc trop peu formés dans CHIMERE par rapport aux autres réservoirs de NO_x , si l'on prend les données Gecko-A comme référence (Figure 37). En outre il est apparu que la proportion d'ISNI formé dans chacune des deux voies radicalaires d'oxydation de l'isoprène (via OH et via NO_3) n'était pas en accord avec la littérature (trop d'ISNI via l'oxydation par OH).

→ La photolyse de l'espèce CARNIT est sous-estimée, au vu de la littérature mais également suite à l'analyse menée au LISA du temps de vie des kétonitrates via la photolyse.

Ces éléments ont été attentivement étudiés car ils représentent un des verrous de la production de nitrates et du transfert de NO_x à l'échelle régionale à continentale. A titre d'exemple, Horowitz et al., (2007) ont en effet mis en évidence à travers des tests de sensibilité un fort impact potentiel des nitrates formés par l'isoprène sur la chimie troposphérique.

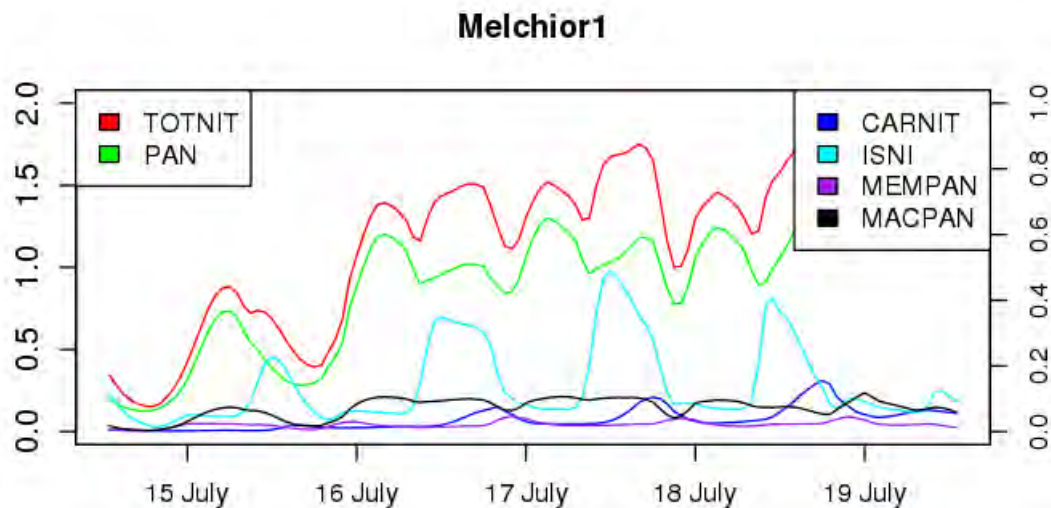
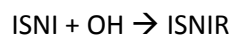


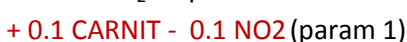
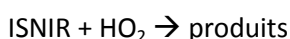
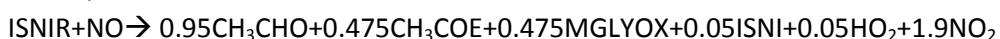
Figure 37. Illustration de la spéciation des espèces azotées, simulée par CHIMERE en un point donné du domaine de simulation, sur la période du 15 au 19 juillet 2006.

Nous avons donc engagé un travail de reconstruction de la production de nitrates carbonyles biogéniques dans CHIMERE afin d'observer la sensibilité du modèle à la formation de ces espèces. Ce travail s'est attaqué aux points suivants:

- L'ajout de la formation du nitrate carbonylé CARNIT par l'isoprène. Cette espèce a été ajoutée parmi les produits de réaction d'ISNIR, un radical nitrate lui-même issu du nitrate d'isoprène ISNI. Les modifications sont présentées en rouge. Les résultats sont illustrés en Figure 38.



La production de CARNIT dans les réactions de ISNIR avec NO ou HO₂ a été ajoutée, selon 3 scénarios possibles de rendement (10%-50%-80%). Ceci a imposé un réajustement en conséquence du coefficient de libération de NO₂.



- La révision de la constante de photolyse du nitrate carbonylé CARNIT d'après l'étude de Suarez-Bertoa et al. (2012), ce qui correspond à la simulation 4. Les tables de photolyse ont été re-générées via le module TUV. L'impact sur CARNIT et sur O₃ est présenté en Figure 39.
- Le réajustement de la constante de vitesse de la réaction ISNI + OH --> ISNIR d'après l'étude de Xie et al., (2013) à une valeur de 6,2.10⁻¹¹ molec.cm⁻³ (contre 3,4.10⁻¹¹ molec.cm⁻³ actuellement).

Les résultats de l'ajout de CARNIT montrent des modifications significatives sur les champs de CARNIT (ce qui devrait donc aussi impacter les champs de NO_x et d'ozone) et permettent d'envisager une révision plus profonde du schéma de CHIMERE pour le transport continental de l'azote réactif. Pour la suite des travaux, plus lourde à mener, la méthode retenue est de partir de la représentation de la dégradation de l'isoprène existant dans le Master Chemical Mechanism. Même si elle n'a pas encore été complètement validée, nous avons choisi d'utiliser la version 3.2 du MCM dans laquelle toute la chimie de l'isoprène a été revue. Cette version a en outre été rendue lisible pour une interface développée au LISA, ce qui facilite son exploitation (même si toutes les données ne sont pas présentes et que le manque de certains codes de nomenclature des espèces empêche l'exploitation des résultats par familles de composés). La formation des nitrates d'isoprène pouvant être associée à hauteur de 50% à la réaction C₅H₈ + OH (peu de produits formés mais très grande réactivité), et à hauteur de 50% également à la réaction C₅H₈ + NO₃ (moins rapide mais voie majoritaire), le choix que nous avons fait était donc

- de modifier dans MELCHIOR la réaction avec OH en regardant dans MCM la génération de produits spécifiques semblables à ISNI (soit ISOPA, ISOPB, ISOPC et ISOPD en nomenclature MCM) et d'observer leur rendement au cours du temps
- de regarder en parallèle la formation de nitroxyacetone (NOA) via la réaction avec NO₃, ce qui correspond à notre CARNIT.

A partir de ces rendements, la méthode retenue consistera à proposer une nouvelle formulation de l'oxydation de l'isoprène en nitrates. Ces travaux demandent du temps et doivent être menés de

manière approfondie. Ils sont planifiés dans le cadre d'un post-doctorat accordé au projet ANR ONCEM piloté par Bénédicte Picquet-Varrault et constitue la suite de l'action conjointe des projets PRIMEQUAL Nitrates et OLD-AIR.

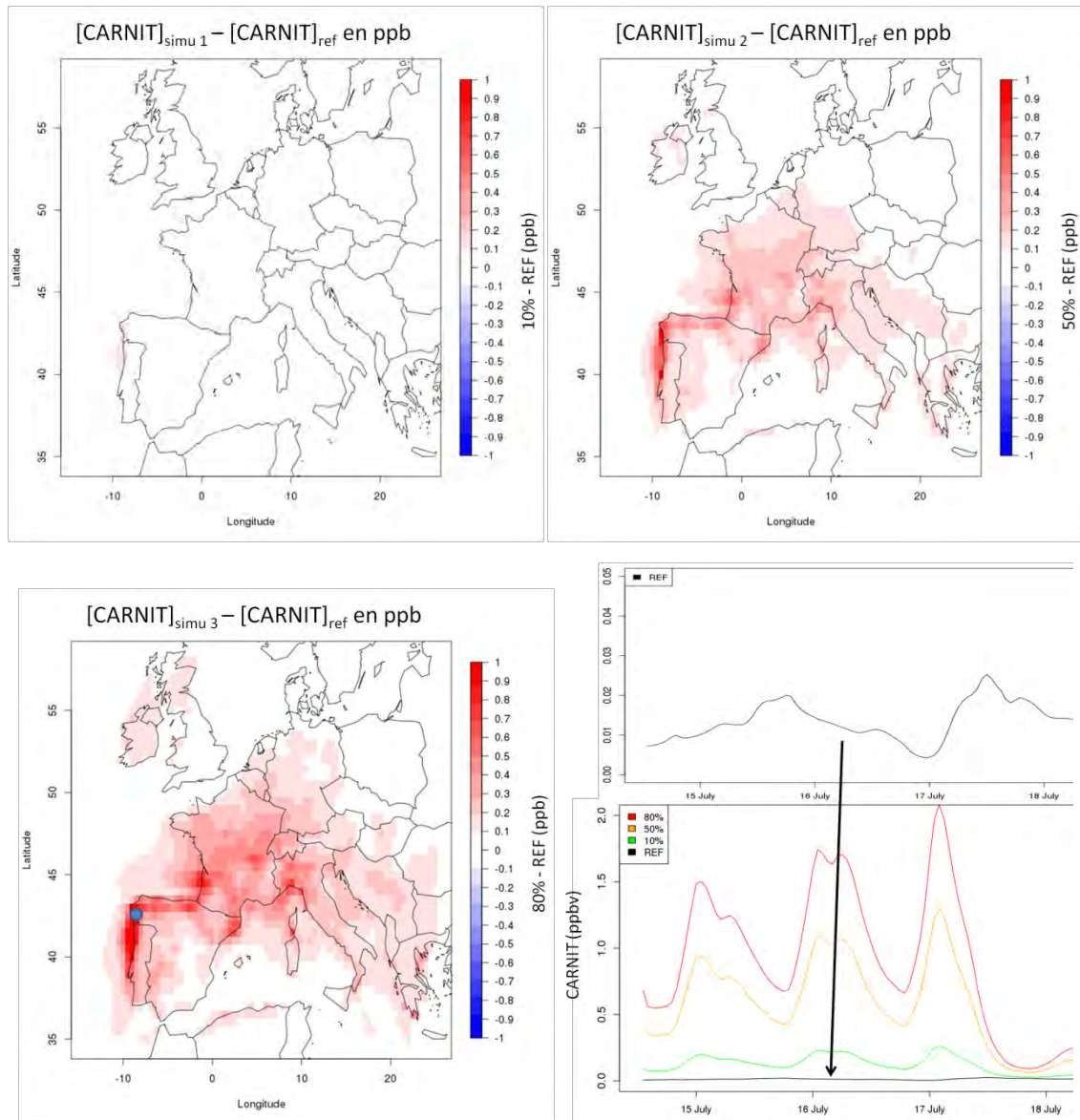


Figure 38. Impact des paramétrisations 1, 2 et 3 sur les concentrations de CARNIT en Europe. En bas à droite, série temporelle de concentration de CARNIT au point de grille bleu du 15 au 18 juillet dans la configuration de référence et les 3 scénarios.

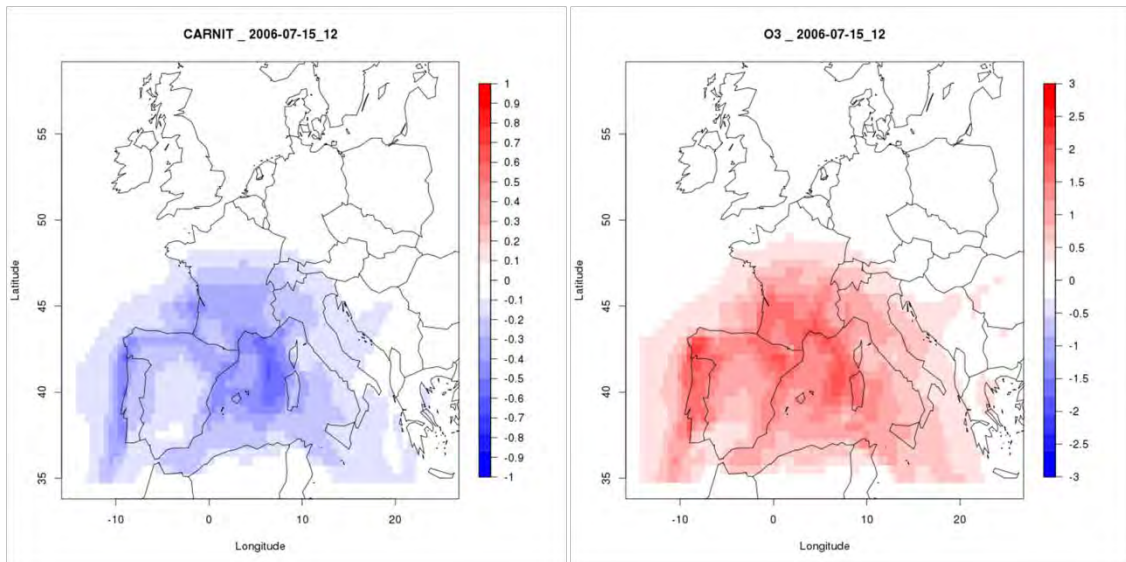


Figure 39. Impact de la modification de la photolyse de CARNIT sur les champs de concentration de CARNIT (à gauche) et sur les champs de concentration d’ozone (à droite) en prenant comme point de comparaison le scénario médian 2 produisant du CARNIT à partir d’ISNI.

1. LA REACTIVITE RESIDUELLE / APPROCHE TRACEUR

Comme mentionné dans le projet, il est important de caractériser les bruits de fond continentaux en espèces secondaires, et de quantifier la réactivité résiduelle qu'ils apportent à la zone concernée. Il est également essentiel de pouvoir identifier l'origine de ces polluants et de la relier à l'activité qu'ils engendrent en fonction du type d'origine et de la distance à la source. C'est pourquoi il a été prévu de mettre en place une procédure de suivi de la réactivité des panaches dans CHIMERE. Ce travail a fait l'objet de plusieurs mois de stage de Master et s'est poursuivi plus récemment avec des tests en 3D. Le travail mené a permis

- de fixer les modalités d'un suivi réactif des panaches : des essais de suivi de la dégradation des COV avaient été effectués de manière préparatoire à OLD-AIR mais la procédure n'avait pas été validée et sa robustesse nécessitait d'être testée quantitativement
- d'automatiser la procédure pour n'importe quel schéma chimique
- de quantifier et de spatialiser à grande échelle la réactivité des panaches
- d'identifier le rayon d'impact des zones anthropiques

Concept des traceurs. Le marquage des espèces dans le mécanisme chimique est réalisé via l'insertion, dans les réactions chimiques et photochimiques, de composés qui sont identiques aux espèces que l'on veut suivre, et qui sont appelés traceurs. Dans le modèle 3D, les traceurs seront introduits par la voie des émissions, en un point donné. Notre originalité est de ne pas se limiter au suivi d'un traceur inerte ou qui disparaît de l'atmosphère par un puits donné. Nous avons en effet souhaité imposer à ces traceurs une évolution chimique identique aux molécules qu'ils représentent, mais ils produisent alors des produits d'oxydation eux-mêmes réactifs. Cette évolution chimique se fait en parallèle du schéma chimique et ne le perturbe pas. Ainsi, lorsqu'un traceur se décompose, il produit des espèces secondaires avec une cinétique identique à celle de l'espèce qu'il représente, et ces espèces secondaires auront elles aussi un caractère de traceur ainsi qu'une réactivité semblable à leur homologues du schéma, et ainsi de suite. On appellera par la suite ces traceurs de $n^{\text{ième}}$ génération les espèces colorées. Ces espèces sont ensuite transportées dans le domaine par les mêmes processus de mélange et d'advection que celles du schéma principal et peuvent donc être exploitées normalement en sortie de modèle.

Afin de simuler leur chimie, les espèces traceurs doivent participer aux mêmes réactions que leurs espèces homologues du schéma, avec la même cinétique mais modulée par leur propre concentration dans l'atmosphère. Pour éviter de perturber le schéma nous avons recours à des astuces comme la restitution de l'espèce du schéma avec laquelle elles réagissent, afin de ne pas les consommer. Différents tests en 0D et 3D ont montré à la fois la non-perturbation du schéma, mais également l'additivité de l'impact des espèces lorsqu'elles sont tracées par famille.

Sur ce principe nous avons créé un programme original permettant d'inclure automatiquement des traceurs d'espèces cible dans un mécanisme chimique donné, d'identifier leurs produits de réaction toutes générations confondues, et de générer leurs réactivité et produits de réaction. Un mécanisme se colore différemment selon le nombre et la nature des espèces tracées. Chaque version colorée n'est donc dédiée qu'au seul suivi de ces espèces. De multiples versions, chacune utilisée dans une

simulation eulérienne distincte, ont été nécessaires pour étudier le devenir de différents sous-ensembles de composés dans le domaine lors des différentes simulations que nous avons réalisées.

Résultats. Au final, nous pouvons suivre un traceur primaire émis dans une zone donnée en tenant compte de sa disparition du réservoir atmosphérique, ou bien cartographier l’ozone (ou tout autre produit de dégradation) produit par un (ensemble de) précurseur(s) émis en un lieu donné (Figure 40).

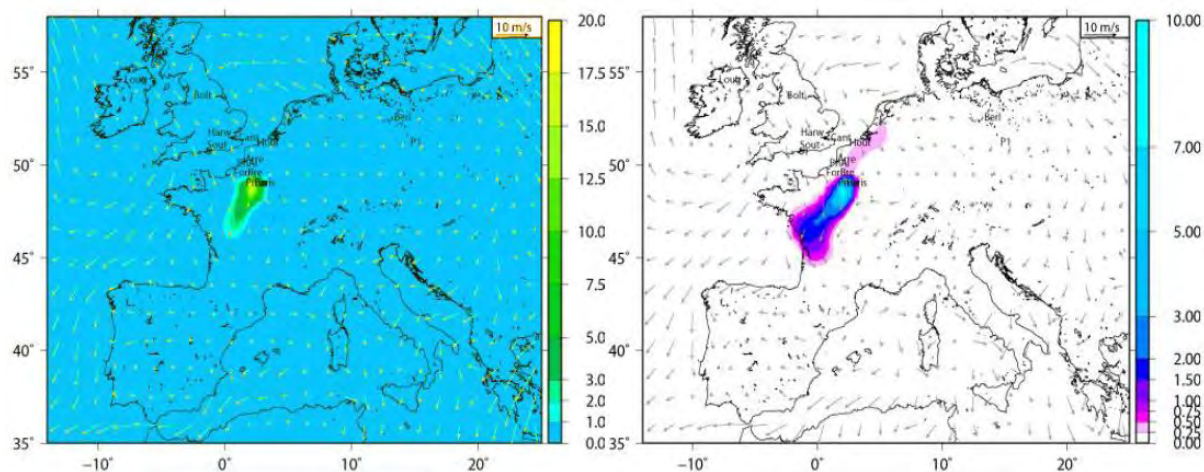


Figure 40. Illustration du fonctionnement du module de traceurs réactifs. Champs de concentration calculés par CHIMERE en ppbv pour : à gauche, le 07/08/2003 à 8h, l’espèce traceur du n-butane émise sur Paris et à droite, le 07/08/2003 à 16h, l’ozone issu de la dégradation des espèces anthropiques émises à Paris. Extractions faites au niveau du sol.

Nous pouvons à l’inverse cumuler les informations sur le devenir des émissions de différentes zones anthropiques et regarder comment elles participent à l’ozone produit en un lieu donné (Figure 41). On voit sur cette figure que nous pouvons proposer, en tout point, une spéciation de la quantité d’ozone, à la fois en termes d’origine et de précurseurs. Ainsi, nous pouvons produire des statistiques sur les transferts de pollution en Europe.

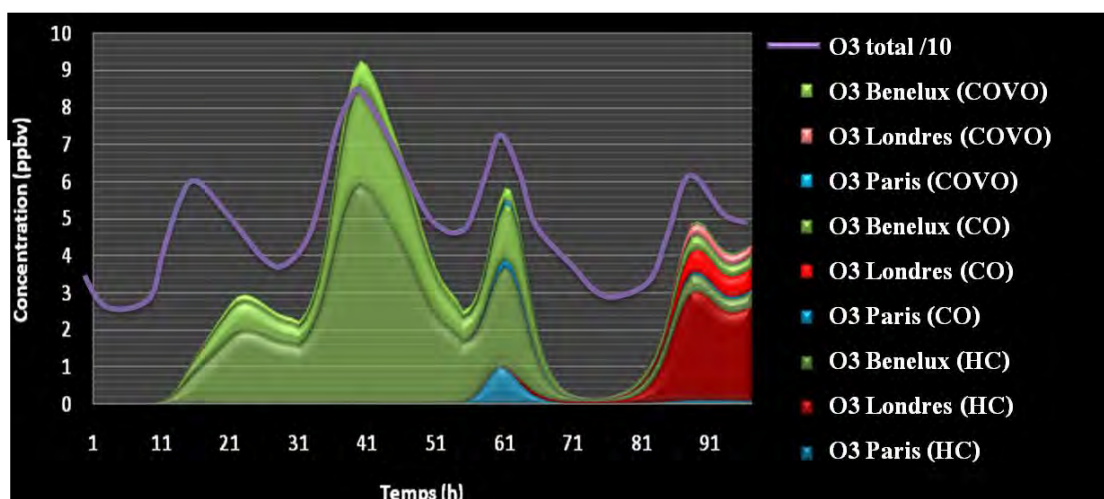


Figure 41. Illustration du fonctionnement des traceurs en série temporelle : en violet, courbe d’ozone (divisée par 10 par souci d’échelle) simulée en un point de Mer du Nord. En couleurs la quantité d’ozone produite par les émissions des 3 derniers jours du Benelux (verts), de la zone urbaine de Londres (rouges) ou de celle de Paris (bleus). Les nuances de couleur représentent l’ozone produit à partir des différents types de précurseurs.

Enfin, nous pouvons identifier quelles espèces transportées participent localement à la production d'ozone, ce qui permet de discuter l'effet de la réactivation des panaches anciens arrivant sur une zone d'émissions.

2. SIMULATIONS, EVALUATION, INTERPRETATION ET AIDE A LA DECISION

Comme nous l'avons mentionné en début de rapport, ce projet a permis de développer plusieurs outils de modélisation, que ce soit des améliorations des modules existant (chimie, particules...) ou des outils d'aide à l'interprétation (traceurs). Ce projet a en outre réussi à créer une dynamique transversale nouvelle dans la communauté entre les études de laboratoire, les modèles de boîte avec chimie explicite et la modélisation chimie-transport opérationnelle. Ce deuxième point a nécessité une extension de l'agenda beaucoup plus forte qu'on aurait pu le penser. Si l'ensemble des outils est prêt, le travail de valorisation de cet ensemble reste à finaliser.

A. Simulations réalisées. Nous avons effectué une sélection de périodes à simuler, soit parce qu'elles recouvraient des périodes de campagne de mesure, soit pour leur richesse en événements de pollution. Les campagnes couvrant de larges zones continentales - et dont les données sont disponibles - ont été listées, les données récupérées et géo localisées, puis moyennées si besoin pour permettre une comparaison au modèle (Figure 42). L'ensemble des données recensées est illustré dans la XXX, il comprend en majorité des « PM CAMPAIGN » du programme EMEP couvrant l'été 2006 et l'hiver 2007, mais englobe également les données régionales de MEGAPOLI pour évaluer les différentes améliorations apportées au modèle à courte distance. Par ailleurs, nous avons en 2013 travaillé avec le laboratoire d'Aérodologie et Jean-Christophe Péré au LOA pour i) la définition de périodes d'intérêt pour la comparaison des données de simulation avec les calculs d'épaisseur optique issues des observations satellitaires et ii) la prise en main du module qu'ils ont développé. Nous avons pu faire tourner ce module sur une des simulations que nous avons réalisées. L'ensemble des simulations en situation de référence a été réalisée et évaluée de manière standard (comparaison aux données du réseau Airbase). Les simulations en configuration modifiée ont été réalisées sur des périodes plus restreintes, de manière à cibler les épisodes d'intérêt, et l'écart à la référence (présenté dans quelques-unes des figures de ce rapport) a été calculé. Les simulations avec traceur nécessitent du temps de calcul et beaucoup de stockage. Elles ont été réalisées sur des périodes très ciblées, et certaines tendances ont pu être identifiées.

B. Travaux en cours. Des simulations sur de plus larges période sont en cours d'acquisition afin de pouvoir proposer des statistiques sur l'effet des paramétrisations d'une part et sur le transport continental de précurseurs et les interactions d'échelle d'autre part. Le module de calcul d'épaisseur optique pourra alors être mis en œuvre sur des simulations utilisant les différentes versions du module particulière que nous avons construites, afin de voir si ce type d'évaluation des simulations permet de voir finement les améliorations que nous avons apportées au modèle (ou à l'inverse pour voir si les améliorations sont significatives sur une échelle spatiale intégrée). Enfin, ces mêmes simulations seront réalisées en situation future (scénario d'émission 2030 Au fil de l'eau) afin de discuter de l'évolution du transport continental en Europe sur cette base prospective. Cette analyse reste notre priorité, et les acteurs sont mobilisés pour la produire. Elle sera annexée à ce document avant la fin de l'année 2014.

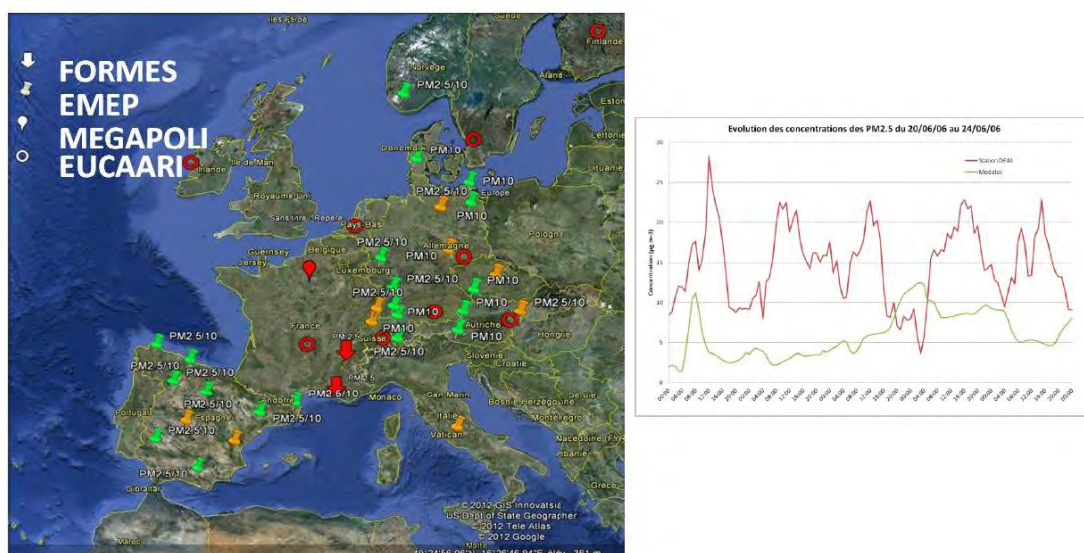


Figure 42. Localisation des mesures spécifiques correspondant à des campagnes EMEP ou des campagnes de projets de recherche.

C. Premières analyses des travaux. Bien que l'analyse de simulation sur des longues durées soit attendue pour apporter des éléments robustes et quantitatifs sur la transport de pollution en Europe, nos travaux nous ont permis de voir se dessiner un certain nombre de tendances.

Les premières simulations avec traceurs réactifs ont été réalisées sur des zones urbaines du territoire (Paris, Marseille, Strasbourg) mais aussi sur des zones européennes comme le Benelux et la vallée du Pô. Nous avons mis en place des traceurs restituant, selon les cas, l'ozone existant dans le domaine, l'ozone localement produit, les précurseurs émis localement et les précurseurs importés.

- Au sortir des zones urbaines, la production d'ozone par les COV émis localement est très variable en intensité, mais sa localisation est fonction de la durée de vie du composé. Ainsi le panache d'ozone produit est plus diffus si le composé a un temps de vie plus long, et les pointes locales fortes sont souvent liées à des composés émis localement et de très grande réactivité (hydrocarbures aromatiques notamment).
- Lorsque l'on trace les composés organiques importés sur le domaine (issus d'une simulation à plus grande échelle) on observe pour les zones urbaines moyennes qu'ils génèrent localement une production d'ozone d'amplitude comparable à celle que l'on peut attribuer aux émissions locales. Selon la journée, ce rapport peut doubler sur un même site (en faveur du rôle des composés importés) lors d'épisodes de stagnation continentale. Sur des zones fortement émettrices comme Paris, la part des composés importés est localement moins forte. Cette différence reste à quantifier par grand type de région.
- Sur des domaines méditerranéens, où la végétation est fortement émettrice de COV à cause des conditions climatiques estivales, la participation locale des COV biogéniques à la production nette d'ozone dans un panache régional peut atteindre 10 à 25ppbv.

Le transport et le stockage des NOx est un élément important du calcul de la réactivité transportée en Europe. Néanmoins, au sortir des villes, ce stockage peut varier très fortement en fonction du type de zone émettrice. En suivant les composés émis par des grands types de surfaces urbaines, nous avons pu observer que dans des panaches très denses où la production d'ozone était rapide et intense, l'azote était essentiellement émis sous forme oxydée, acide nitrique, PANs et nitrates

organiques. Dans ce cas, la réactivité transférée est fonction de l'espèce stockée. A l'inverse, certains panaches exportés vers le continent présentent – sur des situations météorologiquement très comparables – une production d'ozone moins rapide en raison d'une structure plus diffuse des émissions. Dans ce second cas, l'export d'azote vers le continent se réalise encore très fortement sous la forme de NO_x, ce qui implique soit une perte nette de réactivité (si les NO_x sont rapidement dilués) soit une réactivité différée vers le reste du continent. Le traçage d'un grand nombre de panaches doit permettre de quantifier ces effets mais surtout de les suivre plus loin que la demi-journée. En outre, du fait de la distribution des zones émettrices en Europe et des situations météorologiques type, nous avons pu observer que les panaches des zones urbaines présentaient des caractéristiques spatiales fortement influencées par l'environnement géographique des villes. Il n'y a donc pas de forte transposabilité des concepts de transfert de réactivité d'une ville sur l'autre, mais il doit être fait un bilan européen des transports intracontinentaux.

Pour ce qui concerne les aérosols, nous avons pu confirmer le rôle déterminant des émissions biogéniques dans l'évolution de l'aérosol organique, par la voie de l'oligomérisation. L'état de l'art des connaissances ne permet pas encore de confirmer ou d'infirmer les quantités simulées ni la localisation de l'impact de ce processus. Néanmoins il est très probable que l'apport significatif de composés biogéniques émis de façon diffuse participe à renforcer la part organique de l'aérosol sur l'ensemble du continent. Toutefois la prise en compte de précurseurs lourds semi-volatiles anthropiques ne doit pas non plus être négligée. Cette fois en revanche, c'est dans les panaches urbains que cette masse s'ajoute, participant donc à leur densification.

Dans tous ces cas, il apparaît essentiel de pouvoir travailler avec un raffinement du schéma de stockage d'azote pour recréer la mise à disposition d'azote réactif au sortir des régions urbaines. Dans le cas de recirculations de panaches (observées dans la vallée du Pô et dans tout le Sud-Est de la France notamment) ce processus s'avère déterminant pour l'accumulation de réactivité dans les masses d'air. Le raffinement du schéma organique n'apparaît pas critique pour la production directe d'ozone. Il est néanmoins probable que sur des situations très contrastées en émissions, les schémas plus simples peinent à reproduire la distribution dans le temps de la production d'ozone régionale. Néanmoins c'est surtout dans la restitution fidèle des spéciations d'émission que l'augmentation du nombre d'espèces organiques devient nécessaire à l'échelle régionale, et dans la restitution des radicaux susceptibles de transporter de l'azote qu'elle impacte la photochimie oxydante à l'échelle de l'Europe. Il est enfin clair qu'elle doit être optimisée pour soutenir la production d'aérosol organique au vu de la très grande réactivité que les espèces semi-volatiles conservent, en fonction de leur structure, dans les phases gazeuse et particulaire.

VALORISATION

1. PUBLICATIONS

Bernard Aumont, Marie Camredon, Camille Mouchel-Vallon, Stéphanie La, Farida Ouzebidour, Richard Valorso, Julia Lee-Taylor and Sasha Madronich, Modeling the influence of alkane molecular structure on secondary organic aerosol formation, *Faraday Discussions*, The Royal Society of Chemistry, DOI: 10.1039/c3fd00029j, 2013

B. Aumont, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon, M. Camredon, J. Lee-Taylor, and S. Madronich, Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7577–7589, 2012.

A. Hodzic, S. Madronich, B. Aumont, J. Lee-Taylor, T. Karl, M. Camredon, and C. Mouchel-Vallon, Limited influence of dry deposition of semivolatile organic vapors on secondary organic aerosol formation in the urban plume, *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, VOL. 40, 3302–3307, doi:10.1002/grl.50611, 2013.

Un article sur l'oligomérisation est en finalisation, il devrait être soumis cet été à ACP.

2. PRESENTATION EN CONGRES

V. Lemaire, H. Petetin, I. Coll, M. Camredon, B. Aumont, G. Siour, Development of new parameterizations for SOA production from SVOC and IVOC, EGU, Vienne, Mai 2014

Farida Ouzebidour, Marie Camredon, Yuyi Stéphanie La, Sasha Madronich, Julia Lee Taylor, Alma Hodzic, Matthias Beekmann, Guillaume Siour, Bernard Aumont, Exploration of the seasonal variation of organic aerosol composition using an explicit modeling approach, EGU, Vienne, Mai 2014

V. Lemaire; I. Coll; F. Couvidat; C. Seigneur; B. Bessagnet, Modélisation et évaluation de l'oligomérisation, Ateliers de Modélisation de l'Atmosphère, Toulouse, Janvier 2014

V. Lemaire, I. Coll, F. Couvidat, C. Seigneur and B. Bessagnet, Modelling viewpoint on oligomerization, AIR QUALITY MANAGEMENT at URBAN, REGIONAL and GLOBAL SCALES, 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, 10-13 September 2012 Istanbul –Turkey, communication orale, 2012

BIBLIOGRAPHIE

Aksoyoglu, S., Keller, J., Barmpadimos, I., Oderbolz, D., Lanz, V. A., Prevot, A. S. H. and Baltensperger, U., 2011. Aerosol modelling in Europe with a focus on Switzerland during summer and winter episodes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 7355-7373.

Altieri, K., Seitzinger, S., Carlton, A., Turpin, B., Klein, G., and Marshall, A., 2008: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR Mass Spectrometry, *Atmos. Environ.*, 42, 1476–1490, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.015.

Amann, M. and M. Lutz, 2000. The revision of the air quality legislation in the European Union related to ground-level ozone, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 78, pp 41-62.

Aumont, B., S. Szopa and S. Madronich, 2005. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol 5, pp 2497-2517.

Auvray, M., and Bey, I., 2005: Long-range transport to Europe: Seasonal variations and implications for the European ozone budget, *Journal of Geophysical Research*, 110.

Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., and Rouil, L., 2004: Aerosol modeling with CHIMERE: preliminary evaluation at the continental scale, *Atmospheric Environment*, 38, 2803–2817.

Bessagnet, B., L. Menut, G. Curci, A. Hodzic, B. Guillaume, C. Liousse, S. Moukhtar, B. Pun, C. Seigneur and M. Schulz, 2009. Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe—focus on secondary organic aerosols, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol 61.

Brönnimann, S., B. Buchmann and H. Wanner, 2002. Trends in near-surface ozone concentrations in Switzerland: the 1990s, *Atmospheric Environment*, Vol 36, pp 2841-2852.

Mouchel-Vallon, C., P. Brauer, M. Camredon, R. Valorso, S. Madronich, H. Herrmann and B. Aumont, 2013, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1023–1037.

Camredon, M., B. Aumont, J. Lee-Taylor and S. Madronich, 2007. The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol 7, pp 5599-5610.

Carlton, A. G., Bhave, P. V., Napelenok, S. L., Edney, E. D., Sarwar, G., Pinder, R. W., Pouliot, G. A. and Houyoux, M., 2010. Model representation of secondary organic aerosol in cmaq4.7. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8553-8560.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Mathur, R., Roselle, S. J. and Weber, R. J., 2008. Cmaq model performance enhanced when in-cloud secondary organic aerosol is included: Comparisons of organic carbon predictions with measurements. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8798-8802.

Carter, W. P. L, 1990.: A detail mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmospheric Environment*, 24, 481–518.

Carter, W. P. L., 2000, Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment. Final Report to the California Air Resources Board. Published by Riverside, CA (available at: <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/bycarter.htm>).

Carter, W. P. L., 2000, Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment. Final Report to the California Air Resources Board. Published by Riverside, CA (available at: <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/bycarter.htm>).

Couvidat, F. and C. Seigneur, 2011, Modeling secondary organic aerosol formation from isoprene oxidation under dry and humid conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 893–909

Couvidat, F.; Debry, É.; Sartelet, K.; Seigneur, C. A hydrophilic/ hydrophobic organic (H₂O) model: Model development, evaluation and sensitivity analysis. *J. Geophys. Res.* 2012, 117, D10304.

de Leeuw, F. A. A. M., 2000. Trends in ground level ozone concentrations in the European Union, *Environmental Science & Policy*, Vol 3, pp 189-199.

Dentener, F., van Weele, M., Krol, M., Houweling, S., and van Velthoven, P. , 2003: Trends and inter-annual variability of methane emissions derived from 1979-1993 global ctm simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 73-88.

Derwent, R. G., D. S. Stevenson, W. J. Collins, C. E. Johnson, 2004: Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 1891-1901.

Dommen, J., A. S. H. Prévôt, B. Neisinger and M. Bäumle, 2002. Characterization of the photooxidant formation in the metropolitan area of Milan from aircraft measurements, *J. Geophys. Res.*, Vol 107.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., and Pandis, S. N. , 2006: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2635–2643, doi:10.1021/es052297c.

Dzepina, K., et al., 2009, Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5681–5709.

Dzepina, K., et al., 2011, Modeling the multiday evolution and aging of secondary organic aerosol during MILAGRO 2006, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3496–3503.

EEA: European environment agency, spatial assessment of pm₁₀ and ozone concentrations in europe, 2005, in: Technical report No 1/2009, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2009.

Erisman, J. W., 2004. The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe, *Environmental Pollution*, Vol 129, pp 159-163.

Ervens, B. and S.M. Kreidenweis, 2007, SOA Formation by Biogenic and Carbonyl Compounds: Data Evaluation and Application, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3904-3910

Eu (European Union), 1999. Ozone Position Paper, Working Group on Ozone Directive and Reduction Strategy Development, Vol.

Farmer, D. K., et al., 2011, Eddy covariance measurements with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry: A new approach to chemically resolved aerosol fluxes, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 1275–1289.

Fisher, P. H., B. Brunekreef, E. Lebret, 2004: Air pollution related deaths during the 2003 heat wave in the Netherlands, *Atmospheric Environment*, 38, 1083-1085.

Gangoiti, G., A. Albizuri, L. Alonso, M. Navazo, M. Matabuena, V. Valdenebro, J. A. Garcia and M. M. Millan, 2006. Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol 6, pp 1469-1484.

Gao, S., Ng, N. L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J. W., Yoo, K. Y., Beauchamp, J. L., Hodyss, R. P. et al., 2004. Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6582-6589.

Gelbard, F., J. H. Seinfeld, 1980: Simulation of multicomponent aerosol dynamics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 78, 485-501.

Goldstein, A. H. and I. E. Galbally, 2007. "Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere." *Environmental Science & Technology* 41(5): 1514-1521.

Griffin, R. J., D. Dabdub and J. H. Seinfeld, 2002. Secondary organic aerosol - 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, Vol 107(D17).

Guerova, G., Bey, I., Attie, J. L., Martin, R. V., Cui, J., and Sprenger, M., 2006: Impact of transatlantic transport episodes on summertime ozone in Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2057-2072.

Guicherit, R. and M. Roemer, 2000. Tropospheric ozone trends, *Chemosphere*, Vol 2, pp 167-183.

Hallquist M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski, and J. Wildt, 2009, The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 3555-3762.

Havasi, A. and Z. Zlatev, 2002. Trends of Hungarian air pollution levels on a long time-scale, *Atmospheric Environment*, Vol 36, pp 4145-4156.

HCSP, 2000, Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé. Published by Haut Comité de la Santé Publique.

Hodzic, A., et al., 2010, Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5491–5514.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Aiken, A. C., Bessagnet, B., Curci, G., Fast, J., Onasch, T. B., Roux, G. and Ulbrich, I. M., 2009. Modeling organic aerosols during milagro: Importance of biogenic secondary organic aerosols. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, A537-A537.

Horowitz, L. W., A. M. Fiore, et al., 2007. "Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern United States." *J. Geophys. Res.* 112: D12S08.

Jang, M. S., Czoschke, N. M. and Northcross, A. L., 2005. Semiempirical model for organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls. *Environ. Sci. Technol.* 39, 164-174.

Jathar, S. H., Farina, S. C., Robinson, A. L., and Adams, P. J. , 2011: The influence of semi-volatile and reactive primary emissions on the abundance and properties of global organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7727–7746, doi:10.5194/acp-11-7727-2011.

Jeannet, P., R. Stübi, G. Levrat, P. Viatte and J. Staehelin, 2007. Ozone balloon soundings at Payerne (Switzerland) : Reevaluation of the time series 1967-2002 and trend reanalysis, *Journal of Geophysical Research*, Vol 112(D11302).

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L. et al., 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* 326, 1525-1529.

Kalabokas, P. D., L. G. Viras, J. G. Bartzis and C. C. Repasis, 2000. Mediterranean rural ozone characteristics around the urban area of Athens, *Atmospheric Environment*, Vol 34, pp 5199-5208.

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R. et al., 2004. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science* 303, 1659-1662.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J. et al., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053-1123.

Kalberer, M. , M. Sax and V. Samburova, 2006, Molecular Size Evolution of Oligomers in Organic Aerosols Collected in Urban Atmospheres and Generated in a Smog Chamber, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5917-5922

Kerdouci, J., B. Picquet-Varrault, et al., 2010. "Prediction of Rate Constants for Gas-Phase Reactions of Nitrate Radical with Organic Compounds: A New Structure-Activity Relationship." *Chemphyschem* 11(18): 3909-3920.

Kimmel, V., H. Tammet and T. Truuts, 2002. Variation of atmospheric air pollution under condtions of rapide economic change - Estonia 1994-1999, *Atmospheric Environment*, Vol 2002, pp 4133-4144.

Kroll Jesse H., A. W. H . Chan, N.L. Ng, R. Flagan and J. Seinfeld, 2007, Reactions of Semivolatile Organics and Their Effects on Secondary Organic Aerosol Formation, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3545-3550

Kroll, J.H., and J.H. Seinfeld, 2008 : Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 42 (16), 3593-3624.

Kroll, Jesse H. et al. "Carbon Oxidation State as a Metric for Describing the Chemistry of Atmospheric Organic Aerosol." *Nature Chemistry* 3.2, 2011: 133–139.

Kulmala, M., A., L., Pirjola, L., 1998: Parameterization for sulfuric acid / water nucleation rates, *Journal of Geophysical Research*, 103, 8301-8307.

Lamarque, J.-F., P. Hess, L. Emmons, L. Buja, W. Washington and C. Granier, 2005. Tropospheric ozone evolution between 1890 and 1990, *Journal of Geophysical Research*, Vol 110(D08304).

Lane, T. E., N. M. Donahue, and S. N. Pandis, 2008, Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model, *Atmos. Environ.*, 42, 7439–7451.

Lee-Taylor, J., S. Madronich, et al., 2011. "Explicit modeling of organic chemistry and secondary organic aerosol partitioning for Mexico City and its outflow plume." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11(24): 13219-13241.

Lewis, A.C., J.R. Hopkins, L.J. Carpenter, J. Stanton, K.A. Read, and M.J. Pilling, 2005 : Sources and sinks of acetone, methanol, and acetaldehyde in North Atlantic marine air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1963-1974.

Li, G., Zavala, M., Lei, W., Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Pandis, S. N., Canagaratna, M. R., and Molina, L. T., 2011: Simulations of organic aerosol concentrations in Mexico City using the WRFChem model during the MCMA-2006/MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3789–3809, doi:10.5194/acp-11-3789-2011.

Lim, Y. B. and Ziemann, P. J. , 2009: Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2328–2334, doi:10.1021/es803389s.

Martilli, A., A. Neftel, G. Favaro, F. Kirchner, S. Sillman and A. Clappier, 2002. Simulation of the ozone formation in the northern part of the Po Valley, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, Vol 107(D22).

Momas, I., S. Cimpelli and B. Festy, 1994. Effets de l'inhalation d'ozone sur la santé : bilan des expositions humaines contrôlées réalisées entre 1980 et 1993, *Pollution Atmosphérique*, Vol 36(142), pp 66-74.

Morris, R. E., Koo, B., Guenther, A., Yarwood, G., McNally, D., Tesche, T. W., Tonnesen, G., Boylan, J. and Brewer, P., 2006. Model sensitivity evaluation for organic carbon using two multi-pollutant air quality models that simulate regional haze in the southeastern United States. *Atmos. Environ.* 40, 4960-4972.

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

Ng, N. L., Chhabra, P. S., Chan, A. W. H., Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kwan, A. J., McCabe, D. C., Wennberg, P. O., Sorooshian, A., Murphy, S. M., Dalleska, N. F., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. , 2007: Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5159–5174, doi:10.5194/acp-7-5159-2007.

Nolle, M., R. Ellul, G. Heinrich and H. Gusten, 2002. A long-term study of background ozone concentrations in the central Mediterranean - diurnal and seasonal variations on the island of Gozo, *Atmospheric Environment*, Vol 36, pp 1391-1402.

Odum, J., Hoffman, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R., and Seinfeld, 1996, J.: Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580–2585, doi: 10.1021/es950943+.

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 alpha-pinene / beta-pinene / sabinene / delta³-carene / and cyclohexene / Ozone systems, *Environmental Science & Technology*, Vol 35, pp 1164-1172.

Parrish, D. D., Millet, D. B., and Goldstein, A. H., 2009: Increasing ozone in marine boundary layer inflow at the west coasts of north america and europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1303-1323.

Perring, E., T. H. Bertram, et al., 2010, *Atmospheric Chemistry and Physics* 10(15):7215-7229.

Presto, A. A., K. E. H. Hartz and N. M. Donahue, 2005a. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 39(18), pp 7036-7045.

Presto, A. A., K. E. H. Hartz and N. M. Donahue, 2005b. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 2. Effect of NO_x concentration, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 39(18), pp 7046-7054.

Presto et al. , 2009, *Environ. Sci. Technol.*,43, 4744-4749.

Presto, A. A., Miracolo, M. A., Donahue, N. M., and Robinson, A. L. , 2010: Secondary organic aerosol formation from high-NO_x photo-oxidation of low volatility precursors: n-alkanes, *Environ.Sci. Technol.*, 44, 2029–2034, doi:10.1021/es903712r.

Pun, B. K. and C. Seigneur, 2007. Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol 7(9), pp 2199-2216.

Pun, B. K., 2008. Development and initial application of the sesquiversion of MADRID, *J. Geophys. Res.*, Vol 113(D12), pp D12212.

Pun, B., Seigneur, C., and Lohman, K., 2006: Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data, *Environmental Science & Technology*, 40, 4722-4731.

R. Suarez-Bertoa, B. Picquet-Varrault, W. Tamas, E. Pangui, C. Gaimoz, R. Durand-Jolibois, J-F. Doussin, Atmospheric reactivity of functionalized organic nitrates, The 22th International Symposium Gas Kinetics 2012, Boulder (Etats-Unis), juin 2012.

Raventos-Duran, T., M. Camredon, et al., 2010. "Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10(16): 7643-7654.

Robinson, A. L., N. M. Donahue, et al., 2007. "Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging." *Science* 315(5816): 1259-1262.

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, *Atmospheric Environment*, Vol 35, pp 6277-6297.

Scoggins, A., T. Kjellstrom, G. Fisher, J. Connor and N. Gimson, 2004. Spatial analysis of annual air pollution exposure and mortality, *Science of The Total Environment*, Vol 321, pp 71-85.

Seinfeld, J. and J. F. Pankow, 2003. Organic atmospheric particulate material, *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol 54(121-140).

Sheehan, P.E., and F.M. Bowman, 2001, Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations, *Environmental Science & Technology*, 35 (11), 2129-2135.

Simpson, D. et al., 2007. Modeling carbonaceous aerosol over Europe: Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns, *J. Geophys. Res.*, 112, D23814, doi:10.1029/2006JD008158.

Singh, H.B., Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, and J. Snow, 2001, Evidence from the pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds, *Nature*, 410, 10781081.

Singh, H.B., L.J. Salas, R.B. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M.J. Evans, B.D. Field, D.J. Jacob, D. Blake, B. Heikes, R. Talbot, G. Sachse, J.H. Crawford, M.A. Avery, S. Sandholm, and H. Fuelberg, 2004, Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *Journal of Geophysical Research*, 109, D15S07, doi:10.1029/2003JD003883.

Stockwell, W. R., F. Kirchner, M. Kuhn and S. Seefeld, 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research*, Vol 102, pp 25847-25879.

Suzuki, T., Ohtaguchi, K., and Koide, K. , 1992: Application of principal components analysis to calculate Henry's constant from molecular structure, *Computers Chem.*, 16, 41-52.

Szopa, S., Foret, G., Menut, L., and Cozic, A., 2009: Impact of large scale circulation on European summer surface ozone: consequences for modeling, *Atmospheric Environment*, 43, 1189-1195, doi: doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.039.

Tainio, M., M. Sofiev, M. Hujo, J. T. Tuomisto, M. Loh, M. J. Jantunen, A. Karppinen, L. Kangas, N. Karvosenoja, K. Kupiainen, P. Porvari and J. Kukkonen, 2009. Evaluation of the European population

intake fractions for European and Finnish anthropogenic primary fine particulate matter emissions, *Atmospheric Environment*, Vol 43(19), pp 3052-3059.

Takekawa, H., H. Minoura and S. Yamazaki, 2003. Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, Vol 37(24), pp 3413-3424.

Troen, I. and Mahrt, L., 1986: A simple model of the atmospheric boundary layer: Sensitivity to surface evaporation, *Bound.-Layer Meteorol.*, 37, 129–148.

Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., and Pandis, S. N., 2010: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 525–546, doi:10.5194/acp-10-525-2010.

Turpin, B. J., P. Saxena and E. Andrews, 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment*, Vol 34(18), pp 2983-3013.

Valorso, R., Aumont, B., Camredon, M., Raventos-Duran, T., Mouchel-Vallon, C., Ng, N. L., Seinfeld, J. H., Lee-Taylor, J., and Madronich, S. , 2011: Explicit modelling of SOA formation from α -pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6895–6910, doi:10.5194/acp-11-6895-2011.

Varotsos, C., K. Y. Kondratyev and M. Efstathiou, 2001. On the seasonal variation of the surface ozone in Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, Vol 35, pp 315-320.

Volkamer, R., J. L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L. T. Molina, D. R. Worsnop and M. J. Molina, 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, Vol 33.

Wang, L., Khalizov, A. F., Zheng, J., Xu, W., Ma, Y., Lal, V. and Zhang, R. Y., 2010. Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics. *Nat. Geosci.* 3, 238-242.

Wesely, M. L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment* (1967), Vol 23(6), pp 1293-1304.

Wisthaler, A., A. Hansel, R.R. Dickerson, and P.J. Crutzen, 2002, Organic trace gas measurement by PTR-MS during INDOEX 1999, *Journal of Geophysical Research*, 107, 8024, doi10.1029/2001JD000576.

Zhang, Q., Jimenez, J., Canagaratna, M., Allan, J., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M., Takami, A., Middlebrook, A., Sun, Y., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., De-Carlo, P., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R., Rautiainen, J., Sun, J., Zhang, Y., and Worsnop, D. , 2007: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, doi: 10.1029/2007GL029979.

ANNEXE 1. DESCRIPTION DU MODELE CHIMERE (EXTRAIT D'UN PAPIER A SOUMETTRE)

The CHIMERE model can be run from the regional to the continental scale, with horizontal resolutions ranging from 1 to 100km. To account for atmospheric chemistry, CHIMERE uses by default the MELCHIOR2 gas-phase chemical scheme (120 reactions for 44 gaseous species) which is adapted from the original EMEP mechanism and is a reduced version of the MELCHIOR1 mechanism, obtained by Carter's method. The gas-phase chemical mechanism for secondary organic aerosol has been described in detail by (Pun et al, 2006).

A sectional aerosol module provides the evolution of the concentrations of 7 particulate species: primary particle material, nitrate, sulfate, ammonium, biogenic SOA, anthropogenic SOA and water (Bessagnet et al., 2008; Schmidt et al., 2001; Bessagnet et al., 2004). Aerosol particles are described using 8 size bins ranging from 10 nm to 40 μm . Physical processes taken into account are coagulation (Gelbard and Seinfeld, 1980), absorption (Nenes et al., 1998) and nucleation for sulfuric acid (Kulmala et al., 1998). The equilibrium concentrations of inorganic species are computed by the thermodynamic module ISORROPIA (version 1.7) presented in Nenes et al. (1988). The distribution of secondary organic species between the gas and aerosol phases is calculated through a temperature dependent partitioning coefficient as described in Pankow (1994). In this version of the CHIMERE model, SOA formation is processed through the oxidation of 5 biogenic gaseous precursor species (isoprene, α -pinene, β -pinene, limonene, ocimene and humulene) and 4 anthropogenic precursor species (benzene, toluene, trimethylbenzene and a species accounting for C4-C10 alkanes). As for condensable species, both hydrophilic (following Henry's law) and hydrophobic (following Raoult's law) behaviors are considered: they are represented by

- six hydrophilic surrogates including an anthropogenic non-dissociative species (AnA0D), an anthropogenic once-dissociative species (AnA1D), an anthropogenic twice-dissociative species (AnA2D), a biogenic non-dissociative species (BiA0D), a biogenic once-dissociative species (BiA1D) and a biogenic twice-dissociative species (BiA2D)
- three hydrophobic species comprising two anthropogenic species with low and moderate saturation vapor pressure (AnBIP and AnBmP) and a biogenic species with moderate saturation vapor pressure (BiBmP)
- two surrogate compounds for the isoprene oxidation products (ISOPA1, ISOPA2); Wesely's (1989) formulation is used for dry deposition.

In the model, horizontal advection is calculated using the Van Leer second order scheme and boundary layer turbulence is represented as a diffusion phenomenon, following Troen and Mahrt (1986). Vertical winds are diagnosed through a bottom-up mass balance scheme. Dry deposition is coded as in Wesely (1989) and photolytic rates may be attenuated using liquid water or relative humidity. Finally, the numerical time solver uses the TWOSTEP method.

ANNEXE 2. GECKO-A

Le LISA a développé, en collaboration avec le NCAR (Boulder, Colorado), un système d'auto-génération de schémas chimiques (GECKO-A) permettant d'écrire de manière explicite l'oxydation des COV en phase gazeuse (Aumont et al. 2005). En pratique, ce système permet de décrire de façon exhaustive les transformations de plusieurs centaines de milliers d'intermédiaires organiques impliqués dans l'oxydation atmosphérique des hydrocarbures. De par cette description explicite des processus, les schémas chimiques générés par GECKO-A sont particulièrement adaptés pour explorer les impacts à longue distance de l'oxydation des hydrocarbures en présence de NO_x sur la composition des phases gazeuse et particulaire.