



**HAL**  
open science

## Modélisation des particules : Participation à Eurodelta et étude au voisinage d'une raffinerie

Valentin Raffort

► **To cite this version:**

Valentin Raffort. Modélisation des particules : Participation à Eurodelta et étude au voisinage d'une raffinerie. Océan, Atmosphère. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1178 . tel-01625284

**HAL Id: tel-01625284**

**<https://pastel.hal.science/tel-01625284>**

Submitted on 27 Oct 2017

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

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



UNIVERSITÉ  
— PARIS-EST



## Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Soutenue publiquement le 27 juin 2017 par

**Valentin Raffort**

pour l'obtention du titre de docteur  
de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences et techniques de l'environnement

---

### Modélisation des particules : Participation à Eurodelta et étude au voisinage d'une raffinerie

---

Jury composé de

D <sup>r</sup> Didier Hauglustaine	LSCE	rapporteur
D <sup>r</sup> Valérie Nollet	PC2A	rapporteur
P <sup>r</sup> Yang Zhang	North Carolina state University	examinatrice
P <sup>r</sup> Isabelle Coll	UPEC, LISA	examinatrice
D <sup>r</sup> Catherine Juery	Total Raffinage-Chimie	examinatrice
D <sup>r</sup> Olivier Duclaux	Total Raffinage-Chimie	co-encadrant de thèse
P <sup>r</sup> Christian Seigneur	ENPC, CEREА	directeur de thèse
D <sup>r</sup> Yelva Roustan	ENPC, CEREА	co-encadrant de thèse





# Résumé

Les modèles Eulériens de chimie-transport simulent les phénomènes de formation des polluants atmosphériques dans des mailles de résolution horizontale qui sont généralement de l'ordre de plusieurs kilomètres. Les panaches issues des sources industrielles, de dimensions initiales de l'ordre du mètre, sont donc artificiellement dilués, détériorant alors la représentation de leur impact potentiel sur la qualité de l'air ambiant. Une approche de modèle de panache sous-maille peut-être mise en œuvre pour traiter ce problème. Le modèle de panache sous-maille de Polyphemus traite les émissions des sources ponctuelles industrielles par l'intermédiaire d'un modèle à bouffées gaussiennes qui interagit dynamiquement avec un modèle eulérien. Ceci permet de modéliser la qualité de l'air à grande échelle (régionale à continentale), tout en gardant une bonne représentation des panaches, y compris à l'échelle locale.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont permis d'améliorer le modèle de panache sous-maille de Polyphemus en intégrant une représentation plus fine de la granulométrie des particules, et d'approfondir les évaluations du modèle à différentes échelles. Ils ont été réalisés selon deux phases principales.

La première consiste en l'évaluation à l'échelle continentale du modèle eulérien de Polyphemus dans le cadre de l'exercice d'intercomparaison Eurodelta. La phase actuelle du programme vise à étudier les tendances de pollution à l'échelle de l'Europe sur les vingt dernières années, ainsi que la sensibilité de ces tendances modélisées aux données météorologiques, aux émissions européennes et aux émissions extra-européennes (implicitement représentées par les conditions aux limites). Dans ce contexte, les performances du modèle eulérien de Polyphemus sont évaluées en comparaison à sept autres modèles. Pour cette thèse, l'étude se concentre plus spécifiquement sur l'évaluation de la modélisation des concentrations en aérosols organiques secondaires (AOS), et leurs sensibilités aux différentes paramétrisations utilisées par les modèles participants.

La seconde phase présente l'utilisation du modèle de panache sous maille de Polyphemus dans le contexte de différentes campagnes de mesures. En premier lieu, le modèle est appliqué dans le contexte d'une campagne de mesures réalisée en avril 2013 au voisinage de la raffinerie Total de Grandpuits en Seine-et-Marne. Cette étude a permis d'évaluer les performances du modèle à l'échelle de la région Île-de-France et à l'échelle locale. La contribution de la raffinerie aux concentrations en particules inhalables, en interaction avec les autres sources locales, a été analysée. En second lieu, le modèle est appliqué dans le contexte des deux campagnes d'observation du projet TEMMAS (« TEledetection, Measurement, Modeling of Atmospheric pollutants on industrial Site »), réalisées au voisinage de la raffinerie Total de La Mède dans les Bouches-du-Rhône en septembre 2015 et février 2016. Les performances du modèle sont évaluées en comparaison à des mesures intensives de concentrations en masse et en nombre et de composition des particules au voisinage de la raffinerie de la Mède.

# Abstract

Eulerian Chemical-Transport Models (CTM) simulate the formation of atmospheric pollutants in gridded domain with horizontal resolutions that are usually of the order of several kilometers. Industrial plumes emitted from elevated stacks with initial dimensions of a few meters are, therefore, artificially diluted in those grid cells, thereby deteriorating the representation of their potential impact on local air quality. A Plume-in-Grid modeling approach may be used to improve the representation of industrial plumes. The Polyphemus Plume-in-Grid model treats point source emissions with a Gaussian puff model, dynamically interacting with an Eulerian model. This approach allows one to model air quality at several scales (regional to continental) while ensuring a good representation of industrial plumes from local to continental scales.

In this thesis, the Polyphemus Plume-in-Grid model has been improved by integrating a finer representation of the particle size distribution. Several studies were also conducted in order to further the model performance evaluation at various scales. This thesis consists of two main parts.

The first part covers the evaluation of the Polyphemus Eulerian model at the continental scale, in the context of the Eurodelta model inter-comparison project. The current phase of Eurodelta consists in studying pollution trends at the European scale over the past two decades and the sensitivity of those trends to meteorology, European emissions, and extra-European emissions (represented in the models by the boundary conditions). In this context, the performance statistics of the Polyphemus Eulerian model are evaluated in comparison to seven other CTM. This thesis focuses principally on secondary organic aerosol (SOA) modeling, and their sensitivity to various parameterisations used in the participating CTM.

The second part presents applications of the Polyphemus Plume-in-Grid model to different field measurement campaigns. The first campaign focuses on the month of April 2013, in the vicinity of the Total refinery of Grandpuits, Seine-et-Marne. Model performance is evaluated at the regional scale, with the refinery sources treated with the Plume-in-Grid representation. The refinery contribution to local inhalable particle concentrations, in interaction with local sources, is analyzed. Next, the model is applied to two measurement campaigns of the TEMMAS project (« TEledetection, Measure, Modeling of Atmospheric pollutants on industrial sites »), conducted in the vicinity of the Total refinery at La Mède, Bouches-du-Rhône, in September 2015 and February 2016. The performance of the Polyphemus Plume-in-Grid model is evaluated with intensive measurements of mass concentrations, number concentrations, and chemical composition of particles in the vicinity of the refinery.

# Remerciements

Je remercie Total Raffinage-Chimie d'avoir financé mes travaux de thèse, ainsi que le post-doctorat à l'issue de celle-ci.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse, Christian Seigneur et Olivier Duclaux, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour leur aide tout au long de ces trois années (notamment sur les aspects chimiques), ainsi que Yelva Roustan, pour sa bonne humeur, sa disponibilité et pour la qualité de son encadrement.

Je remercie par ailleurs Valérie Nollet et Didier Hauglustaine d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ma thèse, ainsi que pour la qualité de leurs remarques sur mon manuscrit. Merci à Isabelle Coll d'avoir présidé mon jury de thèse, et Yang Zhang et Catherine Juery pour leur rôles d'examinatrices.

Merci également à mes collègues du CEREА, en particulier Youngseob Kim et Karine Sar-telet pour leurs entrain lors des pauses footing, des courses à Vincennes, ainsi que pour leur aides sur les aspects plus techniques de ma thèse. Merci à Shupeng Zhu pour son aide sur la partie nombre du modèle (et de m'avoir fait découvrir la cuisine chinoise), Sylvain Doré pour son aide précieuse sur toutes les questions informatiques, et bien sûr à Véronique Dehlinger pour toutes les questions administratives. Je souhaite de plus remercier Marc Bocquet, Vivien Mallet, Jean-Matthieu Haussaire, Laëtitia Girault, Laëtitia Thouron, Charbel Abdallah, Vincent Loizeau, Ruiwei Chen, Mounir Chrit, Anthony Fillion, Alban Farchi, Arnaud Quérel, Nicolas Cherin, Alban Farchi, Marwa Majdi, Carole Legorgeu et Luc Musson Genon avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler durant ces trois années aux CEREА, et en particulier à partager les nombreux gâteaux d'anniversaires.

Merci à toute l'équipe du LQA de Total (Olivier, Ludovic, Catherine, Pierre, Céline, Sarah, Florent et Guillemette) pour m'avoir accueilli en stage et en post-doctorat, et développer mon intérêt pour les problématiques industrielles.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents pour leurs encouragements et pour leur aide à la préparation de ma soutenance, toute ma famille et ma belle-famille d'être venue partager mes derniers jours en tant que doctorant, et bien évidemment je remercie tout particulièrement Marjolein pour son soutien sans failles depuis toutes ces années.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Pollution particulaire . . . . .	1
1.1.1	Origine des aérosols . . . . .	1
1.1.2	Effets sur le climat et l'environnement . . . . .	2
1.1.3	Effets sur la santé . . . . .	3
1.2	Modélisation de la pollution atmosphérique . . . . .	4
1.2.1	Modèles de Chimie-Transport . . . . .	5
1.2.2	Modèles de panache sous-maille . . . . .	10
1.2.3	Modélisation des aérosols . . . . .	12
1.3	Objectifs et plan de thèse . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Évaluation du modèle Eulérien de Polyphemus dans le cadre du projet européen Eurodelta Trend analysis</b>	<b>17</b>
2.1	Introduction . . . . .	17
2.1.1	Description de l'exercice Eurodelta-Trend . . . . .	17
2.1.2	Description des simulations . . . . .	20
2.2	Évaluation des performances de Polyphemus . . . . .	22
2.2.1	Indicateurs statistiques et critères retenus . . . . .	22
2.2.2	Évaluation de la modélisation des polluant gazeux . . . . .	23
2.2.3	Cas des particules PM <sub>10</sub> et PM <sub>2.5</sub> . . . . .	29
2.3	Conclusions . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Étude de la formation des aérosols organiques secondaires dans le cadre du projet européen Eurodelta</b>	<b>38</b>
3.1	Introduction . . . . .	39
3.2	Eurodelta-Trends models and setup . . . . .	41
3.2.1	Model descriptions . . . . .	41
3.2.2	SOA module descriptions . . . . .	43
3.2.3	Modeling setup . . . . .	45
3.3	Comparison to measurements . . . . .	46
3.3.1	Reference year 2010 . . . . .	46
3.3.2	Comparison to previous evaluations . . . . .	50
3.4	SOA formation . . . . .	51
3.4.1	SOA contribution to total OM . . . . .	52
3.4.2	Anthropogenic Secondary Organic Aerosols . . . . .	55
3.4.3	Biogenic Secondary Organic Aerosols . . . . .	57
3.5	Conclusions . . . . .	61

<b>4</b>	<b>Application du modèle « Plume-in-Grid » : Raffinerie de Grandpuits</b>	<b>64</b>
4.1	Modélisation « Plume-in-Grid » de la raffinerie de Grandpuits : Juillet 2009 . . . .	64
4.1.1	Introduction . . . . .	65
4.1.2	Model description . . . . .	65
4.1.3	Model simulations . . . . .	66
4.1.4	Results . . . . .	68
4.1.5	Conclusions . . . . .	72
4.2	Campagne de mesures Total : Avril 2013 . . . . .	72
4.2.1	Amélioration du modèle . . . . .	73
4.2.2	Description des simulations . . . . .	79
4.2.3	Évaluation de la modélisation des polluants gazeux . . . . .	80
4.2.4	Évaluation de la modélisation des particules . . . . .	85
4.2.5	Contribution de la raffinerie à la concentration locale en PM . . . . .	88
4.2.6	Composition chimique de la contribution de la raffinerie . . . . .	91
4.2.7	Conclusions . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Campagnes de mesures TEMMAS</b>	<b>96</b>
5.1	Présentation du projet TEMMAS . . . . .	96
5.1.1	Campagnes de mesures . . . . .	97
5.1.2	Description des simulations . . . . .	100
5.2	Évaluation par comparaison aux mesures d'AirPACA . . . . .	103
5.2.1	Échelle des Bouches-du-Rhône . . . . .	103
5.2.2	Voisinage de la raffinerie . . . . .	105
5.3	Évaluation par comparaison aux mesures de la plate-forme Massalya . . . . .	111
5.3.1	Concentrations des PM <sub>1</sub> . . . . .	112
5.3.2	Composition chimique des PM <sub>1</sub> . . . . .	115
5.3.3	Concentrations en nombre de particules . . . . .	120
5.3.4	Conclusions . . . . .	125
<b>6</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>126</b>
6.1	Conclusions . . . . .	126
6.2	Perspectives . . . . .	127
	<b>Valorisation scientifique</b>	<b>129</b>
<b>A</b>	<b>Sensitivity analysis of organic matter and secondary organic aerosol formation in the context of EURODELTA-Trends - Supplementary materials</b>	<b>131</b>
<b>B</b>	<b>Comparaison des résultats des modèles « Plume-in-Grid » et eulérien de Poly- phemus aux mesures de la campagne TEMMAS d'hiver</b>	<b>140</b>

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Pollution particulaire

#### 1.1.1 Origine des aérosols

Les aérosols sont généralement définis comme un ensemble de particules, solides ou liquides, en suspension dans l'air ou dans un gaz. Les particules peuvent être émises dans l'atmosphère à travers diverses sources :

- Naturelles, via les phénomènes d'érosion par le vent, mise en suspension des sels marins par les vagues, éruptions volcaniques.
- Anthropiques, avec comme principales sources les émissions du trafic routier, de l'industrie et du chauffage résidentiel.

Les particules émises directement dans l'atmosphère sont qualifiées de particules primaires. Les particules peuvent également se former dans l'atmosphère à partir des molécules gazeuses de faible volatilité qui peuvent soit former de nouvelles particules par nucléation, soit se condenser sur des particules existantes. Cette fraction particulaire est alors qualifiée de secondaire. En fonction de ces diverses origines, les particules présentent une grande variété dans leurs caractéristiques physiques et chimiques (Putaud et al., 2010).

Les particules primaires de sources naturelles (e.g. érosion, volcans, sels maritimes) peuvent être inertes (poussières minérales), inorganiques (sels maritimes composés de sodium, chlore, sulfate) et organiques, et sont en général de diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$ .

Les particules primaires d'origines anthropiques sont émises par le secteur industriel, les échappements du trafic routier et le chauffage, et sont de granulométrie plus fine, de diamètre généralement inférieur à 1  $\mu\text{m}$ . Celles émises par les phénomènes d'abrasion (freins, pneus, chaussées), les activités agricole, les activités de construction sont plutôt des particules grossières (de diamètre supérieur à 2,5  $\mu\text{m}$ ).

La fraction secondaire des particules, formée à partir des précurseurs gazeux, est majoritairement composée de sulfate, nitrate, ammonium et de matière organique. Les principaux précurseurs sont les émissions du secteur énergétique (notamment la combustion de sources fossiles), de l'agriculture, de la combustion de biomasse, et des émissions de composés organiques volatils de la végétation (COV biogéniques). Par ailleurs, les récentes études ont montré qu'une

large proportion des particules organiques émises sont issues de la condensation de composés organiques semi-volatils (SVOC) primaires, non répertoriés dans les inventaires d'émissions (Robinson et al., 2007).

La végétation est une source importante en été, car les COV biogéniques sont formés lors de la photosynthèse, qui est dépendante du flux de rayonnement solaire. Ces conditions sont de plus favorables à la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA). La concentration de particules de l'atmosphère est ainsi dépendante des émissions, à la fois biogéniques et anthropiques, mais également des conditions atmosphériques (température, humidité, rayonnement solaire...).

En fonction de leurs origines, les aérosols atmosphériques présentent de grandes variétés de caractéristiques (composition chimique, granulométrie...), et notre compréhension des effets des aérosols sur l'atmosphère reste limitée. Les récentes études classifient ces effets en fonction de leurs impacts sur la santé ou le climat.

### 1.1.2 Effets sur le climat et l'environnement

Les effets des particules sur le climat sont complexes et classés selon leurs impacts directs, indirects ou semi-directs sur le bilan radiatif terrestre. Les effets directs sur le bilan radiatif sont causés par la diffusion et l'absorption du rayonnement solaire et du rayonnement infrarouge reçues et émis. Les particules présentes dans l'atmosphère peuvent absorber une partie de ces rayonnements (principalement le carbone-suie, aussi appelé "black carbon", et certains composés organiques, appelé "brown carbon"). L'énergie absorbée peut-être convertie sous forme de chaleur, conduisant à un réchauffement de l'atmosphère (forçage radiatif positif). Par ailleurs, les particules réfléchissent une partie du rayonnement solaire, conduisant à un refroidissement de l'atmosphère (forçage radiatif négatif). Les effets positifs ou négatifs sur le forçage radiatif dépendent des caractéristiques des particules (tailles, formes, composition chimique). Les particules de sulfate, de poussières désertiques et d'ammonium, diffusent le rayonnement solaire, présentant ainsi un forçage radiatif négatif. Les particules de suie absorbent le rayonnement conduisant à un forçage radiatif positif.

Les effets indirects résultent des modifications des propriétés des nuages dues à la présence de particules pouvant servir de noyau de nucléation (« Cloud Condensation Nuclei », CCN). Une augmentation de CCN dans un nuage augmente la quantité de gouttelettes d'eau (Twomey, 1977). Les gouttelettes d'eau formées sont alors plus nombreuses et, pour une teneur en eau donnée, plus petites, diminuant l'efficacité de précipitation, et conduisant à une augmentation de la durée de vie des nuages. De plus, des gouttelettes plus petites réfléchissent davantage le rayonnement solaire, conduisant à un forçage radiatif négatif. Les effets semi-directs sont associés aux aérosols présentant des propriétés d'absorption du rayonnement, pouvant modifier les propriétés des nuages sans agir en tant que CCN. L'absorption du flux solaire réduit le rayonnement au sol, et cause une réduction de la température dans les basses couches de l'atmosphère. À plus haute altitude, l'absorption du flux solaire réchauffe l'air à proximité des particules, ce qui conduit à une diminution de la convection à haute altitude et de l'humidité relative. Ces effets résultent en une évaporation des nuages présents, et une diminution de la probabilité de formation d'autres nuages. La réduction de la couverture nuageuse conduit ainsi à un léger effet positif sur le bilan radiatif. En dernier lieu, les phénomènes de dépôt des particules absorbantes (suiées) sur la neige et la glace diminuent les propriétés de réflexion (albédo) du sol et conduisent à un réchauffement. Plusieurs effets des particules sur le bilan radiatif global sont ainsi en concurrence. Le forçage radiatif global en 2005 est présenté en Figure 1.1, et montre que le résultat des effets directs et



indirects des aérosols conduisent en moyenne à un forçage radiatif négatif, et donc à un effet de refroidissement de l'atmosphère.

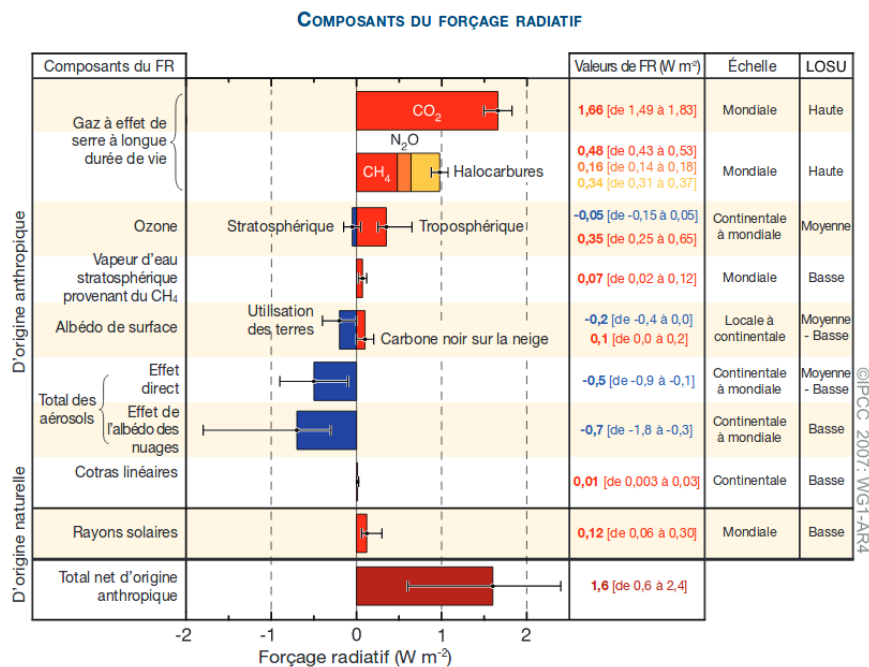


FIGURE 1.1 – Forçage radiatif (FR) moyen global pour l'année 2005 par rapport à 1750, pour CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, et les aérosols. LOSU indique le niveau de compréhension scientifiques (« Level Of Scientific Understanding »). Les barres rouges indiquent les effets positifs sur le forçage radiatif et les barres bleues les effets négatifs. Source : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC, 2007)

La pollution particulaire peut également contribuer aux phénomènes de pluies acides. Ces phénomènes sont causés par la condensation des gaz semi-volatils en phase particulaire et notamment de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). La condensation des acides diminue le pH des aérosols, et cause des pluies acides lors du lessivage, responsable d'effets négatifs sur l'environnement et les bâtiments. L'accumulation d'ammoniac et d'ammonium dans le sol, suite aux phénomènes de dépôts, peut conduire à des excès de nutriments assimilés dans le sol (eutrophisation), responsable d'effets négatifs sur les écosystèmes.

### 1.1.3 Effets sur la santé

Les effets des particules atmosphériques sur la santé sont dus à la pénétration des particules dans le système respiratoire par inhalation. La Figure 1.2 présente la profondeur de pénétration des particules dans le système respiratoire en fonction de leurs diamètres. Les particules de diamètres supérieurs à 10  $\mu m$  sont en grande partie bloquées au niveau du nez et de la gorge, et ne sont donc pas considérées comme nocives. Les particules de diamètre inférieurs à 10  $\mu m$  (PM<sub>10</sub>) peuvent en revanche pénétrer dans le système respiratoire, jusque dans les poumons, et être responsables d'inflammation, voire de sévères problèmes de troubles respiratoires pour les personnes sensibles (Seaton et al., 1995 ; Tolbert et al., 2000). En particulier, les particules

fines ( $PM_{2,5}$ ) peuvent se fixer dans les bronches, voire entraver la circulation dans les alvéoles pulmonaires dans le cas des particules ultrafines (de diamètre inférieur à  $0,1\ \mu m$ ), et causer des troubles cardio-vasculaires (Polichetti et al., 2009).

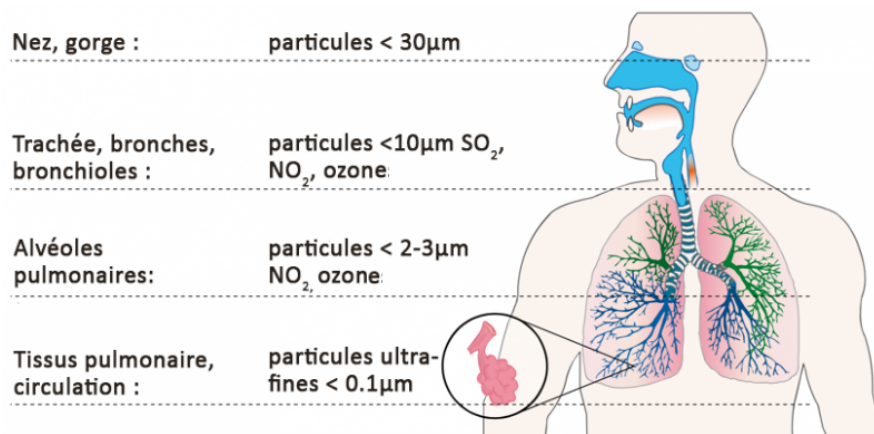


FIGURE 1.2 – Pénétration des particules atmosphériques dans le système respiratoire en fonction du diamètre des particules. Source : Explor'air (<http://explor-air.ch>)

Les impacts de la pollution particulaire sur la santé ont été confirmés par les récentes études scientifiques. À l'échelle globale, les effets de l'exposition aux  $PM_{10}$  sont estimés responsables de 3,7 millions de morts prématurées en 2012 par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2014). Ces impacts sanitaires sont attribuables à 80% aux impacts cardio-vasculaires des particules, à 14% aux infections pulmonaires, et 6% aux cancers des poumons. En considération de ces impacts sanitaire, les recommandations suivantes ont été élaborées par l'OMS :

- $PM_{10}$  : concentration annuelle inférieure à  $20\ \mu g.m^{-3}$
- $PM_{2,5}$  : concentration annuelle inférieure à  $10\ \mu g.m^{-3}$

Les seuils maximaux de concentrations de PM définis par l'Europe sont les suivants (EU Air Quality Standards, 2015) :

- $PM_{10}$  : concentration annuelle inférieure à  $40\ \mu g.m^{-3}$
- $PM_{2,5}$  : concentration annuelle inférieure à  $25\ \mu g.m^{-3}$ , avec une valeur cible annuelle de  $20\ \mu g.m^{-3}$  à partir de 2020

La législation européenne impose de plus un seuil pour les  $PM_{10}$  de  $50\ \mu g.m^{-3}$ , en moyenne journalière. L'OMS recommande également un seuil de  $25\ \mu g.m^{-3}$  pour les  $PM_{2,5}$  en moyenne journalière, à ne pas dépasser plus de 3 jours par an.

## 1.2 Modélisation de la pollution atmosphérique

Afin d'étudier les effets des particules sur l'atmosphère et de déterminer les contributions anthropiques à la pollution particulaire, des modèles de qualité de l'air ont été développés. Ces modèles résolvent numériquement les équations physico-chimiques représentant l'évolution des polluants atmosphériques dans des espaces à une, deux ou trois dimensions.

### 1.2.1 Modèles de Chimie-Transport

Les différents types de modèles existant sont adaptés à l'étude de l'atmosphère à différentes échelles.

- L'échelle globale, de résolution horizontale caractéristique de l'ordre de la centaine de kilomètres, correspond à la planète entière.
- La méso-échelle, de résolution horizontale caractéristique de un à quelques dizaines de kilomètres, correspond aux domaines régionaux ou continentaux. Le domaine n'étant pas fermé, des conditions aux limites, souvent issues de modèles globaux, deviennent nécessaires.
- Les modèles de petite échelle, de résolution horizontale caractéristique de l'ordre de la dizaine de mètres, et adaptés à la modélisation des rues ou des panaches industriels.

Les influences des différents processus chimiques dépendent de l'échelle considérée, les modèles adaptés aux différentes échelles ont des formulations très différentes. À l'échelle régionale, les modèles de chimie-transport (« Chemical Transport Model », CTM) sont couramment utilisés pour modéliser les processus gouvernant la pollution atmosphérique. Les différents processus traités dans les CTM sont décrits en Figure 1.3.

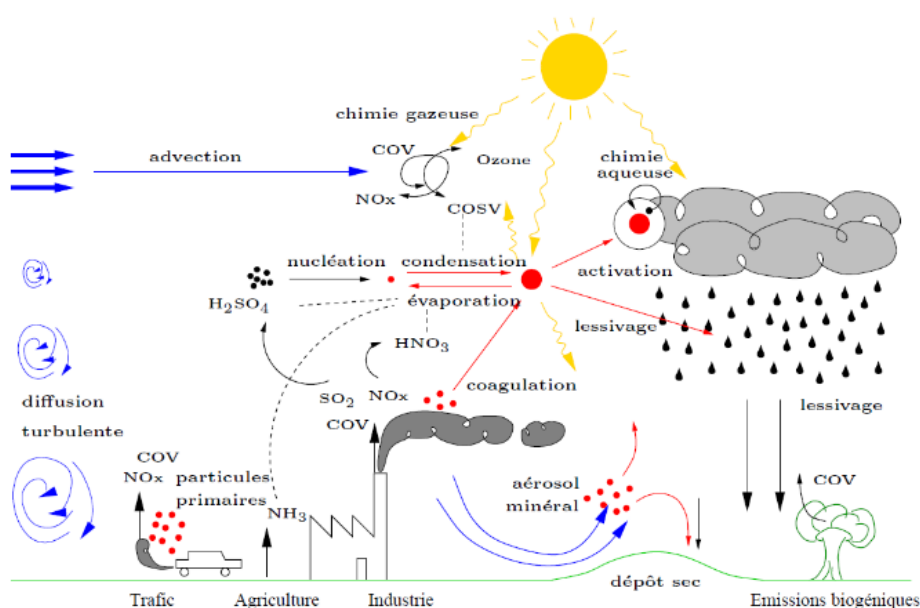


FIGURE 1.3 – Processus traités dans les modèles de chimie-transport (Sportisse, 2008).

Dans les CTM méso-échelles, l'évolution de la concentration en polluants est décrite par l'équation de diffusion réactive, qui comprend les termes d'advection, de diffusion turbulente et de transformation. L'advection correspond au transport des polluants par le vent, la diffusion turbulente mène à la dispersion des polluants dans l'atmosphère, et les transformations incluent un grand nombre de processus physico-chimiques impliquant des polluants gazeux, particulaires et aqueux. Par ailleurs, les processus d'émissions de polluants dans l'atmosphère et de dépôts

par processus secs et par lessivage par les précipitations sont inclus. Les CTM utilisés dans cette thèse, résolvent cette équation dans un espace à trois dimensions pour un ensemble d'espèces qui interagissent dans l'atmosphère. L'équation d'advection-diffusion turbulente est décrite ci-dessous pour une espèce  $i$  :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{v} c_i) = -\text{div}(\overline{\mathbf{v}' c'_i}) + \chi_i(c_i) + S_i + P_i \quad (1.1)$$

avec  $c_i$  la concentration moyenne de l'espèce  $i$  (représentative à l'échelle de la maille retenue pour la simulation) et  $c'_i$  la perturbation locale par rapport à la moyenne temporelle de la concentration de l'espèce  $i$ .  $v$  correspond au vent moyen, et  $v'$  à ses perturbations temporelles par rapport à la valeur moyenne. Le premier terme décrit l'évolution temporelle de la concentration moyenne de l'espèce  $i$ . Le terme d'advection  $\text{div}(\mathbf{V} c_i)$  représente le transport par le champ de vent, et le terme de diffusion turbulente  $-\text{div}(\overline{\mathbf{V}' c'_i})$  régit principalement le transport vertical, en limite de zone de convection.  $\chi_i(c_i)$  est le terme de production ou de destruction de l'espèce, par transformation physico-chimique. Il peut-être fonction des concentrations d'autres espèces et des conditions environnementales (température, pression, rayonnement solaire, humidité, etc...). Le terme  $S_i$  représente le terme "source", correspondant aux apports de l'espèce (émissions), et le terme  $P_i$  représente le terme "pertes" (dépôts, lessivage). Les CTM ne résolvant que les équations de conservation de la masse de polluant sont dits « off line », et ne permettent pas d'explicitier les rétroactions de la présence des polluants sur les champs météorologiques. Ceux-ci sont pré-calculés par un modèle météorologique extérieur et utilisés en entrée du CTM. Cette catégorie regroupe par exemple CMAQ (Byun et Schere, 2006), CAMx (Morris et al., 2003), Chimere (Bessagnet et al., 2008) et Polyphemus (Mallet et al., 2007 ; Sartelet et al., 2012). Les modèles « on line » résolvent les équations décrivant l'écoulement (Navier-Stokes) en parallèle de l'évolution des concentrations en polluants (WRF-Chem, Zhang et al., 2013).

Les modèles « off line » sont basés sur différentes approches pour la résolution de l'équation 1.1. Les approches actuellement les plus courantes sont les suivantes :

- Les modèles eulériens, dans lesquels le domaine considéré est discrétisé en mailles. L'équation 1.1 est alors résolue dans chaque maille du domaine. Les processus d'échelle caractéristique inférieure à la taille de la maille nécessitent d'être paramétrés et la discrétisation donne lieu à des phénomènes de diffusion/dilution numérique qui perturbent la précision de la solution.
- Les modèles lagrangiens à "particules" qui reposent sur une approche stochastique. Les équations du mouvement et de la turbulence sont résolues pour un grand ensemble de "particules" numériques (qui peuvent représenter des molécules gazeuses ou des particules atmosphériques) dont on suit la trajectoire dans l'écoulement. Chaque particule étant a priori traitée indépendamment, cette approche est généralement limitée aux calculs de transport.
- Les modèles de panaches gaussiens, qui représentent la dispersion de polluants émis d'une source avec de diverses hypothèses simplificatrices. Ces modèles sont adaptés pour la dispersion à l'échelle locale en terrain homogène et conditions atmosphériques stationnaires et ne permettent pas de représenter une chimie complexe.
- Les modèles lagrangiens à "bouffée gaussienne". Les équations du mouvement sont résolues pour un ensemble de bouffées et les effets diffusifs de la turbulence sont paramétrés en déterminant des profils gaussiens de concentration pour chaque bouffée selon les directions de l'espace.

Dans le cadre de cette thèse, les modèles employés sont basés sur les approches eulérienne et à bouffées gaussiennes, pour des échelles allant de l'échelle locale à l'échelle continentale.

## Modèle eulérien

Comme détaillé précédemment, les modèles eulériens résolvent l'équation d'advection-diffusion dans un domaine discrétisé en maille, de taille caractéristique de l'ordre de la dizaine de kilomètres. Ces modèles sont ainsi adaptés à la représentation des processus d'échelles caractéristiques supérieures à la dimension des mailles, et tout processus d'échelles caractéristique inférieure nécessite d'être paramétré. Ces modèles sont généralement employés pour modéliser les processus photochimiques, les polluants considérés comme ayant des temps de vie dans l'atmosphère de l'ordre de quelques heures à plusieurs jours. Pour résoudre l'équation d'advection-diffusion, diverses données d'entrée doivent être fournies aux modèles, correspondant aux flux d'émissions, aux champs météorologiques, à la description de l'occupation des sols, aux concentrations initiales et aux limites du domaine simulé.

Les données d'émissions sont généralement séparées en fonction des origines anthropiques ou naturelles. Les émissions anthropiques sont fournies sous forme d'inventaire de totaux d'émissions, et classées en fonction de secteur d'activité. La résolution temporelle adaptée pour la modélisation est obtenue en appliquant des profils temporels. Les émissions sont de plus données par groupes d'espèces, à répartir en fonction des espèces du modèle (e.g.  $\text{NO}_x$  et COV). Les émissions biogéniques sont calculées à partir des données météorologiques (rayonnement solaire, température...) et d'occupation des sols. Dans le cadre de la modélisation eulérienne, les inventaires d'émissions sont spatialisés, sur des domaines de différentes résolutions (e.g. inventaire EMEP résolu à  $50 \text{ km} \times 50 \text{ km}$ ).

Les données météorologiques proviennent en général d'un modèle météorologique, interpolées sur le domaine de simulation. Les limitations de ce genre d'approche sont, comme dans le cas des CTM, la mauvaise représentation des phénomènes d'échelle caractéristique inférieure aux dimensions des mailles du modèle météorologique. Les variabilités locales des champs météorologiques sont ainsi difficilement représentées.

Les données d'occupation des sols décrivent les types de terrain (forêts, lacs, villes...), et proviennent généralement d'observation par satellites. Les données d'occupation des sols sont définies sur un domaine maillé en deux dimensions, avec des résolutions de l'ordre de la centaine de mètres au kilomètre.

Les conditions aux limites correspondent aux polluants provenant de l'extérieur du domaine. Ces données sont issues de résultats de modèles à plus grande échelle, voire de modèles globaux (e.g. Mozart 4, Emmons et al., 2010), dans le cas de simulations à l'échelle continentale.

Une grande part des incertitudes de la modélisation de la pollution atmosphérique sont liées aux données d'entrées, du fait de la variabilité des résolutions spatiales et temporelles, et des incertitudes inhérentes à la production de ces données. Les incertitudes liées aux données d'entrées ont été évaluées dans de nombreuses études (e.g. Mallet et Sportisse, 2006 ; Hanna et al., 2001).

## Modèles gaussiens

Les modèles gaussiens (de panache ou lagrangien à bouffées) sont particulièrement adaptés à la modélisation des sources ponctuelles, à l'échelle locale. Les données nécessaires à la modélisation sont les caractéristiques de la source (débit d'émissions, hauteur, diamètre, température et vitesse d'éjection). Les données météorologiques sont généralement issues de mesures locales et les conditions de concentrations de fond sont supposées constantes et uniformes, en général issues de mesures à proximité de la source.

Les modèles de panache gaussien représentent les sources à partir des hypothèses suivantes :

- conditions de dispersion constantes dans le temps (régime stationnaire),
- météorologie et terrain uniformes dans l'espace,
- vent suffisamment fort pour négliger la diffusion turbulente dans la direction du vent en comparaisons de l'advection.

Sous ces hypothèses, la représentation gaussienne de la concentration dans les directions y et z s'écrit :

$$c(y, z) = \frac{Q}{\bar{u}} G_y(y - y_s) G_z(z - z_s) \quad (1.2)$$

avec  $Q$  le débit de la source,  $\bar{u}$  la vitesse moyenne du vent,  $y_s$  et  $z_s$  les coordonnées de la source et  $G_y$  et  $G_z$  les fonctions de distributions gaussiennes selon y et z. L'hypothèse de régime stationnaire permet de supprimer la dépendance au temps des fonctions de distributions gaussiennes, qui s'écrivent ainsi :

$$G_y(y - y_s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \cdot \exp\left(-\frac{(y - y_s)^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (1.3)$$

L'équation 1.2 devient :

$$c(y, z) = \frac{Q}{\bar{u}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \exp\left(-\frac{(y - y_s)^2}{2\sigma_y^2}\right) \right] \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_z} \exp\left(-\frac{(z - z_s)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right] \quad (1.4)$$

Les termes  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  correspondent aux coefficients de dispersion gaussiens et sont déterminés de façon empirique. L'extension du panache est limitée par le sol ( $z = 0$ ). Cette limite peut être traitée comme surface de réflexion et de dépôt. La réflexion du sol est modélisée par une source virtuelle, de coordonnées  $(y_s, -z_s)$ . L'équation 1.4 s'écrit alors :

$$c(y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \exp\left(-\frac{(y - y_s)^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[ \exp\left(-\frac{(z - z_s)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z + z_s)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right] \quad (1.5)$$

De même, la réflexion de panache sur une couche d'inversion peut être traitée avec des sources virtuelles. Ces modèles sont limités par les hypothèses de débit constant, et de météorologie uniforme et stationnaire sur l'étendue du panache. L'hypothèse de météorologie uniforme n'est plus valable lorsque la distance à la source augmente (e.g. quelques kilomètres), conduisant à une représentation non-réaliste du panache.

Les modèles de bouffées gaussiennes nécessitent des hypothèses moins contraignantes. Les panaches sont discrétisés par des séries de bouffées. Le débit et la météorologie ne sont pas nécessairement identiques d'une bouffée à l'autre, et on suppose que la météorologie est uniforme et stationnaire uniquement pour une bouffée donnée. Le fonctionnement du modèle gaussien à

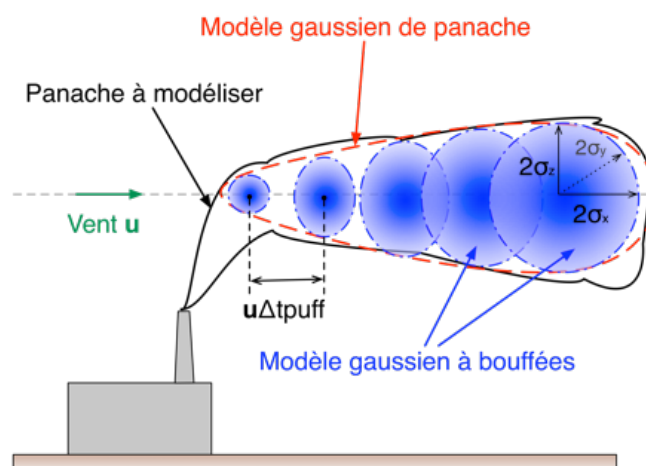


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du modèle à bouffées gaussiennes. Figure réalisée par Irène Korsakissok

bouffées est présenté de manière schématique en Figure 1.4.

La concentration dans une bouffée s'écrit ainsi :

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2}\sigma_x\sigma_y\sigma_z} \exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma_x^2}\right) \exp\left(-\frac{(y-y_c)^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(-\frac{(z-z_c)^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (1.6)$$

$x_c$ ,  $y_c$  et  $z_c$  correspondent aux coordonnées du centre de la bouffée, et  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  les coefficients de dispersion gaussiens dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Ce modèle permet de représenter les variations de débit des sources et de prendre en compte la variabilité météorologique à distance de la source. En revanche, le panache doit être discrétisé en un nombre suffisant de bouffées pour représenter un panache continu, ce qui impose de définir un pas de temps d'émission entre deux bouffées suffisamment court en fonction de la distance et de la vitesse du vent considéré.

Les modèles eulériens et gaussiens sont ainsi adaptés à des champs d'applications distincts. Les modèles eulériens permettent de modéliser à des échelles régionales à continentales, mais les processus d'échelles plus petite que celles des mailles sont cependant mal représentés, et en particulier les émissions des sources ponctuelles. Un panache émis par une source ponctuelle atteint la dimension des mailles du modèle après un certain temps de transport. Dans l'approche eulérienne, celui-ci est cependant immédiatement dilué dans une maille du modèle, ce qui empêche de conserver la représentation du panache. Il en résulte non seulement une dilution initiale trop importante de ces émissions, mais aussi une représentation erronée de la chimie du panache et une diffusion des émissions vers l'amont. À l'inverse, les modèles de panaches gaussiens permettent une bonne représentation du panache à proximité de la source, les formulations ne sont cependant plus valides à une distance importante de la source. Les modèle gaussien à bouffée présentent une formulation plus adaptée à des échelles plus importantes (de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres), mais restent limités par le fait de l'utilisation de concentrations de fond constantes, non réalistes en pratique. Dans l'optique de pallier ces limitations des différents modèles, des modèles hybrides ont été développés. Le modèle de panache sous-maille de Polyphemus (« Plume-in-Grid ») se place dans ce contexte.

### 1.2.2 Modèles de panache sous-maille

Les modèles de panaches sous-maille représentent les panaches des sources ponctuelles avec un modèle gaussien, de panache ou à bouffées, couplé avec un modèle eulérien pour la représentation du fond. Lorsque le panache sort du champ d’application du modèle gaussien (lorsque la distance à la source devient grande), le panache est transféré dans le modèle eulérien. Ces modèles ont été largement utilisés notamment pour la modélisation de l’ozone (Seigneur et al., 1983 ; Byun et Schere, 2006 ; Karamchandani et al., 2002) et également pour la modélisation des particules (Karamchandani et al., 2006 ; Kim et al., 2014). Cette approche permet une meilleure représentation des panaches à proximité des sources, les performances aux stations de mesures plus éloignées ne sont cependant que légèrement impactées. En comparaison à l’utilisation d’un modèle gaussien “simple”, le modèle en sous-maille permet une meilleure représentation des processus chimiques non-linéaires, car l’évolution des concentrations en polluant autour du panache est prise en compte dans le modèle eulérien, et cela permet également d’augmenter le champ d’application à des échelles régionales à continentale. Le modèle “Plume-in-Grid” de Polyphemus, utilisé et amélioré dans le cadre de cette thèse, couple un modèle à bouffées gaussiennes avec un modèle eulérien.

Les panaches des sources ponctuelles traitées en représentation “Plume-in-Grid” sont discrétisés en série de bouffées. Afin de prendre en compte les interactions avec le fond, les bouffées sont considérées comme des perturbations du fond, modélisé par le modèle eulérien. Ainsi, chaque bouffée transporte une quantité associée à chaque espèce traitée par le modèle, positive si la quantité d’espèce dans la bouffée est supérieure à celle du fond, négative dans le cas contraire (e.g. cas du titrage d’O<sub>3</sub> dans des panaches de NO<sub>x</sub>), et égale à zéro si la quantité dans la bouffée est équivalente à celle du fond. Les espèces présentes dans la bouffée réagissent entre elles, avec les autres espèces présentes dans les bouffées superposées, et également avec les espèces présentes dans le fond. Pour obtenir la concentration totale dans la bouffée, les perturbations sont ajoutées à la concentration de fond, calculée sur le volume recouvert par la bouffée. La perturbation en un point (x, y, z) est ainsi donnée par la somme des perturbations de toutes les bouffées :

$$C(x, y, z) = \sum_{i=1}^{N_{bouffee}} \frac{Q_s \times \Delta t_{bouffee}}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{(x - x_c^i)^2}{2\sigma_x^2}\right) \exp\left(-\frac{(y - y_c^i)^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(-\frac{(z - z_c^i)^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (1.7)$$

$N_{bouffee}$  représente le nombre total de bouffées, et  $\Delta t_{bouffee}$  le pas de temps entre l’émission de deux bouffées successives, choisi de façon à reproduire un panache continu. Pour calculer la chimie dans une bouffée, les hypothèses suivantes sont appliquées :

- La concentration de l’espèce considérée est uniforme dans la bouffée.
- La concentration de fond est uniforme dans le volume recouvert par la bouffée, et correspond à la concentration de la maille contenant le centre de la bouffée.

Les équations détaillées ci-dessous sont issues de la thèse de I. Korsakissok (2009). Pour deux espèces  $A$  et  $B$  réagissant entre elles pour former une espèce  $C$ , avec une constante cinétique de réaction  $k$  ( $A + B \rightarrow C$ ), en considérant que la bouffée n’interagit pas avec le fond, la vitesse de réaction de  $A$  s’écrit :

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A c_B \quad (1.8)$$

La concentration de  $A$  après un pas de temps  $\Delta t$  s’écrit :

$$c_A(t + \Delta t) = c_A(t) - \underbrace{kc_A(t)c_B(t)\Delta t}_{\Delta c_A} \quad (1.9)$$



La quantité de l'espèce  $A$  ayant réagi dans la bouffée de volume  $V$ , est alors :

$$\Delta Q_A = \Delta c_A \times V \quad (1.10)$$

En considérant maintenant que les espèces  $A$  et  $B$  sont également présentes dans le fond, les interactions entre le fond et la bouffée sont prises en compte en utilisant la concentration totale  $c_A^T = c_A^b + c_A^f$  avec  $c_A^b$  la concentration de l'espèce  $A$  dans la bouffée et  $c_A^f$  la concentration de l'espèce  $A$  dans le fond. La vitesse de réaction de  $A$  devient :

$$\frac{d(c_A^b + c_A^f)}{dt} = -k(c_A^b + c_A^f)(c_B^b + c_B^f) \quad (1.11)$$

La réaction de l'espèce  $A$  dans le fond est prise en compte une première fois dans le modèle eulérien, avec la réaction :

$$\frac{d(c_A^f)}{dt} = -kc_A^f c_B^f \quad (1.12)$$

La réaction 1.11 peut se décomposer de la manière suivante :

$$\frac{d(c_A^b + c_A^f)}{dt} = -k(c_A^b c_B^b + c_A^f c_B^f + c_A^b c_B^f + c_B^b c_A^f) \quad (1.13)$$

La réaction 1.13 fait apparaître quatre termes, le premier correspondant à la réaction entre les espèces de la bouffée (réaction 1.8), les troisième et quatrième correspondant aux interactions entre le fond et la bouffée. Le second terme correspond ainsi à un deuxième calcul de la réaction des espèces de fond (réaction 1.12), et est donc à soustraire de la concentration totale, car déjà pris en compte par le modèle eulérien. Ainsi, pour calculer la chimie, sur un pas de temps  $\Delta t$ , dans la bouffée, la méthodologie suivante est appliquée :

1. Calcul du total fond + bouffée :  $c_A^T(t) = c_A^b(t) + c_A^f(t)$
2. Calcul de la chimie durant le pas de temps  $\Delta t$  :  $c_A^T(t + \Delta t) = c_A^T(t) + \Delta c_A^T$
3. Calcul de la chimie de fond durant le pas de temps  $\Delta t$  :  $c_A^f(t + \Delta t) = c_A^f(t) + \Delta c_A^f$
4. La concentration dans la bouffée s'écrit :

$$c_A^b(t + \Delta t) = c_A^T(t + \Delta t) - c_A^f(t + \Delta t) = c_A^T(t) - c_A^f(t) + \Delta c_A^T - \Delta c_A^f \quad (1.14)$$

De cette façon, la bouffée transporte toutes les perturbations dues à la chimie dans la bouffée, et aux interactions avec le fond. Cette approche permet ainsi de modéliser le transport et la chimie des panaches des sites industriels et également la chimie due à l'interaction de ces panaches avec le fond (correspondant à l'atmosphère autour du panache). Les principales incertitudes sont liées aux hypothèses employées, et notamment le fait de considérer la concentration de fond comme uniforme sur le volume recouvert par une bouffée. Cette hypothèse est généralement vérifiée sur l'extension horizontale de la bouffée, car la concentration est déjà uniforme dans le volume de la maille eulérienne, qui est en général beaucoup plus large que celui de la bouffée. En revanche, une bouffée peut rapidement couvrir plusieurs niveau verticaux, l'hypothèse de concentration uniforme n'est alors plus valide, ce qui peut conduire à des incertitudes supplémentaires.

La représentation « Plume-in-Grid » présente de plus un intérêt majeur pour les études d'impacts de sites industriels. En représentation eulérienne, la dilution des panaches empêche la représentation des pics de concentrations attribuables aux émissions du site. Il est donc difficile

d'évaluer précisément la contribution du site lors de périodes de pics de concentrations observés. Avec la représentation gaussienne, les pics de concentrations sont représentés, mais l'étude d'impact des panaches est limitée au champ d'application du modèle gaussien, à savoir quelques dizaines de kilomètres. La concentration de fond étant généralement considérée constante, les interactions avec le fond sont mal représentées, conduisant à une mauvaise représentation de la formation des espèces secondaires due aux interactions du panache avec le fond. L'approche "Plume-in-Grid" pour les études d'impacts permet une bonne représentation des panaches et de leurs interactions avec l'atmosphère de fond, sur des échelles locales à régionales. Le modèle "Plume-in-Grid" de Polyphemus est utilisé dans cette optique dans les Chapitres 3 et 4, pour la modélisation des particules primaires et secondaires dans les panaches de sites industriels.

### 1.2.3 Modélisation des aérosols

Les concentrations des aérosols atmosphériques sont décrites par les phénomènes de transport (advection, diffusion), de dépôt, et par les phénomènes liés à la dynamique des aérosols (nucléation, coagulation, condensation et évaporation). Ces processus sont gérés ici dans Polyphemus par le modèle d'aérosols SIREAM (« Size Resolved Aerosol Model », Debry et al., 2007). Figure 1.5 présentent les différents processus impliqués dans la dynamique des aérosols.

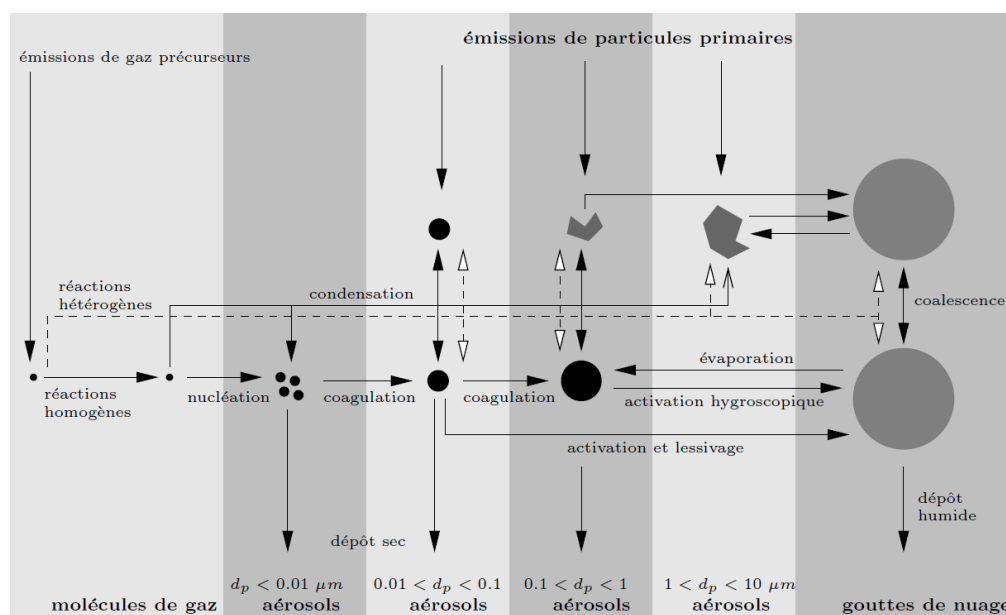


FIGURE 1.5 – Processus responsables des caractéristiques physico-chimiques des aérosols. Source : Raes et al., 2000

La composition chimique inclut les espèces inertes (poussières minérales, carbone suie), les espèces inorganiques (sodium, sulfate, ammonium, nitrate et chlorure), les espèces organiques primaires et secondaires, et l'eau en phase particulaire. Les processus gérant l'évolution de la distribution en taille et de la composition chimique des particules sont présentés ci-dessous.

- **Nucléation** : La nucléation correspond à l'agrégation de molécules de gaz précurseurs, conduisant à la formation de nouvelles particules ultra-fines (de diamètre de l'ordre du nano-

mètre). La nucléation résulte de la présence d'un gaz précurseur ayant une pression partielle supérieure à sa pression de vapeur saturante. Cet état peut être causé dans l'atmosphère par réactions chimiques, conduisant à une augmentation de la concentration d'un composé en phase gazeuse, de faible pression de vapeur saturante (cas de l'acide sulfurique), ou par une diminution de la température, qui diminue la pression de vapeur saturante des gaz précurseurs. La nucléation est généralement résultante de processus binaires (par exemple, acide sulfurique et eau), ou ternaires (par exemple, acide sulfurique, ammoniac et eau). Ce processus conduit à une augmentation du nombre de particules. Les particules formées étant très fines, la masse créée est négligeable.

- **Coagulation** : Le processus de coagulation résulte de la collision de deux particules, formant une nouvelle particule. La coagulation est décrite dans le modèle par la coagulation brownienne, qui correspond à la collision de particules due à l'agitation thermique. Les particules ultrafines sont les plus susceptibles de coaguler, du fait de leur nombre important. La coagulation diminue le nombre de particules, mais n'impacte pas la masse totale.
- **Condensation/Évaporation** : Les composés en phase gazeuse ayant de faibles pressions de vapeur saturantes peuvent se condenser sur la masse particulaire existante. L'évaporation traduit le phénomène inverse, lorsque les composés en phase particulaire s'évaporent vers la phase gazeuse. Contrairement à la coagulation, la condensation et l'évaporation n'influencent pas le nombre de particules, mais modifient la masse totale de la phase particulaire et sa composition chimique. Les espèces les plus susceptibles de se condenser sont l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'ammoniac et les composés organiques semi-volatils.
- **Activation dans les gouttes de nuages** : Les aérosols peuvent servir de noyau de nucléation pour la formation de gouttes de nuages en milieu humide saturé. Par ailleurs, dans les gouttelettes du nuage des réactions chimiques en phase aqueuse peuvent avoir lieu, notamment l'oxydation du  $\text{SO}_2$  par  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  formant du sulfate.

Les concentrations des espèces inorganiques en phase particulaire après les processus de condensation et d'évaporation résultent de l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase particulaire, calculées avec le modèle ISORROPIA (Fountoukis et Nenes, 2007).

La fraction organique des aérosols est calculée par le modèle  $\text{H}^2\text{O}$  (« Hydrophilic/Hydrophobic Organic aerosol model », Couvidat et al., 2012). Le modèle  $\text{H}^2\text{O}$  est basée sur l'approche moléculaire. Les particules organiques sont agrégées en un nombre réduit d'espèces dites "substituantes", auxquels sont associées des structure moléculaires représentatives des espèces agrégées. Le modèle  $\text{H}^2\text{O}$  traite la formation d'aérosols organiques secondaires de précurseurs anthropiques et biogéniques (composés aromatiques, isoprène, monoterpènes et sesquiterpènes), en fonction de leurs caractères hydrophile ou hydrophobe, des conditions d'oxydation (régime haut- $\text{NO}_x$  ou bas- $\text{NO}_x$ ) et de l'activité de la phase particulaire. Le modèle traite de plus le vieillissement des composés organiques semi-volatils primaires.

Ces modèles sont implémentés dans Polyphemus et utilisés dans cette thèse en couplage avec le mécanisme chimique de la phase gazeuse « Carbon Bound 5 » (CB05, Yarwood et al., 2005). Les aérosols sont modélisés sous l'hypothèse de mélange interne, qui implique que les aérosols dans une maille et une classe de taille donnée ont tous la même composition chimique. Les différents processus dépendent de la taille des aérosols. La Figure 1.6 présente un exemple de distribution en taille des aérosols et montre que le nombre de particules est dominé par les plus fines particules (de diamètre de l'ordre de quelques nanomètres), tandis que le volume et la masse sont dominés

par les particules fines et grossières (de diamètre entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ ).

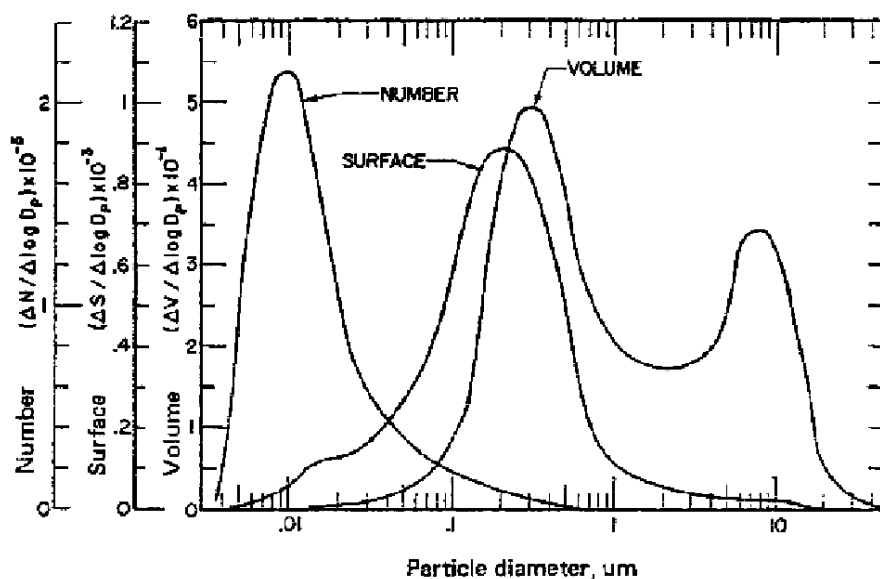


FIGURE 1.6 – Exemple de distributions en taille des aérosols. Source : Whitby, 1975.

Pour résoudre les processus de dynamique des aérosols, la distribution en taille des aérosols est simplifiée par l'approche sectionnelle. Dans cette approche, le spectre de taille des particules est discrétisé en un nombre de sections, contenant toute les particules de diamètre compris dans les limites de la section. Le diamètre moyen  $d_{bin}$  de la section  $b$  peut être calculé avec la relation :

$$Q_b = \frac{\pi}{6} d_b^3 N_b \quad (1.15)$$

Avec  $Q_b$  et  $N_b$  la masse et le nombre de particules dans la section. Ainsi, si les processus de dynamique des aérosols ne sont résolus qu'en masse, l'information sur le nombre est perdue et ne peut être calculée qu'approximativement à partir du diamètre représentatif de la section. Les réglementations actuelles visent la concentration massique des particules, mais d'un point de vue sanitaire, il est pourrait être important de déterminer le nombre de particules, qui donne une meilleure information sur les particules les plus fines, et donc potentiellement les plus nocives. Afin de conserver les deux représentations (nombre et masse), le modèle Polyphemus a été amélioré pour résoudre en parallèle l'évolution de la masse et du nombre de particules. Cette fonctionnalité est utilisée dans le Chapitre 4.

### 1.3 Objectifs et plan de thèse

Cette thèse porte sur la modélisation des panaches de sites industriels et la formation des polluants secondaires dans les panaches est due à l'interaction des panaches avec les polluants présents dans l'atmosphère. Dans cette optique, le modèle "Plume-in-Grid" de Polyphemus est utilisé, cette approche permettant une bonne représentation des panaches et de leur interaction avec l'atmosphère de fond. Afin d'obtenir une meilleure représentation des particules fines, le modèle "Plume-in-Grid" a été amélioré pour résoudre l'évolution du nombre de particules, en

parallèle de l'évolution de la masse. Les objectifs de cette thèse sont ainsi en premier lieu d'évaluer les différents modèles employés, pour ensuite étudier les impacts des émissions des sites industriels sur leur environnement local. Cette thèse est composée de quatre chapitres :

1. La concentration de polluants du fond atmosphérique étant modélisée par une approche eulérienne, il convient en premier lieu d'évaluer le modèle eulérien utilisé. L'évaluation du modèle eulérien de Polyphemus est conduite dans le cadre du projet Eurodelta. Le projet Eurodelta est un exercice d'inter-comparaison de modèles, réalisé à l'échelle européenne. L'évaluation du modèle dans ce contexte permet ainsi, en plus de valider les résultats au regard des indicateurs statistiques classiquement utilisés, et d'évaluer les performances de Polyphemus en comparaison à d'autres modèles utilisés en Europe.
2. Le chapitre 2 se place également dans le contexte d'Eurodelta. L'étude se porte plus précisément sur la modélisation des aérosols organiques secondaires par les différents modèles. Les aérosols organiques secondaires représentent une fraction importante des aérosols et leur représentation dans les modèles est sensible à un grand nombre de paramètres. Ce chapitre vise ainsi à évaluer la sensibilité de la modélisation des aérosols organiques secondaires aux paramétrisations des modèles, dans le but de définir des recommandations pour améliorer leur représentation.
3. Le chapitre 3 présente l'application du modèle "Plume-in-Grid" de Polyphemus, sur la raffinerie de Grandpuits, en Île-de-France. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la formation des polluants dans les panaches de la raffinerie, et d'évaluer la contribution de la raffinerie à la pollution locale.
4. Le dernier chapitre se place dans le contexte des campagnes de mesures du projet TEMMAS : Télédétection, Mesures in-situ et Modélisation des polluants. Le modèle "Plume-in-Grid" est appliqué sur la raffinerie de la Mède, dans le département des Bouches-du-Rhône, et évalué à l'échelle du département et à l'échelle locale. L'évaluation porte également sur la modélisation du nombre de particules, et vise à déterminer les performances du modèle en comparaison à des mesures locales intensives.

Évaluation du modèle Eulérien de  
Polyphemus dans le cadre de  
l'exercice Eurodelta Trend  
analysis

## Chapitre 2

# Évaluation du modèle Eulérien de Polyphemus dans le cadre du projet européen Eurodelta Trend analysis

Ce chapitre présente l'évaluation du modèle Eulérien de Polyphemus dans le cadre de l'exercice d'intercomparaison de modèle Eurodelta. La première section détaille les principaux objectifs de l'exercice Eurodelta, et présente les configurations utilisées dans ce contexte. En second lieu, les performances statistiques de Polyphemus pour la modélisation des gaz et des particules seront évaluées au cours de l'année 2010. Les performances de Polyphemus seront ensuite comparées aux performances des autres modèles participant à l'exercice, pour les trois années de référence 1990, 2000 et 2010.

### 2.1 Introduction

#### 2.1.1 Description de l'exercice Eurodelta-Trend

L'exercice Eurodelta a été initié en 2004 par la « Task Force on Measurement and Modeling » (TFFM) d'EMEP, dans le but d'améliorer les techniques de modélisation et de comprendre et quantifier les sources d'erreurs lors des calculs. Ce programme a été développé dans le but d'évaluer l'efficacité des différentes mesures de réductions d'émissions mises en place depuis la fin des années 70 (« Convention on Long Range Transboundary Air Pollution », CLRTAP, 1979). Évaluer les effets de réductions d'émissions sur la qualité de l'air présente d'importantes incertitudes, dues à la complexité des facteurs mis en jeu, avec en particulier les effets de la variabilité météorologique, les influences des émissions extra-européennes (traitées dans les modèles par les conditions aux limites) et la compréhension actuelle des processus physico-chimiques. Les modèles de chimie-transport (CTM), permettent d'étudier les sensibilités à ces différents facteurs. Afin de répondre à ces problématiques, l'exercice Eurodelta se divise en 3 phases, présentées dans cette section.

## Évaluation des performances, Eurodelta phases I et II

Le premier exercice (Eurodelta I), débuté en 2004, avait pour but d'examiner les performances des modèles pour la prédiction de la qualité de l'air récente (2000) et future (2020), en Europe. La variabilité des prédictions en fonction des modèles a permis de quantifier les incertitudes pour les principaux polluants. Ainsi, les effets de réductions d'émissions pour les  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , COV et  $\text{NH}_3$  en Europe ont été évalués. A la suite de ce premier exercice, Eurodelta II se focalise sur l'étude des impacts de réductions d'émissions par secteurs d'activités et leurs représentations en fonction des différents modèles.

La phase II du programme consistait en diverses analyses rétrospectives des campagnes de mesures intensives EMEP (« European Monitoring and Evaluation Programme »), afin d'étudier les contributions de sources d'émissions spécifiques à la concentration en polluants. Les modèles ont été évalués au cours de 4 campagnes EMEP :

- Du 1er juin au 30 juin 2006,
- Du 8 janvier au 4 février 2007,
- Du 17 septembre au 15 octobre 2008,
- Du 25 février au 26 mars 2009.

Au cours de ces deux phases, les résultats de sept modèles (CAMx, CHIMERE, CMAQ, EMEP, LOTOS-EUROS, MINNI et RCG) ont été comparés aux résultats des campagnes de mesures, en termes de statistiques horaires et journalières. Dans le but de s'affranchir de la variabilité due aux différents types de données d'entrées, l'inventaire d'émissions, la météorologie, les conditions aux limites et le domaine spatial utilisés sont identiques pour tous les modèles.

## Eurodelta phase III, étude de tendances

La phase III du programme Eurodelta « Eurodelta-Trend analysis » (EDT) vise à évaluer les effets des politiques de réductions des émissions sur la qualité de l'air en Europe, au cours des années 1990 à 2010. Cette problématique implique d'évaluer les rôles de la variabilité météorologique et des émissions extra-européennes sur les concentrations des polluants en Europe. L'exercice EDT se divise ainsi en 3 étapes,

- Étape 1 : Évaluation des performances des modèles à reproduire la qualité de l'air
- Étape 2 : Étude de la sensibilité de la qualité de l'air en Europe à la variabilité météorologique et aux émissions extra-européennes
- Étape 3 : Étude des tendances d'évolution des polluants atmosphériques

Le Tableau 2.1 présente les simulations réalisées, ainsi que les objectifs de chaque étape.

L'étape 1 vise à évaluer les performances des modèles participants, sur trois années de référence : 1990, 2000 et 2010, ainsi que deux simulations supplémentaires visant à étudier la sensibilité aux variations des émissions anthropiques.

L'étape 2 se divise en 3 parties. La première consiste en une étude de sensibilité aux émissions globales (européennes et extra-européennes), sur l'année 2010. Les incertitudes liées aux émissions extra-européennes sont étudiées en deuxième partie, en réalisant les modélisations des



Tableau 2.1 – Résumé des différentes simulations de la phase III d'Eurodelta

Étape	Simulations	Objectifs
1A	Années de référence 1990, 2000, 2010	Évaluations des performances des modèles
1B	Météorologie et conditions aux limites 2010, émissions de 1990 et 2000	Sensibilités aux émissions européennes
2A	Météorologie 2010, conditions aux limites et émissions de 1990 et 2000	Sensibilités aux émissions intra et extra-européennes
2B	Années de référence 1990, 2000, 2010, conditions aux limites issues de modèles globaux	Incertitudes liées aux données de conditions aux limites
2C	Météorologie de 2000, émissions de 1990 et conditions aux limites 1990 et 2000	Études des facteurs déterminant l'évolution de la qualité de l'air de 1990 à 2000
3A	Simulations des années 1990 à 2010	Capacités des modèles à reproduire les tendances observées
3B	Simulations des années 1990 à 2010, émissions de 2010	Influences de la variabilité météorologique sur les tendances de qualité de l'air

années de référence avec un second jeu de données de conditions aux limites, issues de modèles globaux. Ces simulations sont comparées aux résultats des simulations de l'étape 1, réalisées avec des données de conditions aux limites basées sur des observations. Ces séries de simulations permettent ainsi d'évaluer les principaux facteurs déterminant l'évolution des concentrations de 2000 à 2010. Afin de réaliser cette analyse pour les années 1990 à 2000, deux simulations additionnelles sont réalisées, à partir de la météorologie de 2000, et deux combinaisons d'émissions européennes et extra-européennes des années 2000 et 1990.

L'étape 3 vise à évaluer les capacités des modèles à reproduire les tendances d'évolutions observées de la qualité de l'air. Pour cette évaluation, les simulations sont réalisées sur les 21 années, de 1990 à 2010. En second lieu, des simulations additionnelles de ces 21 années sont effectuées, avec des données d'émissions européennes constantes (inventaire de 2010). Ces dernières simulations vont permettre d'étudier les impacts de la variabilité météorologique et des émissions extra-européennes, en comparaison aux impacts des évolutions des émissions européennes.

Huit modèles participent à l'exercice Eurodelta-Trend : Chimere (Menuet et al., 2013), CMAQ (Byun et Schere, 2006), EMEP/MSX-W (Simpson et al., 2012), LOTOS-EUROS (Sauter et al., 2016 ; Schaap et al., 2008), WRF-Chem (Grell et al., 2005 ; Mar et al., 2016), MINNI (Mircea et al., 2016) et Polyphemus (Sartelet et al., 2012). Les données de météorologie, de conditions aux limites, d'émissions et le domaine de simulation sont communs à tous les modèles. Les résultats de simulations permettent ainsi d'évaluer la sensibilité aux traitements des différents processus physico-chimiques. Ce chapitre présente une évaluation globale des performances des modèles, pour la modélisation des gaz et des particules. Les inter-comparaisons des modèles sont données à titre indicatif, et les évaluations détaillées de chaque polluant font l'objet de publications individuelles par chacun des groupes participant à Eurodelta.

## 2.1.2 Description des simulations

### Domaine d'étude

Les simulations sont conduites sur un domaine couvrant l'Europe, à une résolution de  $0,25^\circ$  en longitude et  $0,40^\circ$  en latitude (143 mailles en longitude pour 153 mailles en latitude), correspondant à une résolution d'environ  $25 \text{ km} \times 25 \text{ km}$  au centre du domaine. Le domaine d'étude est décrit dans la Figure 2.1 ci-dessous. CMAQB utilise un autre domaine, de résolution similaire mais défini en projection Lambert Conique Conforme et présenté en bleu dans la Figure 2.1.

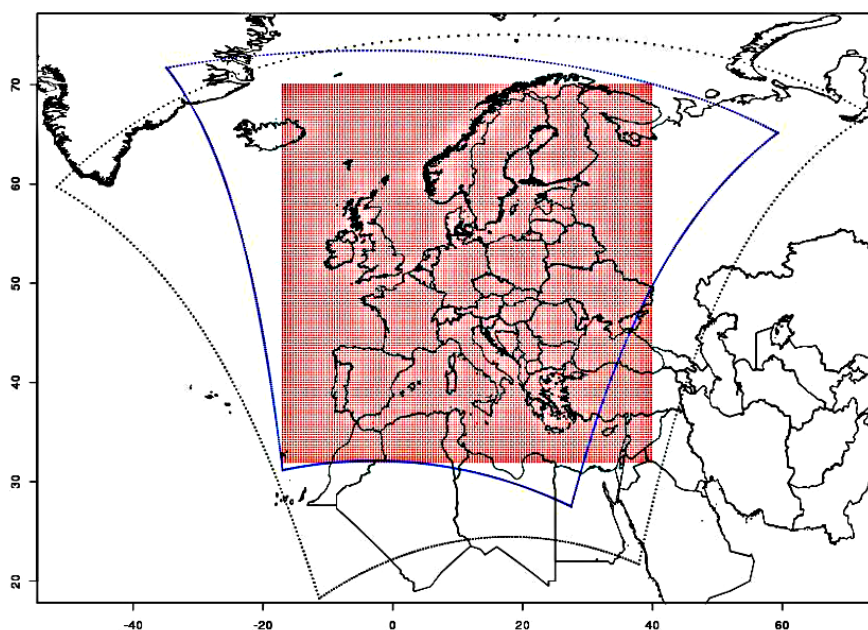


FIGURE 2.1 – Domaine de simulations utilisé par tous les modèles (points rouges), à l'exception de CMAQB, non basé sur une projection lat/lon régulière, qui utilise le domaine présenté en bleu. Les pointillés noirs présentent le domaine de définition des données météorologiques. Crédit : Figure réalisée par Augustin Colette (INERIS)

### Données météorologiques

Les données météorologiques sont issues de modélisation WRF (« Weather research and forecasting »), conduites sur le domaine présenté en figure 1. Les paramétrisations des simulations WRF sont issues du programme d'évaluation des modèles climatiques régionaux EuroCordex (Jacob et al., 2013), et optimisées comme détaillé par Stegehuis et al. (2015). Dans le contexte d'Eurodelta, ces simulations sont assimilées à partir des résultats des ré-analyses ERA-Interim (à  $80 \text{ km}$  de résolution horizontale), dans le but d'améliorer les corrélations temporelles en comparaison aux simulations réalisées dans EuroCordex. CMAQB utilise les même paramétrisations, les simulations WRF sont cependant réalisées en projection Lambert Conique Conforme. WRF-Chem est un modèle « en-ligne », qui modélise météorologie et chimie en parallèle, basé ici sur les même paramétrisations pour la partie météorologique. LOTOS-EUROS utilise des champs

météorologiques modélisés par RACMO2 (Van Meijgaard, 2012), et forcés à partir des mêmes données ERA-Interim.

## Émissions biogéniques et anthropiques

Les modèles participants utilisent différents modules pour le calcul des émissions biogéniques. Le Tableau 2.2 présente les différents modules utilisés, ainsi que le traitement de la resuspension des poussières par le trafic routier ou par le vent.

Tableau 2.2 – Module d’émissions biogéniques et traitement de la resuspension éolienne et par le trafic routier des poussières

Modèle	Module biogénique	Resuspension éolienne	Resuspension par le trafic
Chimere	Basé sur MEGAN v2.1 (Yuan et al., 2011 ; Guenther et al., 2006)	Non utilisée	Non utilisée
CMAQB	MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)	Non utilisée	Non utilisée
EMEP	D’après Simpson et al., 1995 ; Simpson et al., 2012	Simpson et al., 2012	Denier van der Gon et al., 2010
LOTOS-EUROS	D’après Beltman et al., 2013	Schaap et al., 2009	Non utilisée
MINNI	MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)	Vautard et al., 2005	Non utilisée
Polyphemus	MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)	Non utilisée	Non utilisée
WRF-Chem	MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)	Non utilisée	Non utilisée

Les émissions anthropiques sont issues de l’inventaire GAINS (« GreenHouse gases and Air pollution INteractions and synergies », version ECLIPSE-V5), données sous forme de totaux annuels distribués par SNAP (« Selected Nomenclature for reporting of Air Pollutants). Les calculs des totaux sont effectués pour les années 1990, 1995, 2000, 2005 et 2010 pour SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC, CO, NH<sub>3</sub>, et les PM (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, OC et BC). Les émissions sont ensuite interpolées pour les années intermédiaires. Les taux horaires sont calculés à partir de profils temporels fournis par TNO (« Netherlands Organisation for Applied Scientific Research »), et identiques à ceux utilisés pour les précédentes phases d’Eurodelta.

## Conditions aux limites

Les conditions aux limites utilisées pour Eurodelta-Trends correspondent à des versions simplifiées de celles utilisées dans le modèle EMEP/MSC-W et sont issues de données climatologiques. Pour O<sub>3</sub>, les données climatologiques sont calculées à partir de mesures de profils verticaux (Logan, 1998), auxquels sont appliqués des profils temporels mensuels pour les 20 dernières années. Pour le méthane, des conditions uniformes sont appliquées, et correspondent à 1780 ppb pour 1990, 1820 ppb pour 2000 et 1870 ppb pour 2010, d’après les observations à la station EMEP de Mace Head. Les évolutions des conditions aux limites pour le sulfate et le nitrate particulaire sont calculées à partir des tendances données dans les émissions de l’U.S. EPA (« U.S.

Environmental Protection Agency ») en Amérique du Nord, pour  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$ . Les valeurs pour l'ammonium sont ensuite déduites de l'équilibre ammonium/nitrate/sulfate. Les conditions aux limites pour les sels de mer et les poussières minérales correspondent à des résultats de modélisation EMEP à l'échelle globale, pour l'année 2012. L'ensemble des conditions aux limites sont données avec une résolution mensuelle.

## 2.2 Évaluation des performances de Polyphemus

### 2.2.1 Indicateurs statistiques et critères retenus

Les performances statistiques de Polyphemus pour l'année de référence 2010 sont évaluées en comparaison aux mesures des stations EMEP, et détaillées dans le Tableau 2.3 ci-dessous. Les localisations des stations de mesures EMEP sont données en Figure 2.2.

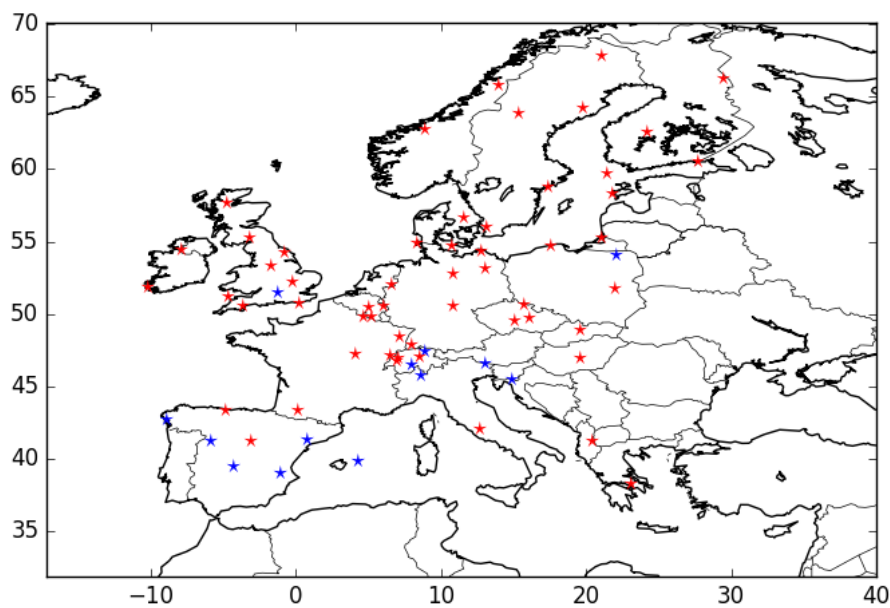


FIGURE 2.2 – Localisations des stations de mesures EMEP. Les marqueurs rouge indiquent les stations de mesures des polluants gazeux et les marqueurs bleus les stations de mesures de polluants gazeux et particulaires

Les indicateurs statistiques utilisés pour évaluer les performances du modèle, à l'échelle régionale et pour tous les polluants, sont les suivants :

- Le biais fractionnel (« Mean Fractional Bias Error », MFBE) :

$$MFBE = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \frac{x_i - y_i}{x_i + y_i} \quad (2.1)$$

- L'erreur fractionnelle (« Fractional Gross Error », FGE) :

$$FGE = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{x_i + y_i} \quad (2.2)$$

- La RMSE (« Root Mean Square Error ») :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad (2.3)$$

- La corrélation temporelle :

$$Corr = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.4)$$

D'après Chang et Hanna (2004), les performances du modèle peuvent être considérées comme acceptables si le biais fractionnel est compris entre  $\pm 30\%$ , et l'erreur fractionnelle est inférieure à  $50\%$ . Deux autres indicateurs sont également utilisés, spécifiques à  $O_3$  : L'erreur absolue normalisée moyenne (« Mean Normalized Gross Error », MNGE) :

$$MNGE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{y_i} \quad (2.5)$$

Le biais normalisé moyen (« Mean Normalized Bias Error », MNBE) :

$$MNBE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{x_i - y_i}{y_i} \quad (2.6)$$

Les objectifs de performance pour la modélisation d' $O_3$  sont définis par Russel et Dennis (2000), et sont atteints si NMGE est inférieure à  $30\%$  et MNBE est compris entre  $\pm 15\%$ . Boylan et Russell (2006) ont proposé des objectifs de performances spécifiques aux PM :

- $|MFBE| < 30\%$ , résultats acceptables si  $|MFBE| < 60\%$
- $FGE < 50\%$ , résultats acceptables si  $FGE < 75\%$

### 2.2.2 Évaluation de la modélisation des polluant gazeux

Les performances statistiques de Polyphemus pour la modélisation d' $O_3$  et de  $NO_2$ , en comparaison aux mesures EMEP, sont présentées dans la Figure 2.3 et le Tableau 2.3 ci-dessous.

Tableau 2.3 – Performances statistiques horaires de Polyphemus pour la modélisation des principaux polluants gazeux ( $O_3$ ,  $NO_2$ ), en moyenne sur toutes les stations EMEP, pour l'année 2010.

Statistique	$O_3$	$NO_2$
Nombre stations	67	25
Observation ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	62,1	7,6
Simulation ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	64,4	9,7
RMSE ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	26,0	5,7
Corrélation	0,55	0,50
FGE	0,23	0,68
MFBE	-0,11	0,08

Pour la simulation 2010, Polyphemus surestime la concentration d' $O_3$  et sous-estime la concentration de  $NO_2$ . Les objectifs de performance sont atteints pour  $O_3$ , avec des valeurs de NMGE et de MNBE de 21,1% ( $< 30\%$ ) et -6,3% ( $< \pm 15\%$ ), respectivement. Le modèle sous-estime la concentration de PM, en particulier pour  $PM_{10}$  (biais de  $-1,8 \mu g.m^{-3}$ ). Les critères de performance pour la modélisation des PM sont atteints à toutes les stations et les objectifs de performance sont atteints pour  $PM_{2.5}$  pour la moitié des stations considérées. Les sections suivantes détaillent les performances de Polyphemus pour la modélisation des gazes et des particules réalisées à l'aide du logiciel Deltatool (Thunis et al., 2010).

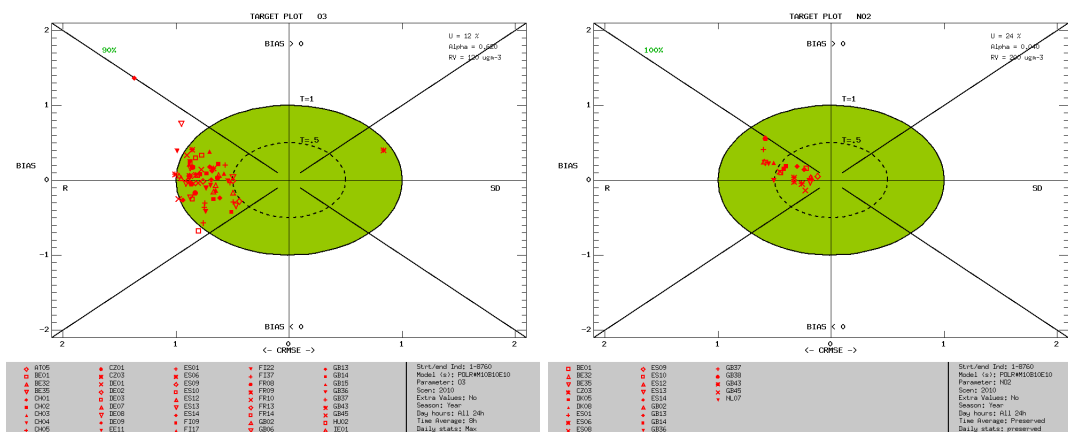


FIGURE 2.3 – Target plots pour  $O_3$  (figure de gauche) et  $NO_2$  (figure de droite) modélisés par Polyphemus, en comparaison aux mesures d'Airbase, pour l'année 2010

La Figure 2.3 présente les « Target Plot » d' $O_3$  et de  $NO_2$  réalisées à l'aide de DeltaTool, pour les résultats de Polyphemus pour l'année 2010. Ces graphiques présentent, pour chaque station de mesures, les valeurs de biais et de RMSE centrée, ainsi que les critères de performance définis par FAIRMODE (« Model Quality Objective », MQO). MQO correspond aux valeurs de RSME rapportées aux incertitudes de mesures. Pour une station donnée, les valeurs de biais et RMSE sont tracées dans la partie gauche du diagramme si l'erreur sur la corrélation domine sur l'erreur sur l'écart type, et dans la partie droite dans le cas contraire. Les critères de performances sont atteints si  $MQO \leq 1$ .  $MQO \leq 0.5$  implique que les valeurs de RSME sont inférieures aux incertitudes de mesures et correspond aux objectifs de performance des modèles.

Sur la Figure 2.3, chaque point correspond à une station de mesure, le cercle vert correspond à aux valeurs de  $MQO = 1$ , et le cercle pointillé aux valeurs de  $MQO = 0,5$ , objectifs de performance. Pour  $O_3$ , les critères sont respectés pour 90% des stations. D'après les recommandations de FAIRMODE, les critères de performances doivent être atteints pour 90% des stations considérées, respectés ici pour  $O_3$  et  $NO_2$ . Les critères ne sont pas respectés aux stations d'Italie, de Hongrie et de Slovénie, où le modèle surestime la concentration d' $O_3$ . Le modèle surestime  $O_3$  en particulier à la station d'Ispra (IT), avec une valeur moyenne de  $72,7 \mu g.m^{-3}$  pour une moyenne observée de  $41,3 \mu g.m^{-3}$ . Dans le cas de  $NO_2$ , les critères de performance sont atteints à toutes les stations et les objectifs de performance sont atteints à 76% des stations (19 stations). Les « scatter plots » pour  $O_3$  et  $NO_2$  sont présentés en Figure 2.4.

Pour  $NO_2$ , les biais moyens aux stations de mesures sont faibles. Polyphemus surestime la

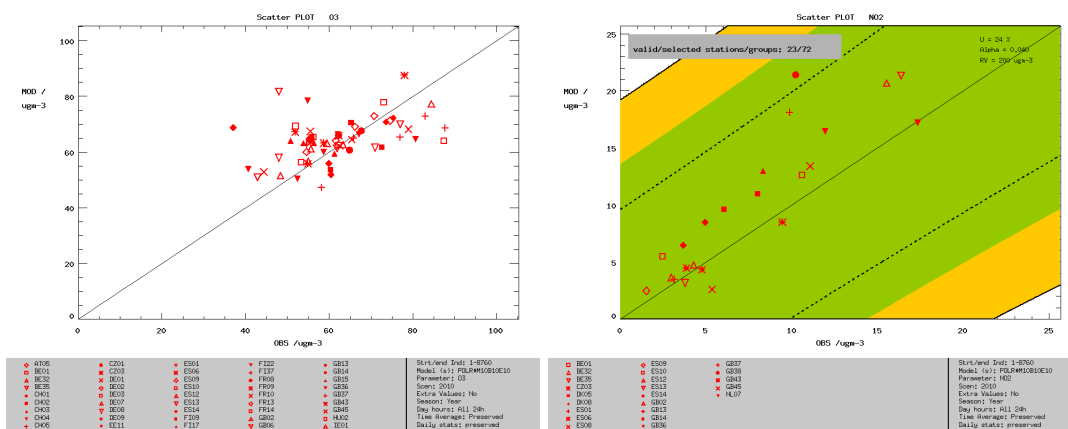


FIGURE 2.4 – Scatter plots pour O<sub>3</sub> (figure de gauche) et NO<sub>2</sub> (figure de droite) modélisés par Polyphemus, en comparaison aux mesures EMEP, pour l’année 2010

concentration de NO<sub>2</sub> pour la plupart des stations et présente des biais plus larges aux stations où les concentrations mesurées sont plus importantes. Dans le cas d’O<sub>3</sub>, les biais sont faibles pour les valeurs observées comprises entre 55 et 70 µg.m<sup>-3</sup>. En revanche, Polyphemus surestime largement la concentration d’O<sub>3</sub> aux stations où les valeurs observées sont faibles. La Figure 2.5 ci dessous présente les valeurs de biais, RMSE et de corrélations temporelles pour O<sub>3</sub>, moyennées par pays.

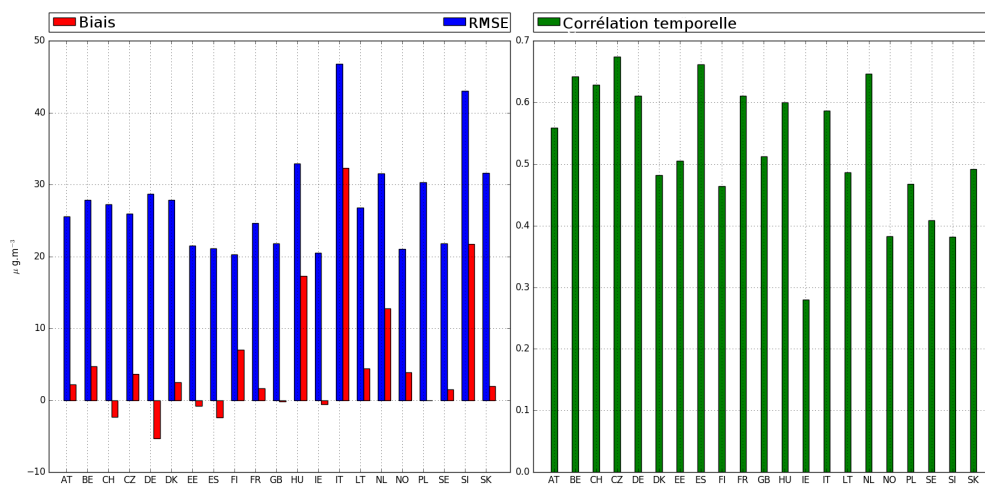


FIGURE 2.5 – Performances statistiques pour la modélisation d’O<sub>3</sub>, moyennées par pays

Les performances statistiques pour la modélisation d’O<sub>3</sub> sont plus faibles en Italie, Hongrie et Slovénie, pays pour lesquels le modèle surestime largement les concentrations observées. Le modèle présente des valeurs de RMSE élevées en Pologne, dues à des concentrations mesurées et modélisées importantes (> 70 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne). Ces valeurs de RMSE restent cependant inférieures à 50 % de la concentration moyenne d’O<sub>3</sub>, et donc comparables aux valeurs obtenues aux autres stations. Les corrélations temporelles pour chaque pays sont supérieures à 50%, à l’except-

tion des stations d'Irlande, de Norvège et de Suède. Ces stations sont situées au bord du domaine et sont directement influencées par les conditions aux limites. Les corrélations plus faibles dans ces pays sont ainsi probablement dues aux faibles variabilités temporelles des conditions aux limites (de résolution mensuelle), dégradant ainsi la variabilité modélisée par Polyphemus.

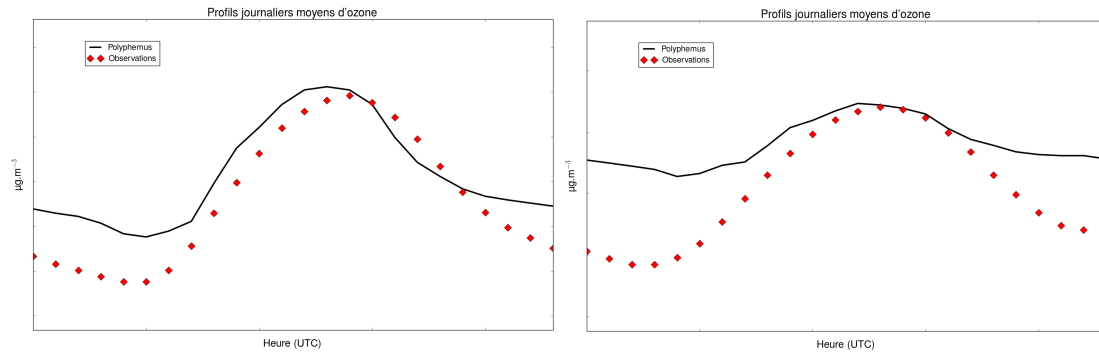


FIGURE 2.6 – Cycles journaliers d'O<sub>3</sub> observés et modélisés, sur tout le domaine (figure de gauche) et pour les stations aux bords du domaine (figure de droite)

Les variations journalières de la concentration d'O<sub>3</sub> modélisées, en comparaison aux mesures EMEP, sont présentées en Figure 2.6. Les variations journalières sont ainsi bien représentées lorsque l'on considère toutes les stations du domaine. Les concentrations nocturnes sont cependant légèrement surestimées. Pour les stations situées aux bords du domaine (figure de droite), les variations journalières sont mal représentés par le modèle, du fait de la résolution temporelle trop grossière des conditions aux limites utilisées.

Les performances statistiques moyennes sur tout le domaine sont présentées en Figure 2.7, en comparaison aux mesures du réseau Airbase. En Europe centrale, Polyphemus obtient des corrélations comprises entre 0,5 et 0,8. Les corrélations sont de 0,2 à 0,4 proche des limites du domaine, ce qui illustre la dégradation de la représentation de la variabilité temporelle de O<sub>3</sub>, due à la résolution mensuelle des conditions aux limites utilisées. Les valeurs de RMSE sont comprises entre 10 et 30 µg.m<sup>-3</sup> (pour des concentrations moyennes d'O<sub>3</sub> de 40 à 60 µg.m<sup>-3</sup>) à l'ouest du domaine (France, Grande-Bretagne, Benelux), et plus élevée en Italie et autour du bassin méditerranéen, du fait de concentrations d'O<sub>3</sub> plus importantes (de 60 à 90 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne). Les résultats des modèles sont validés au regard des critères de performances utilisés, ce qui indique que les données d'entrées utilisées semblent pertinentes dans le contexte de l'exercice.



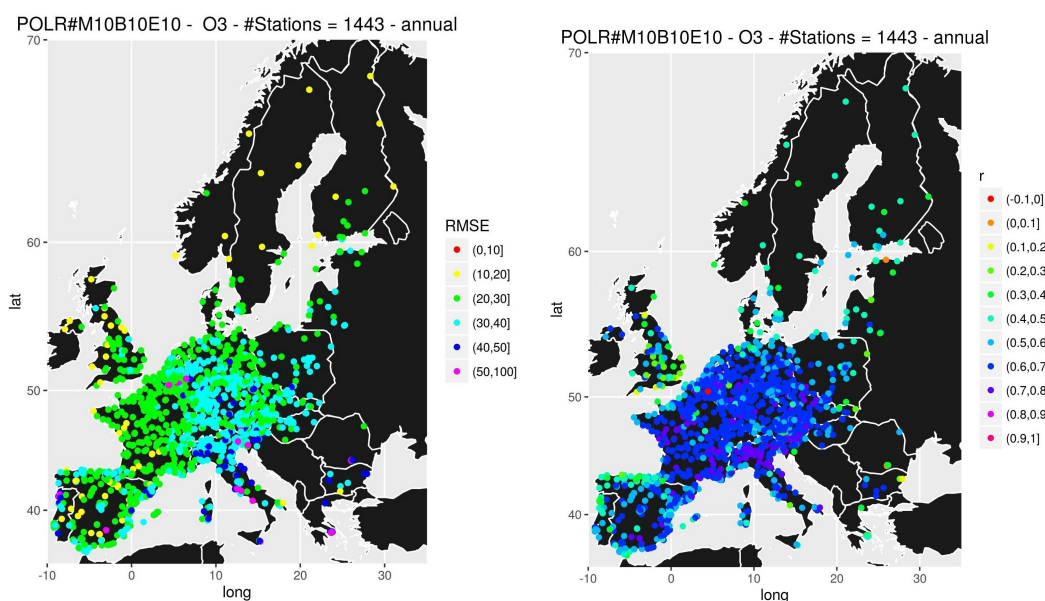


FIGURE 2.7 – Distribution spatiale des RMSE (figure de gauche) et corrélations temporelles (figure de droites) obtenues à chaque station de mesure d'Airbase, pour O<sub>3</sub>. Source : Figure réalisée par Kathleen Mar (IASS)

### Inter-comparaison des années 1990 - 2000 - 2010

Les performances statistiques des modèles participant à l'exercice Eurodelta-Trend pour la modélisation d'O<sub>3</sub> sont présentées dans le Tableau 2.4, en comparaison aux mesures des 67 stations EMEP, pour l'année 2010. Chimere et Polyphemus présentent les biais moyens les plus faibles (-1,1 et +2,3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement), LOTOS et WRF-Chem présentent les biais les plus importants (+13,7 et -13,7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement). CMAQ obtient la corrélation temporelle la plus élevée (0,6), et WRF-Chem la plus faible (0,4). Les autres modèles présentent des corrélations temporelles similaires (de 0,51 pour Chimere à 0,56 pour EMEP). À l'exception de WRF-Chem, tous les modèles respectent les critères de performances pour O<sub>3</sub> (MNGE < 35% et |MNBE| < 15%).

Tableau 2.4 – Performances statistiques des modèles pour la modélisation d'O<sub>3</sub>, pour l'année 2010.

Modèle	Observation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Simulation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	RMSE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Corrélation	MNGE	MNBE
Polyphemus		64.4	26.0	0.55	21.1	-6.3
Chimere		61.0	22.9	0.51	23.3	-21.0
EMEP		68.1	23.4	0.56	16.7	-9.0
LOTOS	<b>62.1</b>	75.8	28.3	0.52	20.4	3.9
CMAQ		67.0	23.9	0.60	17.9	-4.0
WRF-Chem		48.4	28.6	0.40	36.8	-35.7
MINNI		56.9	23.4	0.57	21.9	-18.6

Les corrélations temporelles sont de l'ordre de 60% pour les stations situées dans le centre de l'Europe et on observe une dégradation de 10 à 20% de la corrélation pour les stations situées aux bords du domaine (Norvège, Suède, Irlande, Slovaquie et Finlande), due à la résolution mensuelle des conditions aux limites.

Les performances pour la modélisation d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> sont comparées entre tous les modèles participant à l'exercice Eurodelta, pour les trois années de référence 1990, 2000 et 2010. Les résultats sont comparés aux mesures du réseau EMEP, ainsi qu'aux mesures des stations rurales du réseau Airbase.

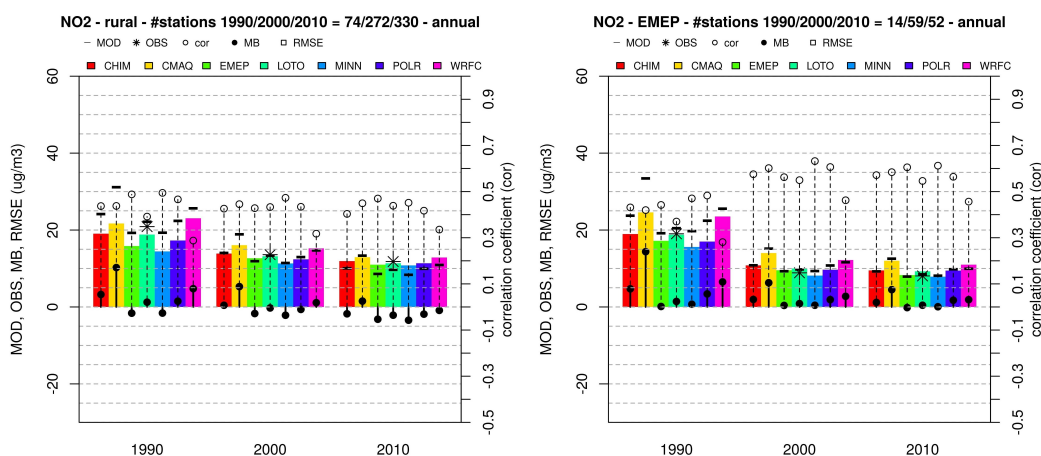


FIGURE 2.8 – Performances statistiques des 8 modèles pour la modélisation de NO<sub>2</sub>, pour les 3 années de référence, en comparaison aux mesures rurales d'Airbase (figure de gauche), et d'EMEP (figure de droite). Source : Figure réalisée par Kathleen Mar (IASS)

La Figure 2.8 présente les performances statistiques des modèles pour la modélisation de NO<sub>2</sub>, pour les trois années de références 1990, 2000 et 2010. En comparaison aux mesures des stations rurales du réseau Airbase (à gauche sur la figure), les modèles présentent des corrélations temporelles stables sur les trois années, associées à des diminutions des valeurs de RMSE. Les corrélations temporelles pour la modélisation de NO<sub>2</sub> sont comprises entre 0,3 et 0,5. CMAQ et WRF-Chem présentent les RMSE les plus élevées. Les RMSE obtenues par les autres modèles sont comparables et comprises entre 10 et 13  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour l'année 2010. Les modèles présentent de meilleures performances en comparaison aux mesures EMEP, avec notamment des corrélations temporelles élevées (de 0,40 à 0,65 pour l'année 2010) et des biais faibles (+1 à 2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en 2010, pour Chimere, Polyphemus, EMEP et LOTOS). Comme en comparaison aux mesures d'Airbase, CMAQ et WRFC présentent les biais et les RMSE les plus élevées, et les autres modèles présentent des performances comparables.

Les performances statistiques pour la modélisation d'O<sub>3</sub>, pour les 3 années de référence et pour tous les modèles sont présentées en Figure 2.9. Les modèles présentent des corrélations temporelles pour la modélisation d'O<sub>3</sub> comprises entre 0,35 et 0,65 pour les trois années. Polyphemus présente les RMSE les plus élevées pour 1990 et comparables aux résultats de LOTOS pour 2000. Sur l'année 2010, les valeurs de RMSE obtenues pour Polyphemus sont comparables aux résultats de Chimere, CMAQ, EMEP et MINNI. Chimere et Polyphemus présentent les biais les plus

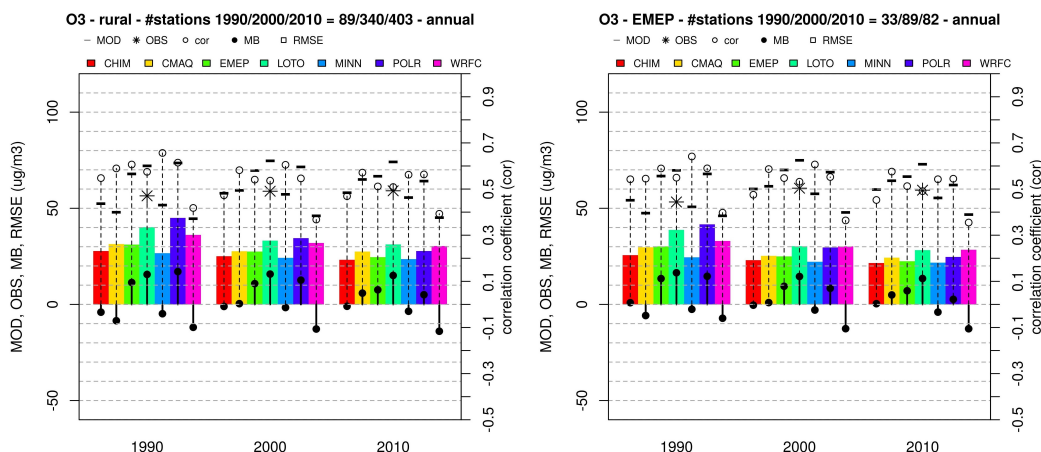


FIGURE 2.9 – Performances statistiques des 8 modèles pour la modélisation de  $O_3$ , et pour les 3 années de références. Source : Figure réalisée par Kathleen Mar (IASS)

faibles. Sur les trois années et à toutes les stations, MINNI, CMAQ et Polyphemus obtiennent les corrélations temporelles les plus élevées pour la modélisation d' $O_3$ .

Polyphemus présente de meilleures performances pour la modélisation des espèces gazeuses pour l'année 2010 que pour les années 2000 et 1990. En comparaison aux autres modèles, Polyphemus présente de bonnes performances pour reproduire les niveaux moyens de concentrations. Pour  $O_3$  et  $NO_2$ , les corrélations et RMSE obtenues par Polyphemus sont comparables à celles obtenues par Chimere, EMEP, MINNI et CMAQ. Compte tenu de l'utilisation de données d'entrée communes à tous les modèles, les variabilités des performances statistiques des modèles pour la modélisation des gaz illustrent la sensibilité aux différents mécanismes chimiques utilisés. Les différents mécanismes donnent des performances similaires, et la variabilité est principalement notable sur les biais ( $O_3$ , biais de  $-15$  à  $+20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

### 2.2.3 Cas des particules $PM_{10}$ et $PM_{2.5}$

Les résultats de Polyphemus sont comparés aux mesures des stations EMEP, à l'aide de l'outil DeltaTool. Les Target Plots pour les modélisations des  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  sont présentés en Figure 2.10.

Pour les  $PM_{10}$ , les résultats sont acceptables pour seulement 38% des stations. Pour les autres stations, les valeurs de RMSE sont élevées et comparables aux valeurs moyennes modélisées. Dans le cas des  $PM_{2.5}$ , les critères de performance sont atteints à toutes les stations, avec notamment des valeurs de biais faibles. Les plus faibles performances pour la modélisation des  $PM_{10}$  sont ainsi probablement dues à de mauvaises représentations des particules grossières (de diamètre compris entre  $2.5 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$ ). Les PM dans ces classes de tailles sont généralement majoritairement composées de poussières minérales, dont une large proportion provient de la resuspension par le vent ou par le trafic routier, non modélisée dans les simulations de Polyphemus. Les autres critères de performances statistiques (Russel et Boylan, 2006), sont néanmoins atteints pour les  $PM_{10}$  et les  $PM_{2.5}$  ( $|MFBE| < 30\%$ , tolérée jusqu'à 60%, et FGE  $< 50\%$ , tolérée jusqu'à 75%). Les performances statistiques de Polyphemus pour la modélisation des  $PM_{10}$  sont présentées en

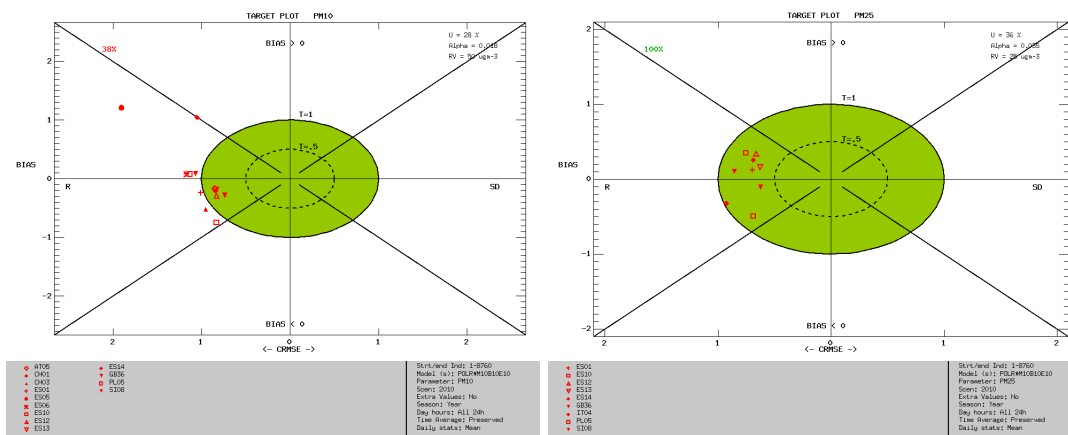


FIGURE 2.10 – Target plots pour les concentrations de  $PM_{10}$  (figure de gauche) et de  $PM_{2.5}$  (figure de droite) modélisées par Polyphemus, en comparaison aux mesures d’EMEP, pour l’année 2010

Figure 2.11.

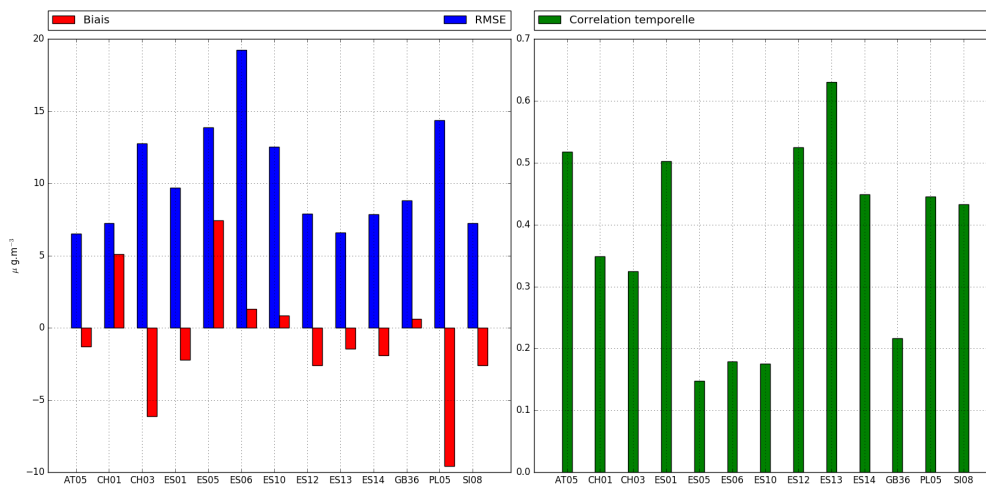


FIGURE 2.11 – Performances statistiques pour la modélisation des  $PM_{10}$ , pour chaque station EMEP

Les corrélations temporelles obtenues pour la modélisation des  $PM_{10}$  sont inférieures à 20% aux stations ES05, ES06 et ES10. À ces trois stations, les concentrations de  $PM_{10}$  sont sur-estimées. Le modèle sous-estime les concentrations de  $PM_{10}$  aux autres stations, à l’exception de CH01. La sous-estimation est particulièrement importante à la station PL05. La Figure 2.12 présente les performances statistiques, par station, pour la modélisation des  $PM_{2.5}$ .

Les corrélations temporelles obtenues pour la modélisation des  $PM_{2.5}$  sont plus élevées que pour les  $PM_{10}$  et les critères de performances de FAIRMODE sont respectés à toutes les stations

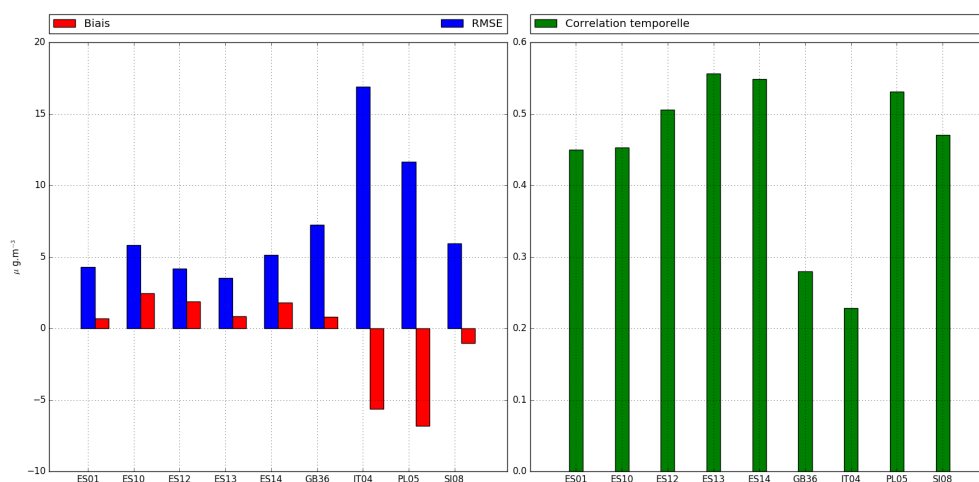


FIGURE 2.12 – Performances statistiques pour la modélisation des  $PM_{2.5}$ , pour chaque station EMEP

(Figure 2.10). Le modèle surestime légèrement les concentrations de  $PM_{2.5}$ , à l'exception des stations IT04 et PL05, où les concentrations sont largement sous-estimées. La Figure 2.13 présente les comparaisons des  $PM_{2.5}$  modélisés par Polyphemus aux mesures des stations IT04 et PL05.

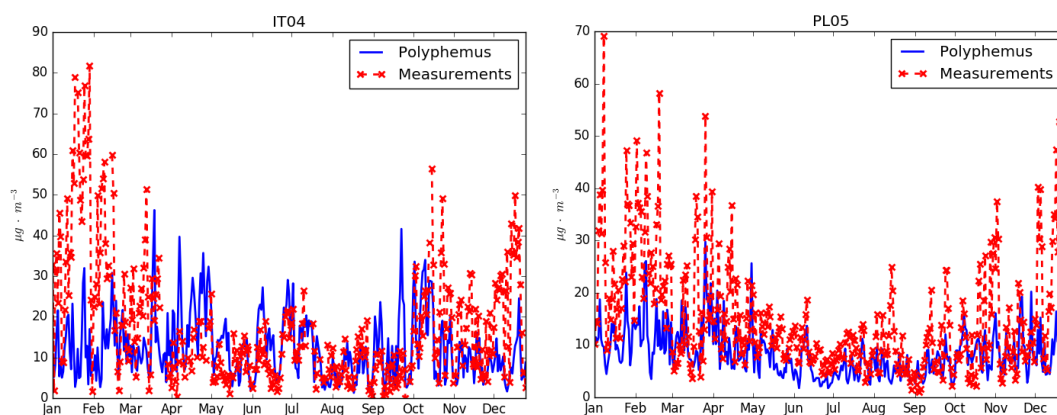


FIGURE 2.13 – Comparaisons mesures/modèles pour les  $PM_{2.5}$  aux stations EMEP IT04 et PL05.

Les concentrations de  $PM_{2.5}$  sont sous-estimées aux deux stations en périodes hivernales. Les niveaux de  $PM_{2.5}$  observés en été sont bien représentés par le modèle. Les sous-estimations aux deux stations sont probablement dues à une sous-estimation des émissions anthropiques de carbone suie et de carbone organique, principalement émis en hiver, et généralement sous-estimées dans les inventaires d'émissions. La Figure 2.14 ci-dessous présente les corrélations temporelles pour la modélisation des  $PM_{10}$ , en comparaison aux mesures d'Airbase, pour l'année complète et pour la période d'été.

Polyphemus présente de meilleures performances pour la modélisation des  $PM_{10}$  en été qu'en

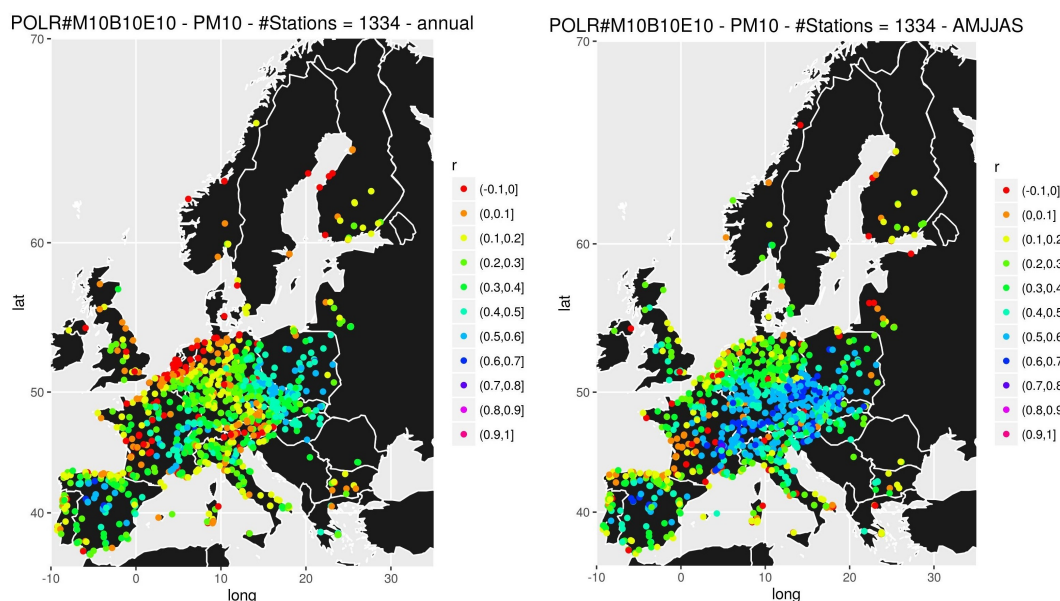


FIGURE 2.14 – Distribution spatiale des corrélations temporelles obtenues à chaque station de mesure d’Airbase, pour la modélisation des  $PM_{10}$ , pour l’année complète (figure de gauche) et pour la période d’été 2010 (figure de droite). Source : Figure réalisée par Kathleen Mar (IASS)

hiver. Les corrélations temporelles moyennes pour l’année 2010 sont comprises entre 0 et 0,4 en Europe. Pour la période d’été, les corrélations sont plus importantes, et atteignent 0,7 en Europe centrale. En été, les aérosols sont majoritairement d’origines biogéniques, à l’échelle régionale. En hiver, les aérosols sont principalement sensibles aux émissions anthropiques et les plus faibles résultats de Polyphemus sont en partie imputables aux sous-estimation des émissions de carbone suie et de carbone organique dans l’inventaire. Comme pour  $O_3$ , les corrélations sont faibles sur les bords du domaines, du fait de la résolution mensuelle des conditions aux limites.

Les performances statistiques des modèles pour la modélisation des  $PM_{10}$ , pour l’année 2010, sont présentés dans le Tableau 2.5. Tous les modèles sous-estiment la concentration de  $PM_{10}$  (de  $-1,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour LOTOS à  $-2,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour MINNI). Les valeurs de RMSE sont similaires, et comprises entre  $9,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour Chimere et  $13,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour LOTOS. Les modèles représentent la concentration de  $PM_{10}$  avec des corrélations temporelles supérieures à 0,40, à l’exception de LOTOS et WRF-Chem, qui obtiennent respectivement 0,33 et 0,08. Tous les modèles respectent les critères de performances décrits par Boylan et Russel ( $|\text{MFBE}| < 60\%$  et  $\text{FGE} < 75\%$ ), en revanche, aucun modèle n’atteint les objectifs de performances ( $|\text{MFBE}| < 30\%$  et  $\text{FGE} < 50\%$ ) pour la modélisation des  $PM_{10}$ . Les modèles incluant le traitement de la resuspension des poussières (EMEP, MINNI et LOTOS) présentent des performances statistiques comparables aux autres modèles. À l’échelle de l’Europe, inclure le traitement de la resuspension des poussières ne semble pas être un facteur déterminant pour la modélisation des  $PM_{10}$ .

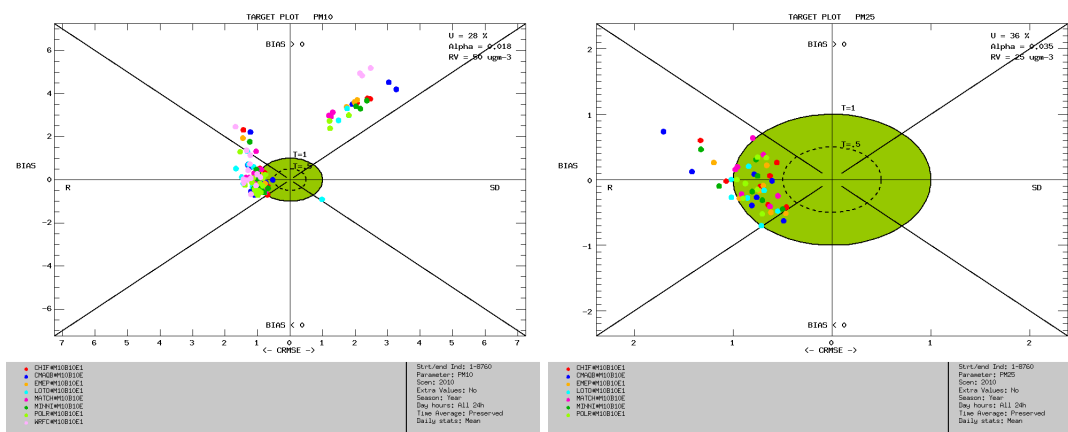
Les performances statistiques pour la modélisation de  $PM_{2.5}$  sont présentées dans le Tableau 2.6. Les modèles présentent de meilleures performances pour la modélisation des  $PM_{2.5}$  que pour les  $PM_{10}$ , traduisant une moins bonne représentation des particules grossières (entre  $2,5 \mu\text{m}^{-3}$  et  $10 \mu\text{m}^{-3}$ ) par les modèles. Cette tendance a également été observés par Solazzo et al



Tableau 2.5 – Performances statistiques des modèles pour la modélisation des PM<sub>10</sub>, année 2010.

Modèle	Observation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Simulation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	RMSE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Corrélation	MFBE	FGE
Polyphemus		11.7	11.0	0.40	-0.04	0.55
Chimere		11.6	9.6	0.44	-0.02	0.53
EMEP		11.4	9.8	0.44	-0.04	0.52
LOTOS	<b>13.5</b>	12.3	13.1	0.33	-0.03	0.61
CMAQ		12.0	9.9	0.41	-0.05	0.56
WRF-Chem		11.1	12.2	0.08	-0.11	0.73
MINNI		10.8	9.9	0.40	-0.10	0.58

(2012) en Europe et en Amérique du Nord. La Figure 2.15 présente les target plots pour les PM<sub>10</sub> et les PM<sub>2.5</sub>, pour tous les modèles. Sur cette figure, chaque point représente une station EMEP, et les couleurs sont associées aux modèles. Dans le cas des PM<sub>10</sub>, les modèles ne respectent pas les critères de performances de FAIRMODE. Dans le cas des PM<sub>2.5</sub>, les critères sont respectés par les modèles à la plupart des stations, à l'exception de WRF-Chem pour qui les critères ne sont pas respectés (non présent sur le target plot des PM<sub>2.5</sub> car les résultats sont en dehors de la zone de traçage). Polyphemus est le seul modèle à respecter les critères à toutes les stations de mesures.

FIGURE 2.15 – Target plots pour les PM<sub>10</sub> (figure de gauche) et les PM<sub>2.5</sub> (figure de droite), pour tous les modèles, en comparaison aux mesures d'EMEP, pour l'année 2010

Les modèles sous-estiment la concentration de PM<sub>2.5</sub> (de  $-0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour CMAQ à  $-2,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour WRF-Chem). Polyphemus, MINNI et CMAQ présentent les plus faibles biais moyens ( $-1,3$ ,  $-1$  et  $-0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement). CMAQ présente les meilleures performances en termes de biais, RMSE et corrélation. Pour les PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>, les valeurs de biais et RMSE sont plus faibles que celles reportées par Solazzo et al. (2012), qui comparent les résultats de 10 modèles dans le contexte de l'exercice AQMEII (« Air Quality Model Evaluation International Initiative »), dont Chimere, Polyphemus, CMAQ, LOTOS et WRF-Chem. En particulier, l'étendue des biais (de  $+1,4$  à  $-14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  dans AQMEII) et RMSE ( $7,3$  à  $15,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  dans AQMEII) sont moins importantes, probablement du fait de l'utilisation de données communes d'émissions, de météorologie,

Tableau 2.6 – Performances statistiques des modèles pour la modélisation des PM<sub>2,5</sub>, pour l'année 2010.

Modèle	Observation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Simulation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	RMSE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Corrélation	MFBE	FGE
Polyphemus		9.0	8.0	0.46	0.02	0.50
Chimere		8.5	7.2	0.54	-0.14	0.51
EMEP		8.2	8.0	0.49	-0.15	0.49
LOTOS	<b>10.3</b>	8.4	7.7	0.46	-0.12	0.54
CMAQ		9.5	6.3	0.60	-0.11	0.47
WRF-Chem		7.9	9.4	0.23	-0.23	0.72
MINNI		9.3	7.7	0.52	-0.04	0.51

de domaine spatial et de conditions aux limites dans Eurodelta.

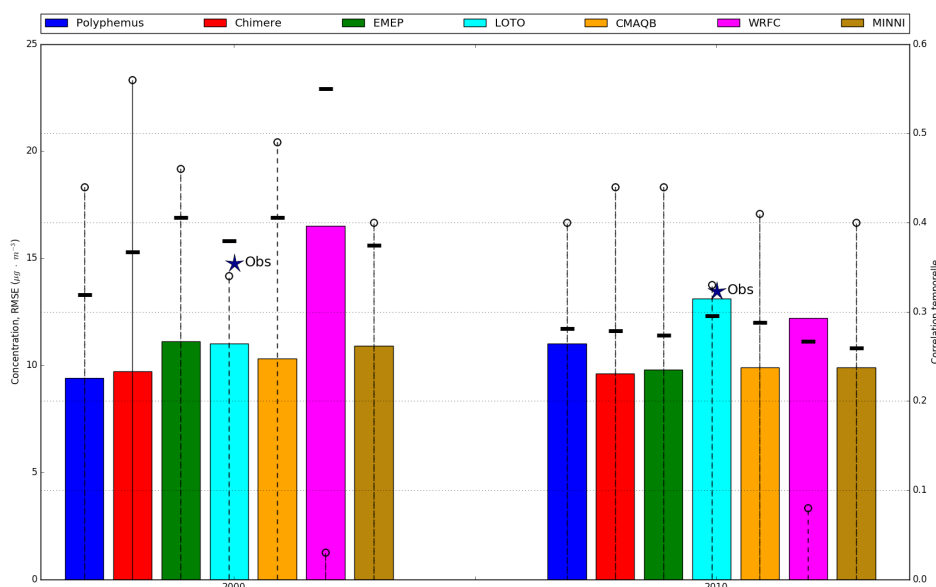


FIGURE 2.16 – Performances statistiques pour la modélisation des PM<sub>10</sub>, en comparaison aux mesure d'EMEP, pour tous les modèles et pour les années 2000 et 2010. Les barres verticales représentent la RMSE, les traits pointillés la corrélation temporelle, et les rectangles noirs représentent les valeurs moyennes aux stations modélisées par chaque modèle. Les moyennes observées sont représentées par une étoile.

Les performances statistiques des modèles pour la modélisation des PM<sub>10</sub>, pour les années 2000 et 2010 (aucune mesure disponible pour 1990) sont présentées en Figure 2.16. Les modèles surestiment la concentration de PM<sub>10</sub> en 2000 (de +0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour Chimere à +8,1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour WRF-Chem), à l'exception de Polyphemus qui présente un biais négatif (-1,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Pour l'année 2000, Polyphemus obtient la plus faible RMSE (9,4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), et une corrélation temporelle comparable à EMEP (0,44 et 0,46, respectivement). Chimere obtient la meilleure corrélation (0,56), et WRF-Chem la plus faible (0,03), associée à la RMSE la plus élevée (10,9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).



Pour les deux années, les performances statistiques moyennes de Polyphemus sont comparables à celles obtenues par EMEP, CMAQ et MINNI. Pour les deux années, tous les modèles respectent les critères de performance décrits par Boylan et Russell (2006), et Polyphemus et Chimere atteignent les objectifs de performance ( $|\text{MFBE}| = -0,01$  et  $\text{FGE} = 0,48$  pour Polyphemus, et  $|\text{MFBE}| = 0,08$  et  $\text{FGE} = 0,46$  pour Chimere). La Figure 2.17 présente les mêmes évaluations pour les  $\text{PM}_{2,5}$ .

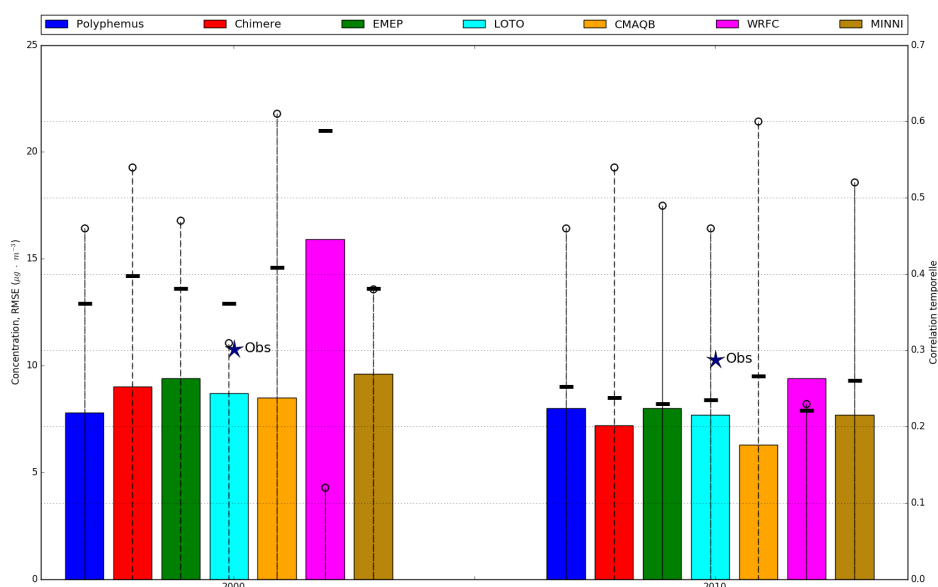


FIGURE 2.17 – Performances statistiques pour la modélisation des  $\text{PM}_{2,5}$ , en comparaison aux mesures d'EMEP, pour tous les modèles et pour les années 2000 et 2010. Les barres verticales représentent la RMSE, les traits pointillés la corrélation temporelle, et les rectangles noirs représentent les valeurs moyennes aux stations modélisées par chaque modèle. Les moyennes observées sont représentées par une étoile.

Tous les modèles surestiment la concentration de  $\text{PM}_{2,5}$  en 2000 et la sous-estime en 2010. CMAQ obtient les corrélations les plus élevées pour les deux années considérées (0,61 pour 2000 et 0,60 pour 2010). Pour 2000, Polyphemus obtient le biais moyen et la RMSE les plus faibles ( $+1,1 \mu\text{m}^{-3}$  et  $7,8 \mu\text{m}^{-3}$ , respectivement), et une corrélation temporelle comparable à celle obtenue par EMEP (0,46 pour Polyphemus et 0,47 pour EMEP). À l'exception de WRF-Chem, tous les modèles respectent les critères de performance pour la modélisation des  $\text{PM}_{2,5}$ . Comme dans le cas des  $\text{PM}_{10}$ , Polyphemus et Chimere atteignent les objectifs de performance à toutes les stations ( $\text{MFBE} = 0,27$  et  $\text{FGE} = 0,49$  pour Polyphemus, et  $\text{MFBE} = 0,30$  et  $\text{FGE} = 0,49$  pour Chimere).

## 2.3 Conclusions

Ce premier chapitre a présenté l'évaluation du modèle eulérien de Polyphemus, au cours de 3 années (1990, 2000 et 2010), et en comparaison aux résultats des 7 modèles participant à Eurodelta-Trend. Pour l'année 2010, les performances de Polyphemus pour la modélisation des

polluants gazeux et particulaires ont été validées au regard de la plupart des critères de performances statistiques généralement utilisés. Dans le cas des  $PM_{10}$ , les critères de performance décrits dans FAIRMODE sont respectés pour seulement 38% des stations. Les concentrations de  $PM_{10}$  sont généralement mal représenté par les modèles régionaux, du fait de nombreuses incertitudes sur les émissions. À l'échelle régionale, le traitement des processus de resuspensions des poussières ne semblent pas avoir d'effets significatifs sur les performances des modèles. Les critères sont cependant respectés à toutes les stations pour la modélisation des  $PM_{2.5}$ .

En comparaison aux résultats des autres modèles, Polyphemus présente de bonnes performances pour la représentation des polluants gazeux. En comparaison aux mesures des stations rurales d'Airbase et des mesures d'EMEP, Polyphemus présente des performances statistiques comparables à celles obtenues par Chimere et EMEP. Pour la modélisation des  $PM_{10}$ , aucun modèle ne respecte les critères de performances de FAIRMODE. Ces critères sont respectés pour les  $PM_{2.5}$ , à toutes les stations dans le cas de Polyphemus. Polyphemus présente des performances statistiques comparables à Chimere, EMEP et MINNI en 2010, et obtient les plus faibles valeurs de RMSE pour 2000. Sur l'année 2010, Polyphemus, EMEP et CMAQ atteignent les objectifs de performances pour la modélisation des  $PM_{2.5}$ . Ces objectifs sont atteints également en 2000 par Polyphemus et Chimere pour les  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$ .

Malgré l'utilisation de données d'émissions, de météorologie, et de conditions aux limites communes, les modèles présentent de larges différences pour la modélisations des PM. Ces différences sont dues à des différences dans le traitement des émissions anthropiques (spéciations chimiques des PM utilisées), dans l'inventaire d'émissions biogéniques, le traitement de la resuspension des poussières, et les mécanismes de chimie gazeuse et particulaire utilisés. Le Chapitre II présente une étude de sensibilité de la formation des aérosols organiques secondaires à ces différents paramètres, réalisée dans le contexte d'Eurodelta-Trend.

Étude de la formation des  
aérosols organiques secondaires :  
Sensibilités aux différentes  
configuration des modèles  
participant à Eurodelta

## Chapitre 3

# Étude de la formation des aérosols organiques secondaires dans le cadre du projet européen Eurodelta

Ce chapitre présente une étude de sensibilité de la formation des aérosols organiques secondaires (SOA) aux différentes configurations des modèles. Cette étude se place dans le contexte de l'exercice « Eurodelta-Trend analysis », décrit dans le chapitre I. En première section, les performances des modèles participant à l'exercice sont évaluées à l'échelle de l'Europe, au cours de l'année 2010. Cette évaluation met en avant les sensibilités des performances de modélisation du carbone organique (OC) aux différentes configurations de chaque modèle.

La seconde évaluation présentée dans ce chapitre compare les résultats de Polyphemus pour les années 2002-2003 de Eurodelta-Trend aux résultats de deux simulations également réalisées avec Polyphemus, mais avec des données d'entrées (météorologie, émissions, conditions aux limites) différentes. Les résultats des trois simulations sont évalués en comparaison aux mesures des stations EMEP, et mettent en avant la sensibilité de la modélisation de OC aux données d'entrées utilisées, en particulier aux inventaires d'émissions anthropogéniques.

Dans le but d'identifier les facteurs déterminant la modélisation de la formation des aérosols organiques secondaires (SOA), la seconde section compare les concentrations de SOA générées par chaque modèle, afin d'étudier les impacts des différentes configurations (mécanismes chimiques, modules de formation de SOA, émissions biogéniques) sur la formation des SOA anthropiques et biogéniques. Pour la fraction anthropique, la prise en compte d'émissions de composés organiques semi-volatils (SVOC), et de leur vieillissement, est le paramètre qui présente les plus forts impacts sur la formation des SOA. Le traitement des SVOC diminue fortement les biais en période hivernale, période durant laquelle la matière organique (OM) est dominée par sa fraction anthropique. En revanche, le traitement du vieillissement des SVOC secondaires impacte peu le biais en hiver et diminue la corrélation temporelle. Les différents modèles présentent de bonnes performances pour la modélisation de la fraction biogénique des SOA (BSOA). L'étude des BSOA modélisés par chaque modèle illustre la sensibilité au traitement de l'isoprène comme

précurseur biogénique. L'ajout de l'isoprène impacte faiblement la formation des BSOA lorsque les modules n'incluent pas de paramétrisations spécifiques pour l'oxydation en régime bas-NO<sub>x</sub> ou de traitement de formation des SOA par absorption en phase aqueuse. L'oxydation de l'isoprène se déroulant principalement à l'échelle régionale (régime bas-NO<sub>x</sub>) et formant des composés majoritairement hydrophiles, inclure ces deux paramétrisations impacte fortement la formation des BSOA.

Cette étude de sensibilité permet de définir, pour la modélisation des SOA, les recommandations suivantes :

- Le traitement des émissions de SVOC et de leur vieillissement présente un impact positif sur les performances des simulations. En revanche, le traitement du vieillissement des SVOC secondaire diminue le biais mais diminue également fortement la corrélation temporelle.
- Inclure l'isoprène en tant que précurseur de BSOA contribue fortement à la formation des BSOA si le module traite l'absorption en phase aqueuse et/ou l'oxydation en régime bas-NO<sub>x</sub> et haut-NO<sub>x</sub>.
- Dans le traitement de l'absorption en phase aqueuse, déterminer la concentration en phase aqueuse à partir des concentrations en phases inorganique et organique diminue fortement les biais des simulations, en comparaison à une détermination basée uniquement sur la concentration en phase inorganique.

Ce chapitre est composée de : Raffort, V., Roustan, Y., Colette, A., Couvidat, F., Bessagnet, B., Tsyro, S., Bergström, R., Simpson, D., Fagerli, H., Mircea, M., Adani, M., Briganti G., Cappelletti, A., D'Isidoro, M., Manders, A., Schaap, M., Mar, K., Butler, T., Otero, N., Stegehuis, A., Vautard, R., Heyes, C., Kilmont, Z., Sindelarova, K., Doumbia, T., Granier, C., Andersson, C., Pay, M.-T., Cuvelier, C., Ojha, N., Van Meijgaard, E., Garcia Vivanco, M., Wind, P., **Sensitivity analysis of organic matter and secondary organic aerosol formation to gas phase chemistry and aerosol modules, in the context of the EURODELTA-Trends experiment**, article soumis.

### 3.1 Introduction

Particulate organic matter (OM) contributes 20 to 90% of total particulate matter (PM), in both urban and remote areas (Seinfeld and Pandis, 1998; Kanakidou et al., 2005; Zhang et al., 2007; Putaud et al., 2010). It is difficult to model OM concentrations accurately in chemical transport models (CTMs) due to both large uncertainties in the emissions of particulate organic matter and gaseous precursors, from anthropogenic and biogenic sources, and the complexity of the chemical and physical processes involved for the huge number of different organic species in the atmosphere (gas and particle-phase chemistry, oligomerization, non ideality of particulate liquid phase, hygroscopicity etc., Hallquist et al, 2009). Several numerical mechanisms have been developed and coupled with CTMs, in order to improve our understanding of the physical and chemical properties of the organic aerosol. OM can be divided into primary organic aerosols (POA), emitted directly as particles into the atmosphere, and secondary organic aerosols (SOA), formed in the atmosphere by condensation of semi-volatile organic compounds, resulting from the oxidation of other volatile and semi-volatile organic compounds. At European scale, The relative contribution of SOA to OM has been estimated to range from about 50 to 80% during summer at regional background sites in Europe (Legrand and Puxbaum, 2007; Pio et al., 2007;

Ciarelli et al., 2017); during winter substantial contributions to OA may also come from residential combustion of biomass fuel in large parts of Europe (e.g., Gelencsér et al., 2007; Denier van der Gon et al., 2015).

Gas-phase oxidation of both biogenic and anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) results in products of lower volatility, which may condense onto the particle-phase. On the global scale, biogenic compounds are the main contributors of VOC emissions, with isoprene being the most abundant emitted specie after  $\text{CH}_4$ , followed by monoterpenes and sesquiterpenes (Guenther et al., 2006), whereas in urban areas, anthropogenic aromatic VOC, semi and intermediate volatile organic compounds emissions dominates. Thus, the results of SOA models depend on the emission inventories used, and also on the gas-phase chemical mechanism used in the CTM. Several studies have been carried out to better understand the impacts of the gas phase mechanism on the formation of SOA (Sarwar et al., 2008, Kim et al., 2011a).

In the last decades, many SOA mechanisms were based on the two-lumped-product method (Odum et al., 1996, Schell et al., 2001, Andersson-Sköld and Simpson, 2001, Simpson et al., 2007), which treats SOA produced by oxidation of VOC and absorbed into an organic particle-phase using two surrogate compounds with two different saturation concentrations and enthalpies of vaporization. Several studies reported underestimations of SOA with this approach (e.g. Heald et al., 2005; Volkamer et al., 2006), although Simpson et al. (2007) showed that such findings are very sensitive to vapour pressure assumptions, and with appropriate values European summer-time data could be modelled reasonably well. Other approaches have been developed to include additional SOA production pathways and provide a more robust description of SOA formation, in particular :

- SOA formed from semi-volatile organic compounds (SVOC) emissions, which were reported to have important contributions to ambient SOA (Robinson et al., 2007)
- Aging of SVOCs and IVOCs, which reduces their volatilities, increasing their partitioning into the particle-phase. Murphy and Pandis (2009) and Robinson et al. (2007) reported that this process leads to large contributions to SOA concentrations.
- Aqueous phase chemistry, which can contribute to SOA formation through the oxidation of organic compounds in non-precipitations cloud droplets (Couvidat et al., 2013; Carlton et al., 2008).
- Absorption of organic species into aqueous particles, depending on their affinity with water (Saxena et al., 1995; Pun et al., 2006; Chang et al., 2010).

In the Eurodelta-Trends experiment, described by Colette et al. (2017), eight CTMs have been applied over Europe for a period covering 1990 to 2010. These eight CTMs rely on three different SOA modules : the Secondary Organic Aerosol Model (SORGAM, Schell et al., 2001) based on the two-lumped-product approach; the volatility basis set (VBS, Donahue et al., 2006); and the Hydrophilic/Hydrophobic Organic model (H2O, Couvidat et al., 2012), based on the surrogate molecule approach, which includes treatments of SVOC emissions, aging of primary SVOC, and the absorption of hydrophilic SVOC into aqueous particles. Several studies have been carried out in the past to understand the impacts of various SOA modules on simulated OM concentrations (e.g. Pun et al., 2003; Kim et al., 2011b; Bergström et al., 2012; Morino et al., 2014).

This study aims to investigate the sensitivity of modelled SOA to the chemical mechanisms and SOA modules. First, the modelling setup and specifications of each participating model are

described. Modelled OM is then evaluated in comparison to available measurements with a focus on the year 2010. Finally, a sensitivity analysis of modelled SOA fraction is presented for the different models participating in the experiment.

## 3.2 Eurodelta-Trends models and setup

### 3.2.1 Model descriptions

Eight CTM have been applied as part of the Eurodelta-Trends experiment : Chimere (Menut et al, 2013), CMAQ (Byun and Schere, 2006), EMEP/MSC-W (Simpson et al, 2012), MATCH (Robertson et al., 1999), Minni (Mircea et al., 2016), Polyphemus/Polair3D (Mallet et al., 2007 ; Sartelet et al., 2012), LOTOS-EUROS (Sauter et al., 2012 ; Schaap et al., 2008) and WRF-Chem (Mar et al., 2016 ; Grell et al., 2005). Table 3.1 presents the main specifications of the models relevant for the analysis of SOA formation. As LOTOS did not model SOA concentrations, we focus on the comparison among the other seven models.

Tableau 3.1 – Principal characteristics of the model involved in the Eurodelta-Trend exercise

<b>Model</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● <b>Gas-phase chemistry</b></li> <li>● <b>Biogenic VOC emissions</b></li> <li>● <b>Aerosol size distribution</b></li> <li>● <b>Inorganic aerosol model</b></li> <li>● <b>SOA module</b></li> </ul>
<b>Chimere</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● MELCHIOR2</li> <li>● MEGAN v2.1 (Yuan et al., 2011 ; Guenther et al., 2006)</li> <li>● Sectional approach, 9 bins (0.01 to 10 <math>\mu\text{m}</math>), coagulation/condensation/nucleation</li> <li>● ISORROPIA (Fountoukis and Nenes, 2007)</li> <li>● H<sup>2</sup>O/SOAP (Couvidat et al., 2012 ; Couvidat and Sartelet, 2015)</li> </ul>
<b>CMAQ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● CB05 with chlorine chemistry extensions (Yarwood et al., 2005)</li> <li>● MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)</li> <li>● AERO5 (Carlton et al., 2010), log-normal approach (3 modes), coagulation/condensation/nucleation</li> <li>● ISORROPIA (Fountoukis and Nenes, 2007)</li> <li>● SORGAM (Schell et al., 2001)</li> </ul>
<b>EMEP</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● EmChem09 (Simpson et al., 2012)</li> <li>● Following (Simpson et al., 1999 ; Simpson et al., 2012)</li> <li>● Bulk-approach (fine and coarse modes)</li> <li>● MARS (Binkowski and Shankar, 1995)</li> <li>● VBS-NPAS (Simpson et al., 2012 ; Bergström et al., 2012)</li> </ul>
<b>MATCH</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Based on EMEP (Simpson et al., 2012) with modified isoprene chemistry (Carter, 1996 ; Langner et al., 1998)</li> <li>● Simpson et al., 2012 based on hourly temperature and light</li> <li>● Bulk-approach (two modes)</li> <li>● RH &amp; T dependent equilibrium constant (Mozurkewich, 1993)</li> <li>● Similar to VBS-NPNA (Bergström et al., 2012)</li> </ul>
<b>MINNI</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● SAPRC99 (Carter, 2000a, b)</li> <li>● MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)</li> <li>● AERO3 (Binkowski, 1999), log-normal approach (3 modes). coagulation/condensation/nucleation</li> <li>● ISORROPIA (Fountoukis and Nenes, 2007)</li> <li>● SORGAM (Schell et al., 2001)</li> </ul>
<b>Polyphemus</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● CB05 (Yarwood et al., 2005)</li> <li>● MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)</li> <li>● Sectional approach, 5 bins (0.01 to 10<math>\mu\text{m}</math>), coagulation/condensation</li> <li>● ISORROPIA (Fountoukis and Nenes, 2007)</li> <li>● H<sup>2</sup>O (Couvidat et al., 2012)</li> </ul>
<b>LOTOS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● TNO-CBM-IV</li> <li>● Following (Koeble and Seufert, 2001 ; Beltman et al., 2013)</li> <li>● Bulk-approach (2 modes)</li> <li>● ISORROPIA (Fountoukis and Nenes, 2007)</li> <li>● Not used</li> </ul>
<b>WRF-Chem</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● RADM2 (Stockwell et al., 1990)</li> <li>● MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006)</li> <li>● MADE (Ackermann et al., 1998), coagulation/condensation/nucleation</li> <li>● MARS (Binkowski and Shankar, 1995)</li> <li>● SORGAM (Schell et al., 2001)</li> </ul>



### 3.2.2 SOA module descriptions

The participating models compute SOA concentrations using three different approaches; the surrogate molecules approach (H<sub>2</sub>O/SOAP), the volatility basis set (VBS) and the two-lumped-product approach. This section aims at describing each approach, as well as the methodology used to retrieve POA emissions. The main characteristics of the SOA modules are summarized in Table 3.2.

POA emissions are computed using a chemical speciation specific to each model, applied to the total PM<sub>2.5</sub> emissions. Only POA in the particle-phase (non-volatile) are provided this way, thereby not including semi-volatile organic compounds (SVOC) present in the gas phase, which are usually missing from current emission inventories (Denier van der Gon et al., 2015; Ciarelli et al., 2016; Robinson et al., 2007).

#### Surrogate molecule approach

H<sup>2</sup>O is based on a surrogate molecule approach, in which SOA are discretized in surrogate species associated with several molecular structures, defined based on experimental data. SOA are formed from aromatics, isoprene, monoterpenes, and sesquiterpenes precursors. Each class of precursors is represented by surrogate precursor species. SOA formation from the oxidation of these precursors is computed for both high-NO<sub>x</sub> and low-NO<sub>x</sub> oxidation pathways. Oligomerization is also computed in H<sup>2</sup>O, as a function of pH and the amount of water, using an effective Henry's law constant. Formed SOA are either hydrophobic (absorbed into the organic phase) or hydrophilic (absorbed into the aqueous phase). Aging of SVOC is taken into account via their oxidation by OH radicals, leading to the formation of products of lower volatility, increasing the partitioning into the particle-phase. Chimere uses the Secondary Organic Aerosol Processor module (SOAP, Couvidat and Sartelet, 2015). In this configuration, the main mechanisms are identical to H<sup>2</sup>O, the differences lying in the treatment of gas/particle partitioning. Partitioning of SOA into a hydrophilic aqueous phase is computed as a function of the total concentration in the aqueous phase  $c_{aq}$ . In H<sup>2</sup>O,  $c_{aq}$  corresponds only to the liquid water content (LWC), computed in the thermodynamic model for inorganic aerosols. In SOAP,  $c_{aq}$  includes LWC, the concentration of inorganic aerosols, hydrophilic organic aerosols, and water absorbed by hydrophilic organic aerosols. This parameterization leads to higher values of  $c_{aq}$ , and higher partitioning of hydrophilic SOA into the aqueous phase. SVOC are taken into account and quantified for the Polyphemus simulations following the methodology described by Couvidat et al. (2012) : a factor 5 is applied on POA emissions to account for those missing emissions, which are then distributed into SVOC with low, medium, and high vapour pressures (with partitioning constant of 1.1, 0.0116 and 0.00031 m<sup>3</sup>.μg<sup>-1</sup> at 298k), representing respectively 25%, 32%, and 43% of the SVOC total. Those compounds can condense onto the particle-phase depending on OM concentrations and temperature. In areas with medium or high OM concentrations, low vapor pressure compounds condense almost entirely onto the particle-phase.

#### Volatility basis set approach

The EMEP and MATCH SOA mechanisms are based on the volatility basis set (VBS) approach, in which SVOC compounds are separated into lumped compounds of fixed effective saturation concentrations (C) – the bins used for the lumping are separated by one order of magnitude in C. The SOA yields from the oxidation of alkenes, alkanes, aromatics, isoprene, and monoterpene precursors are described using a normalized secondary organic Aerosol Mass

Fraction (AMF), which represents the ratio between the formed SOA concentration, and the amount of gaseous precursor that reacted. The AMF values depend on the  $\text{NO}_x$  regime, with different values for low- $\text{NO}_x$  and high- $\text{NO}_x$  conditions. The SOA formed by oxidation of the VOCs partitions into the VBS bins depending on the precursors and the AMF. Both models use a 4-bin VBS, with C ranging from 1 to 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  at 300 K, and do not take into account partitioning of primary emissions, which are assumed to be non-volatile. The SOA in MATCH is modelled following the NPNA (No Partitioning of POA and No Aging reactions included) VBS method of Bergström et al. (2012) but with two differences (based on Bergström et al., 2014) – the background concentration of organic aerosol, included to represent sources not explicitly modelled, was set to 0.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (instead of 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and biogenic emissions of sesquiterpenes corresponding to 5 % of the daytime emissions of monoterpenes were added; a SOA-yield of 17% (mass-based) was assumed for sesquiterpenes oxidation in the model and the SQT-SOA was treated as non-volatile. EMEP uses the NPAS (No Partitioning of POA, Aging of gas phase SOA) VBS method (Simpson et al., 2012), in which SOA components in the gas-phase can be oxidized, each reaction leading to a decrease in volatility (shifting the compound in the next lower volatility bin), and a small mass increase due to added oxygen atoms. EMEP and MATCH VBS schemes were used without POA partitioning in the present study; POA is considered as non-volatile and emitted in the particle-phase.

### Two-lumped-product approach

The Secondary Organic Aerosol Model (SORGAM) is based on the two-lumped-product approach, in which SOA formation parameterisation is derived from empirical data obtained in smog chambers. SOA are formed from aromatics, long-chain alkanes and alkenes, and monoterpenes precursors. Oxidation of gaseous VOC leads to the formation of two surrogate SOA per precursor, which can partition into the particle phase by absorption into a hydrophobic organic phase, under the assumption of a quasi-ideal solution formation. Activity coefficients are assumed constant under this assumption, and are derived from gas/particle partitioning experiments performed in smog chamber.

Tableau 3.2 – Principal characteristics of the SOA modules

Characteristics	H <sup>2</sup> O/SOAP	VBS	SORGAM
Precursors	Aromatics, isoprene, monoterpenes, sesquiterpenes	Aromatics, all terpenes, alkanes, alkenes, isoprene	Aromatics, monoterpenes, long-chain alkanes, long-chain alkenes
SOA gas/particle partitioning	Absorption into a hydrophobic organic phase and into a hydrophilic aqueous phase	Absorption into a hydrophobic organic phase	Absorption into a hydrophobic organic phase
NO <sub>x</sub> regime	High-NO <sub>x</sub> and low-NO <sub>x</sub>	High-NO <sub>x</sub> and low-NO <sub>x</sub>	High-NO <sub>x</sub>
Activity coefficients	Variable and calculated	Implicit and constant	Implicit and constant
Oligomerization	Function of pH	None	None
Enthalpies of vaporization	25-175 kJ.mol <sup>-1</sup>	30 kJ.mol <sup>-1</sup>	156 kJ.mol <sup>-1</sup>

### 3.2.3 Modeling setup

The simulations were performed using a common set of meteorology, boundary conditions, anthropogenic emissions, horizontal domain and resolution, focusing the experiment on the differences in the representation of physical and chemical processes used in each model.

The modeling domain covers Europe at a 0.25degx0.40deg resolution in regular latitude and longitude, respectively, corresponding to a metric resolution of about 25 km x 25 km at the center of the domain. The domain is displayed in Figure 3.1. The Weather Research and Forecasting (WRF) model (Skamarock et al., 2008) was used to simulate the meteorological fields over the entire domain, at a 0.44deg resolution. WRF setup used in the EDT exercise is described by Stegehuis et al. (2015) and is built upon an evaluation of the regional climate model evaluation with perfect boundary conditions (ERA-Interim reanalysis, Dee et al., 2011) proposed by Kotlarski et al. (2014) in the EuroCordex climate down-scaling program (Jacob et al., 2013). WRF outputs were interpolated on the EDT domain and used in Chimere, EMEP, Polyphemus, Minni and Match. CMAQ runs on a Lambert Conformal Conic projection, WRF simulations were re-run on the same projection, at 25 km resolution and with the same setup, to be used in CMAQ. The same methodology was used for WRF-Chem, which is an online model that simulates meteorology and chemistry simultaneously.

Anthropogenic emissions are based on the ECLIPSE\_V5 data-set (Amann et al., 2012; Klimont et al., 2016b; Klimont et al., 2016a). The emissions were provided by INERIS for the modeling domain using the spatial regridding used in Terrenoire et al. (2015) and Bessagnet et al. (2016), as annual total by SNAP (Selected Nomenclature for reporting of Air Pollutants) sectors for SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC, CO, NH<sub>3</sub>, and PM including PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, BC, and OC. The different modules used in the models for biogenic emissions are presented in Table 3.1. Boundary conditions are based on climatology of observational data, used in conjunction with a monthly variation over the past 20 years.

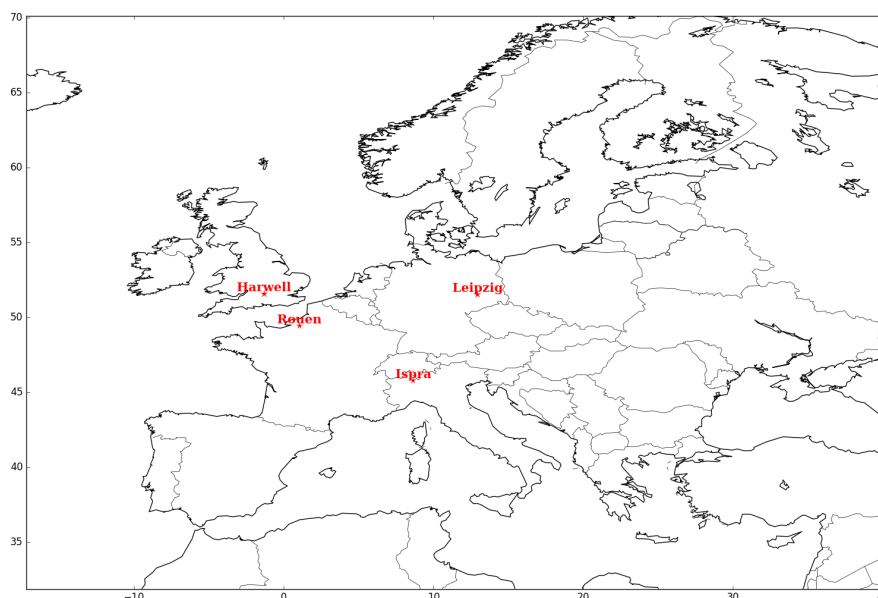


FIGURE 3.1 – Eurodelta-Trend modeling domain in regular longitude/latitude, and localization of the measurement stations used to evaluate modeled OC.

### 3.3 Comparison to measurements

SOA module evaluations are usually challenging due to the lack of long-term measurement data. In this section, modeled total organic carbon concentrations (OC) are compared to two sets of measurements; the first one covering the whole year 2010 at a daily frequency, and the second one covering July 2002 to July 2003 at a weekly frequency. Since organic matter (OM) is the usual model output, different methods are used here to convert OM to OC. For the models using H<sub>2</sub>O/SOAP (Chimere, Polyphemus), conversion is straightforward since all OM species are associated to a molecular structure. For the models using SORGAM (MINNI, CMAQB, WRFC), an OM/OC ratio of 1.6 is applied to convert OM model outputs to OC. The models based on VBS (EMEP, MATCH) directly provided both OC and OM concentrations.

#### 3.3.1 Reference year 2010

OC concentrations modelled by Polyphemus, MINNI, Chimere, EMEP, and MATCH are evaluated against available measurements. Modelled OC concentrations are not available for the other models, since OC concentration results were not required in the EDT exercise. Measured daily OC concentrations for the year 2010, with data coverage greater than 50%, are available at only three EMEP measurement station, Melpitz (Germany), Harwell (Great-Britain) and Ispra (Italy), at a daily resolution. Additional measurements performed during the CARA campaign (O. Favez, 2015) in Rouen (France) are also used in this evaluation. The locations of the sites are displayed in Figure 3.1. The model performance statistics (RMSE : Root Mean Square Error, MFGE : Mean Fractional Gross Error, MFBE : Mean Fractionalized Bias Error, temporal correlation) are presented in Table 3.3.

The models reproduce observed OC concentrations with temporal correlations ranging bet-

ween 0.36 and 0.80. OC concentrations are underestimated at the four stations, with negative bias larger in winter than in summer, when OC concentrations are dominated by the primary fraction. Temporal correlations are lower at Ispra (IT) for Polyphemus, MINNI, and Chimere. Underestimation of OC associated with low correlation was reported in other modelling studies (Simpson et al., 2007, Bessagnet et al., 2008, Couvidat et al., 2012), with temporal correlation ranging from 0.26 to 0.74 over one-year simulations. These lower performance statistics in Ispra may be attributable to uncertainties in emission inventories, and are comparable to statistics obtained in previous studies (Bessagnet et al., 2008, Bergström et al., 2012). MATCH obtains good temporal correlations at all stations (0.65 to 0.80), especially at Ispra ( $r=0.74$ ; the other models had  $r$  in the range 0.26-0.49). As presented in the supplementary materials, MATCH shows higher POA levels than the other models, especially during summer, due to the use of a constant background POA concentrations of  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . This could indicate that the observed temporal variability for OC may be highly correlated to primary OC emissions, even at regional background measurement sites. At Ispra, the correlation greatly improves for the other models if only the POA fraction of OC is considered (from 0.26-0.49 to 0.49-0.77). Deteriorations of temporal correlations when adding SOA parameterization were also observed in Bergström et al. (2012), in particular during winter periods. Indeed, several studies have consistently shown problems with wintertime modelling, all suggesting underestimates of the biomass-burning component of the emissions inventory (Simpson et al., 2007; Genbert et al., 2011; Bergström et al., 2012; Denier van der Gon et al., 2016).

Overall, performance statistics obtained for the four models are comparable to those presented by Simpson et al. (2007), Bessagnet et al. (2008), and Couvidat et al. (2012).

Tableau 3.3 – Performance statistics for OC concentrations modeled by Polyphemus (1), MATCH (2), MINNI (3), Chimere (4,) and EMEP (5) in comparison to OC measured at the 4 stations.

Station	Model	Observation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Simulation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	RMSE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Correlation	MFGE	MFBE
Melpitz	1	2.6	1.4	2.5	0.77	<b>0.55</b>	<b>-0.46</b>
	2		0.8	3.2	0.80	0.85	-0.84
	3		1.8	2.2	0.72	<b>0.50</b>	<b>-0.23</b>
	4		0.9	3.0	0.62	0.84	-0.80
	5		1.2	2.9	0.48	<b>0.63</b>	<b>-0.50</b>
Harwell	1	1.8	1.2	1.1	0.55	<b>0.49</b>	<b>-0.35</b>
	2		0.6	1.6	0.65	0.93	-0.9
	3		1.1	1.2	0.50	<b>0.66</b>	<b>-0.55</b>
	4		0.6	1.6	0.58	0.99	-0.97
	5		0.8	1.4	0.48	0.79	-0.75
Ispra	1	5.8	2.7	5.5	0.38	<b>0.73</b>	<b>-0.42</b>
	2		1.4	6.2	0.74	0.98	-0.84
	3		2.5	5.7	0.33	0.76	-0.45
	4		1.9	5.9	0.49	0.81	-0.63
	5		1.9	6.1	0.26	0.90	-0.71
Rouen	1	2.7	1.2	2.4	0.55	<b>0.68</b>	<b>-0.52</b>
	2		0.6	2.9	0.67	1.09	-1.09
	3		1.3	2.4	0.49	<b>0.65</b>	<b>-0.59</b>
	4		0.9	2.5	0.61	0.89	-0.89
	5		0.9	2.7	0.24	0.83	-0.83
Average	1	3.2	1.6	2.9	0.56	<b>0.61</b>	<b>-0.47</b>
	2		0.9	3.5	0.71	0.96	-0.92
	3		1.6	2.9	0.52	<b>0.65</b>	<b>-0.46</b>
	4		1.1	3.2	0.58	0.88	-0.82
	5		1.2	3.3	0.37	0.79	-0.70

The MATCH results present the highest temporal correlations, associated to the largest negative bias. The lowest RMSE values are obtained by Polyphemus at Harwell and Ispra, and by MINNI at Melpitz. Polyphemus and MINNI present the same RMSE at Rouen. MFGE and MFBE are indicated in bold characters when model performance criteria proposed by Boylan and Russell (2006) are met (MFGE < 75% and |MFBE| < 60%). MINNI and Polyphemus show the lowest averaged negative biases. In Polyphemus, high quantities of ASOA are formed due to added emissions of SVOC, leading to higher OC concentrations. MINNI generates less SOA than Polyphemus, EMEP and Chimere. However, MINNI modeled OM concentrations are converted to OC using OM/OC = 1.6, which may be low compared to a ratio estimated by Turpin and Lim (2001) of 2.1 in remote locations.

Summertime and wintertime statistic performance of each model, averaged over the four measurement stations, is presented in Figure 2, and Figure 3.3 displays OC simulated with each model, in comparison to measurements, at the Melpitz station (Germany). Similar overall behaviours are found for the three other sites (see supplementary material). Models show better performance in summer, with lower RMSE and bias, and temporal correlation similar to wintertime statistics. Performance criteria are met for all the models in summer. The high RMSE

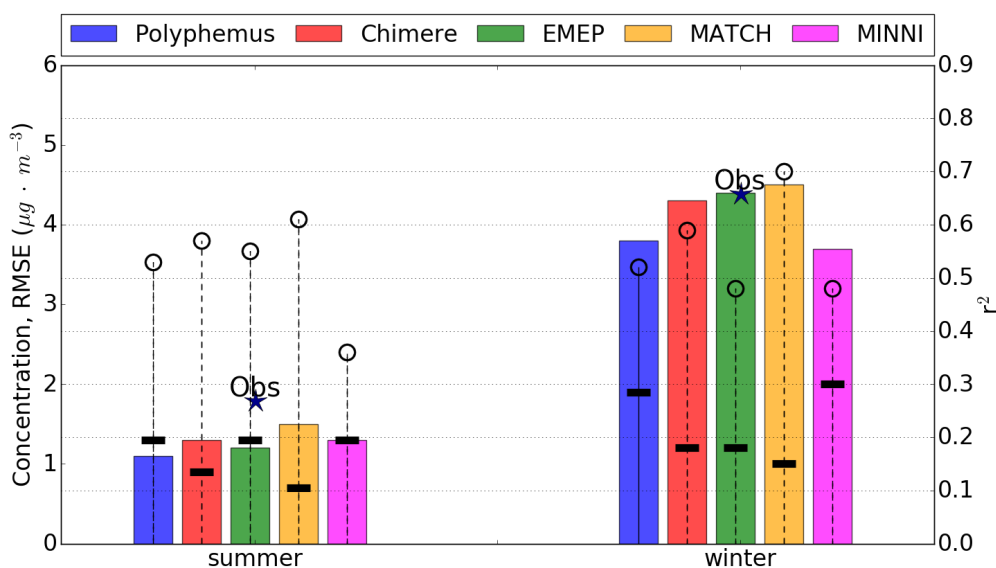


FIGURE 3.2 – Model statistic performance to reproduce OC concentrations in summer and winter 2010. Coloured bars represent models RMSE, the black rectangles show each model simulated OC concentration, and the white circles the models temporal correlations.

observed in winter highlight the difficulties of the models to reproduce wintertime OC peaks. Polyphemus and EMEP show comparable performance in summer, with lower RMSE and bias than the other models.

In winter, the biases range from  $-2.4$  to  $-3.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , and the performance criteria are met only for Polyphemus and MINNI. These larger winter biases, compared to summer periods, show the difficulties of the models to reproduce the observed high OC concentration during winter, when modelled OC is highly sensitive to anthropogenic emissions, mainly biomass burning, and may be largely explained by uncertainties in the anthropogenic emissions inventory. Several earlier studies have found very large underestimations of OC (and other particulate pollutants) during winter at a number of locations in Europe, including Ispra and Melpitz, and source apportionment data indicates that the modelling problems to a large extent were due to severely underestimated emissions from wood burning (e.g., Simpson et al., 2007; Bergström et al., 2012; Denier van der Gon et al., 2015).

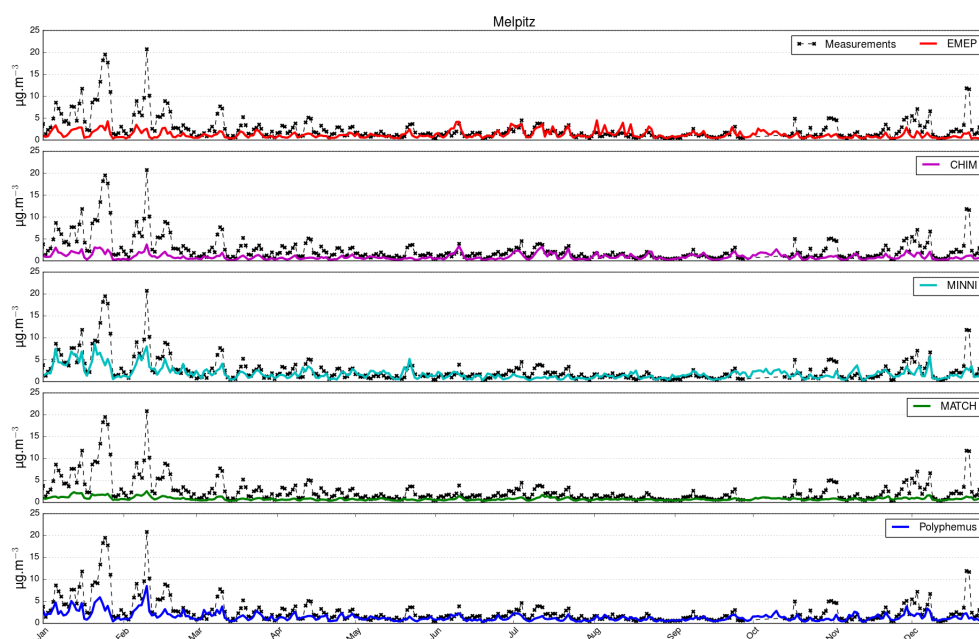


FIGURE 3.3 – Comparison of modeled OC with measurements at the Melpitz station (DE)

### 3.3.2 Comparison to previous evaluations

A larger set of OC measurements is available from July 2002 to July 2003 (Yttri et al., 2007). This set includes 12 EMEP monitoring stations, with measurements performed one day per week. OC concentrations over this period were calculated with Polyphemus to compare with previous evaluation results given by Couvidat et al. (2012), and obtained using the same model formulation but with different meteorology and emissions inventory. Bergström et al. (2012) also modelled this time period using various VBS configurations, and are included in this comparison. Sim-AS03 results were obtained using the EMEP inventory for gas and PM. In Sim-AS03, POA and EC emissions are computed based on  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  emissions reported in EMEP inventory, with a PM split designed following the recommendations from Andersson-Sköld and Simpson (2001). Sim- $H^2O$  results were also obtained using the EMEP inventory, but with POA and EC emissions taken from Junker and Liousse (2008). Sim-AS03 and Sim- $H^2O$  use the European Center for Medium-range Weather Forecasts (ECMWF) model as input meteorology, boundary conditions from the Model for Ozone And Related chemical Tracers (Mozart V2.0, Horowitz et al., 2003) for gaseous species, and from ECHAM5-HAMMOZ (Pozzoli et al., 2011) for particles. Simulations EMEP-NPNA, EMEP-PAP, EMEP-PAPA and EMEP-PAA were performed by Bergström et al. (2012), using anthropogenic EC/OC emissions from Van der Gon et al. (2009), and biogenic emissions computed following Guenther et al. (1993) and Simpson et al. (1999). Simulation EMEP-NPNA does not include aging reactions, and POA are emitted in the particulate phase. In simulation EMEP-PAP, POA emissions are partitioned in 9 volatility bins. To account for missing S/IVOC emissions, an IVOC mass of 1.5 times the POA emissions is added. This simulation includes aging reactions for primary S/IVOC. Simulation EMEP-PAA uses a similar configuration as EMEP-PAP, aging reactions are however included for all S/IVOC (primary and secondary). Simulation EMEP-PAPA is based on the same configuration used in simulation EMEP-PAA, but does not include aging reactions for biogenic S/IVOC. Sim-EDT



results were obtained with Polyphemus using EDT configuration, and are compared with the other simulations in Table 3.4.

Tableau 3.4 – Performance statistics for OC concentrations modelled by Polyphemus in comparison to performance obtained by Couvidat et al., 2012 and Bergström et al., 2012, averaged over 12 EMEP measurement stations.

Statistics	Sim-EDT	Sim-H <sup>2</sup> O	Sim-ASO3	EMEP-NPNA	EMEP-PAP	EMEP-PAPA	EMEP-PAA
Observation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )				3.78			
Simulation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1.52	1.78	2.52	1.44	1.62	1.78	1.98
Correlation	0.40	0.52	0.63	0.57	0.54	0.52	0.50

Over the whole period (July 2002 to July 2003), measured OC is underestimated in the three simulations. Sim-ASO3 shows the lowest RMSE, MFGE, MFBE, and the highest correlation. The largest negative bias is obtained in Sim-EDT, associated with the lowest temporal correlation. In particular, performance statistics are low at the stations SE12, FI17, IT08, IT04 and NL09 (see Annex A).

These larger negative biases in Sim-EDT can partly be explained by lower OM emissions in the Eclipse inventory, in comparison to the EMEP inventory (total OM emitted in ECLIPSE corresponds to 87% of total OM in EMEP). In particular In Finland, OM emissions are 42% lower in ECLIPSE than in EMEP. Furthermore, Sim-EDT does not have boundary conditions for OM, which can also lead to smaller modeled concentrations. Comparing the four VBS parameterization, model bias is reduce when S/IVOC emissions and aging are included. Treatment of aging of ASOA and BSOA also reduces the bias. However, the temporal correlations decrease when aging reactions are included.

These two evaluations show that using the same set of input data with different models (evaluation 2010) lead to averaged biases ranging from -2.3 to -2.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and temporal correlations between 0.51 and 0.71. On the other hand when using the same configurations with different emissions inventory, averaged biases are -2 for Sim-H<sup>2</sup>O and -1.26  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for Sim-ASO3, with temporal correlations of 0.52 and 0.63. These statistics are obtained with similar measured OC concentrations (3.2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in 2010 and 3.78  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in 2002-2003). These results show that modeled OC sensitivity to input emissions is comparable to the sensitivity to SOA modules and chemical mechanisms.

### 3.4 SOA formation

This section aims at presenting the sensitivity analysis of modeled SOA to the specific combination of chemical mechanism and SOA module used by each model. The SOA fractions of total OM concentrations are presented for each model in Figure 3.5, averaged over the whole year 2010. The sensitivities of modeled ASOA and BSOA to each model configurations are then investigated.

### 3.4.1 SOA contribution to total OM

The contributions of SOA to total OM are displayed in Figure 3.5. The models generate less SOA over northern France, southern England, and Benelux, more specifically over areas where anthropogenic OC emissions are high, resulting in OM dominated by its primary fraction. MATCH shows the lowest SOA/OM ratios (between 0 and 40%), with low contribution from the anthropogenic SOA fraction. These results are in accordance with Bergström et al. (2012), who also show low contribution of SOA to OM concentrations in the NPNA VBS version, with SOA being mainly biogenic.

SOA fractions are higher in MINNI and Chimere (between 30 and 50% in central Europe), and reach 60 to 100% of total OM in northern Africa for both models, and also in Scandinavia for MINNI. The anthropogenic SOA fraction is negligible in Chimere. In MINNI, the ASOA contribution to SOA ranges from 40 to 60% over industrialized areas, with highest values in southern England, northern France and over the Benelux. Over Scandinavia and northern Africa, SOA are almost only biogenic in MINNI. The other models also show largest fractions of biogenic SOA over these areas, which is explained by high biogenic emissions associated to low anthropogenic OC emissions.

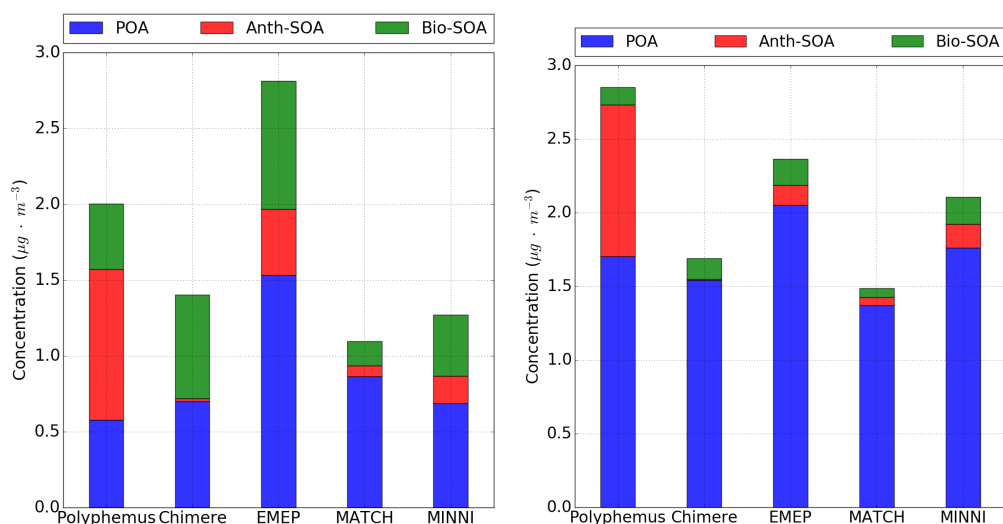


FIGURE 3.4 – Composition of OM modeled by Polyphemus, Chimere, EMEP, MACH and MINNI in summer (left) and winter (right)

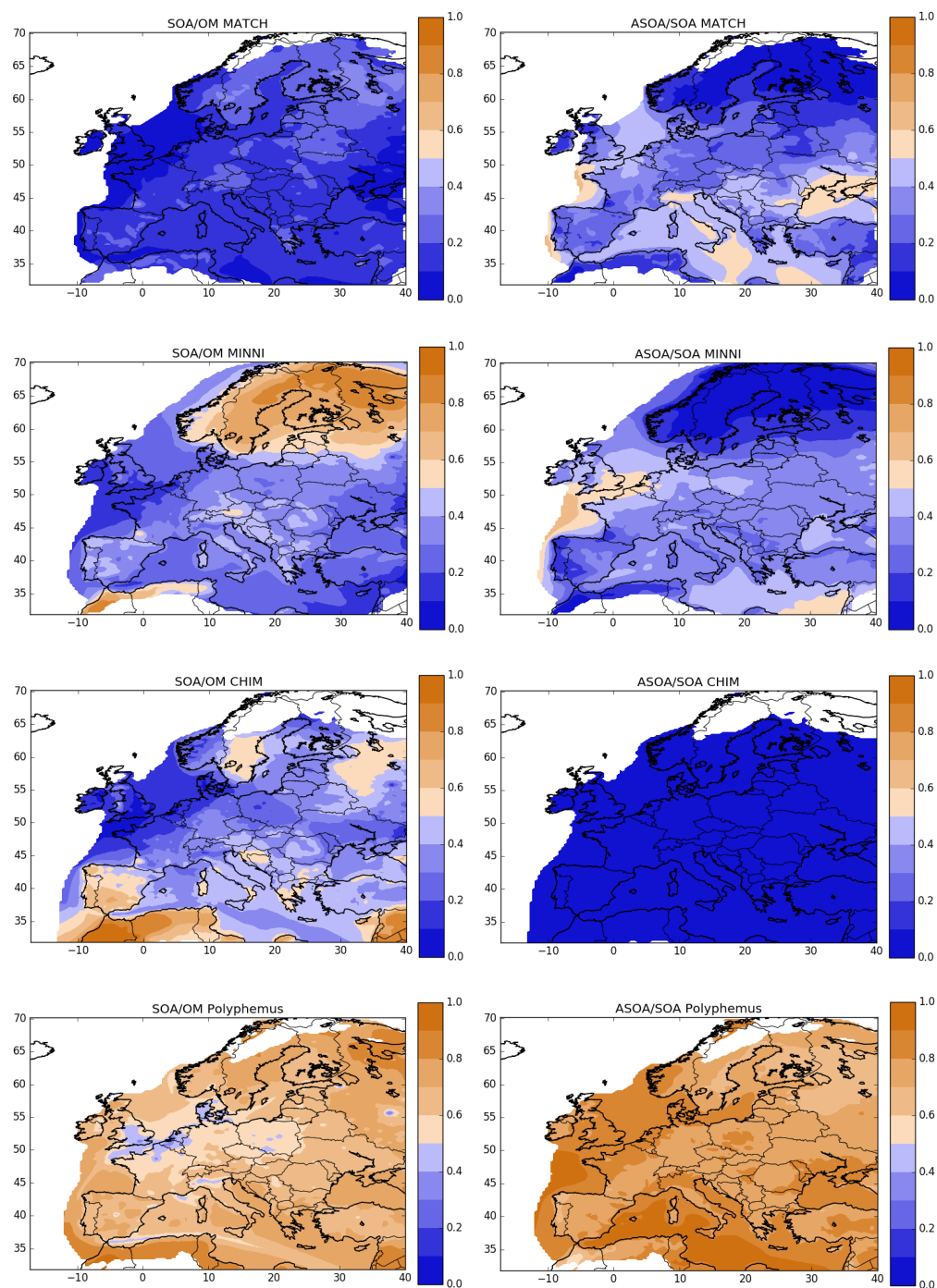


FIGURE 3.5 – SOA/OM (left) and ASOA/SOA (right) ratio, for MATCH, MINNI, Chimere (CHIM), and Polyphemus. The ratios are displayed only for cells showing OM concentration values greater than 50% of the domain median value.

OM modeled chemical compositions in summer and winter, averaged over the whole domain, are presented in Figure 3.4. Polyphemus shows the largest SOA fractions, which are dominated by ASOA (between 50 and 100% of SOA). In agreement with other model results, the SOA fraction is smaller over industrialized area (0 to 40% of total OM). These high ASOA fractions are due to the treatment of SVOC in Polyphemus, treated as ASOA after the first oxidation step, which represents more than 90% of total ASOA. Over Europe, ASOA represents 20 to 60% of total OM on average over the whole year. Bergström et al. (2012) also reported increased contribution of ASOA to total OM when adding SVOC emissions and aging, ranging from 20 to 50% over Europe. The SOA/OM ratios modeled by Polyphemus are in good agreement with those described by Legrand and Puxbaum (2007) and Pio et al. (2007) who concluded that 50 to 80% of OC in non-urban environment is water soluble and can, therefore, be considered as SOA. However, both study also concluded that a large fraction wintertime OM may be POA from biomass burning, leading to SOA/OM ratios lower than 50%. Gelencsér et al. (2007) also studied OM SOA fractions in various stations in Europe (Portugal, Germany, Austria, France and Hungary), and concluded that in winter 23% (Portugal) to 77% (Germany) of total OM is secondary, with a large BSOA fraction (23 to 77% of total SOA) even in winter. In summer, they concluded that SOA represent 83 to 93% of total OM, and are mainly biogenic (BSOA representing 85 to 95% of total SOA). In comparison to these measurements, the models show rather low SOA fractions in both winter and summer when aging reactions are not included (Chimere, MATCH and MINNI). For the models including aging reactions (Polyphemus and EMEP), modeled SOA fractions of OM seem to be in good agreement with Gelencsér et al. (2007), the ASOA fractions is however overestimated, especially in Polyphemus.

These results are averaged over the whole year 2010 and do not account for seasonal variability. Contribution of ASOA to OM is higher in winter, when biogenic precursor emissions are low. In summer, SOA contributions to OM are higher in all models, due to the largest formation of BSOA (SOA represent 40 to 100% of OM over large parts of Europe in MINNI, Chimere and Polyphemus). During summer, between 50 and 100% of the SOA in MINNI, CMAQ and Chimere consists of BSOA ; in Polyphemus, ASOA from SVOC represents an important fraction of SOA even in summer and the BSOA fraction is from 20 to 100%.

Tableau 3.5 – ASOA/SOA ratios averaged for summer (S) and winter (W) periods of years 1990, 2000, and 2010.

Model	1990		2000		2010	
	S	W	S	W	S	W
Polyphemus	0.75	0.94	0.70	0.92	0.63	0.91
Chimere	0.04	0.06	0.03	0.04	0.02	0.03
MATCH	0.38	0.52	0.25	0.41	0.15	0.33
MINNI	0.26	0.43	0.18	0.34	0.13	0.31
EMEP	0.49	0.56	0.38	0.45	0.26	0.32
CMAQB	0.40	0.29	0.37	0.26	0.23	0.25
WRFC	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Table 3.5 shows the evolution of the relative ASOA contributions to SOA from 1990 to 2010. ASOA contributions decrease in all models, which is consistent with the decreasing anthropogenic emissions in the inventories. All models display lower ASOA contribution in summer, when biogenic VOC emissions are high, except CMAQB which models higher ASOA contribution in

summer than winter for 1990 and 2000.

POA modelled by Chimere, Polyphemus, MATCH and MINNI are displayed in Annex A. MINNI shows the highest POA concentrations of all models during winter. During summer the POA concentrations are higher in MATCH than in the other models, due to the use of a background POA concentration of  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in MATCH. The other models show a clear seasonal cycle, with POA levels higher in winter, when the anthropogenic emissions are larger. In summer, Polyphemus models lower POA concentrations, due to increased evaporation of POA into the gas-phase with the increase in temperature.

### 3.4.2 Anthropogenic Secondary Organic Aerosols

Model results for the modeling of anthropogenic SOA with a diameter below  $2.5 \mu\text{m}$  (which include more than 90% of total ASOA) and ASOA temporal correlations among all models are presented in Annex A, Figure A.3 and table A.1. Temporal variability of ASOA are presented in Figure 3.6 below. ASOA spatial distributions are similar for all models, except for EMEP, which presents a maximum of ASOA concentration over the Mediterranean Sea. For the rest of the models, ASOA concentrations are higher over central and eastern Europe, with a maximum over the Pô valley in Italy. Figure 3.6 includes ASOA concentrations modeled using 2 configurations of Polyphemus :

- Polyphemus-5 : SVOC emissions computed using a SVOC/POA factor of 5.
- Polyphemus-2.5 : SVOC emissions compute using a SVOC/POA factor of 2.5.

Polyphemus and Chimere are based on the same SOA module ( $\text{H}^2\text{O}/\text{SOAP}$ ). Polyphemus shows higher ASOA concentrations than Chimere ( $+0.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$  on average), due to the additional SVOC emissions, which enhance ASOA formation, not included in Chimere. Moreover, SVOC easily partition into the particle-phase in winter, due to low ambient temperatures and increased OM loads. Aromatics oxidation is the only source of ASOA in Chimere, and were reported to be minor sources of ASOA in other studies (Couvidat et al., 2012; Bessagnet et al., 2008; Henze et al., 2008). ASOA concentrations from aromatics are higher in Polyphemus than Chimere. The coupling with SOAP in Chimere only impacts hydrophilic SOA formation, and aromatic ASOA are considered hydrophobic in the mechanism. The differences can then be explained by differences in the gaseous precursor formation and in the formation of SOA from SVOC in Polyphemus, which increase the total mass in the organic phase, leading to higher partitioning of hydrophobic SOA onto the particle-phase. ASOA modelled with  $\text{H}^2\text{O}/\text{SOAP}$  are then highly sensitive to the added SVOC emissions. Figure 3.6 illustrates this sensitivity, by comparing ASOA modelled by Polyphemus using two SVOC/POA factors. Using a factor of 2.5, which corresponds to SVOC experimental data obtained for European vehicles (Kim et al., 2016), decreases ASOA concentrations by almost a factor of two. The SVOC/POA factors and SVOC partitioning are derived from diesel exhaust POA dilution curve (Robinson et al., 2007), and remain highly uncertain for other sources and at concentrations typical of non-urban sites. Since all POA emissions are treated as SVOC in Polyphemus, the factor 5 implies that missing SVOC emissions are about 4 times the POA emissions. The factor 2.5 means that SVOC emissions are about 1.5 times the POA emissions, and corresponds to the factor used by Robinson et al. (2007).

EMEP and MATCH both use VBS based SOA mechanisms, but with two different parameterizations. EMEP includes aging of all SOA, whereas no aging reactions are used in the MATCH model. Including aging reactions leads to higher ASOA concentrations, especially in

summer when oxidant concentrations are high. Over the whole domain, ASOA simulated by the two models are comparable in December and January, when oxidant concentrations are low, but during summer EMEP generates ASOA concentrations 3 to 50 times higher than MATCH. The seasonal trend in EMEP results is linked to the aging of gaseous ASOA. Products formed from aromatic oxidations tend to remain in the gas phase. Including aging allows further oxidation, decreasing the volatility of these compounds, therefore, leading to additional ASOA formation when oxidant concentrations are high. The EMEP results are consistent with Hildebrandt et al. (2009), who observed higher SOA yields from anthropogenic VOC oxidation when using aging, due to formation of SVOC that can partition into the particle-phase after further oxidation steps. MATCH results are comparable to the aromatic fraction of ASOA in Polyphemus and Chimere, which is consistent since the three models use identical VOC emissions and no aging reactions.

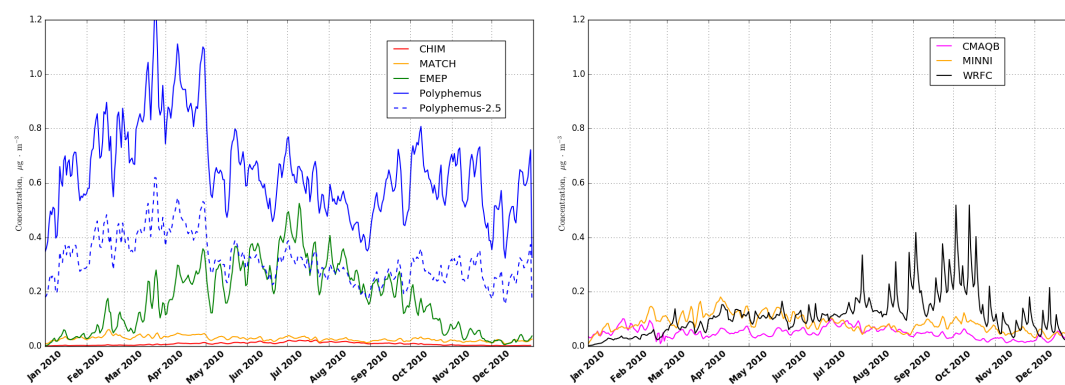


FIGURE 3.6 – Temporal variability of ASOA concentrations ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) averaged over the simulated domain, for the three models based on SORGAM (right) and the models based on other SOA modules (left).

CMAQB, MINNI, and WRFC use SORGAM. Modeled ASOA concentrations are higher in WRFC in summer. WRFC uses the RADM2 chemical mechanism, which does not include biogenic VOC. SOA in WRFC are therefore only anthropogenic, and the highest concentration of ASOA modeled in summer is likely due to the largest oxidant concentrations, not consumed by biogenic VOC, leading to highest oxidation of anthropogenic VOC. MINNI generates more ASOA in winter and CMAQB shows the lowest concentration over the whole year. The three models show low correlation among each other (CMAQB : 0.34 and -0.01 with MINNI and WRFC, respectively; MINNI : 0.11 with WRFC). These low correlations may be due to differences in the gas-phase oxidation of anthropogenic VOC and in the gas/particle partitioning of ASOA. The concentration of VOC in MINNI, CMAQB, and WRFC is displayed in Figure 3.7.

Figure 3.7 shows that VOC concentrations in CMAQ and MINNI are similar when ASOA concentrations are also similar (in summer). When ASOA concentrations are lower in CMAQ, gaseous VOC concentrations are higher than in the other models. Lower ASOA concentrations in CMAQ are then probably due to lower oxidant concentrations decreasing the formation of ASOA precursors and lower partitioning of gaseous ASOA into the particle-phase. Kim et al. (2011a) reported differences in averaged ASOA concentrations levels of 22% when comparing CB05 and RACM2, with maximum differences reaching 40 to 115%, which is comparable to the differences among CMAQB, MINNI, and WRFC reported in this paper.

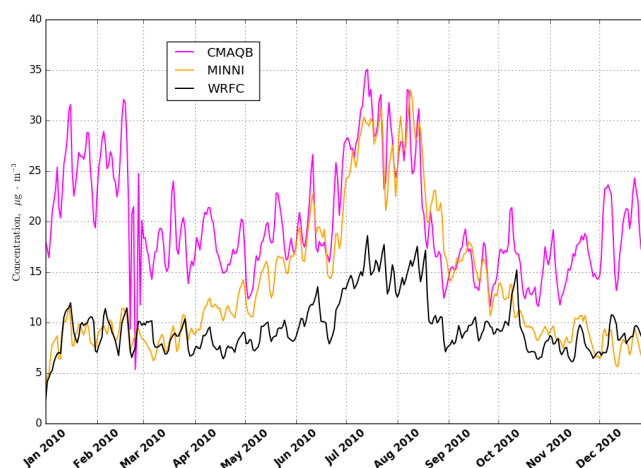


FIGURE 3.7 – Temporal variability of VOC concentrations averaged over Europe for the three models using SORGAM.

Over the entire domain, ASOA concentrations modeled by CMAQB, MINNI, and WRFC are higher than in MATCH and Chimere. SORGAM includes ASOA formed from alkanes and alkenes, which are not treated in H<sup>2</sup>O. In SORGAM, alkene precursors lead to the formation of low quantities of ASOA, however, alkenes reactivity is high and the formed ASOA have low vapor pressures, resulting in rapid partitioning into the particle-phase. Alkene ASOA yields are then comparable to aromatics ASOA yields. Alkene precursors are also included in VBS, with lower ASOA yields than aromatic precursors. ASOA from alkenes are mainly distributed in the highest volatility bin in VBS, resulting in a low partitioning into the particle-phase. Alkene precursors have then lower ASOA yields in VBS than in SORGAM, which is in better agreement with measurements (Matsunaga et al., 2009).

Comparing all models, modeled ASOA are mostly sensitive to the use of aging reactions and SVOC emissions. Aging reactions increase ASOA by approximately  $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in summer, and including SVOC emissions increases ASOA concentrations by  $+0.4$  to  $+0.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  throughout the entire year. Adding alkenes and alkanes as precursors leads to additional SOA formation of  $+0.1$  to  $+0.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , which is comparable to the sensitivity to the gas-phase chemical kinetic mechanisms. Comparing CMAQB, MINNI, and WRFC, ASOA levels illustrate the sensitivity to differences in oxidant concentrations in the various gas-phase chemical mechanisms, which is comparable to sensitivity results reported in previous study (Kim et al., 2011a).

### 3.4.3 Biogenic Secondary Organic Aerosols

BSOA spatial distributions are displayed in Annex A (Figure A.4). BSOA spatial distributions are similar between Polyphemus and Chimere. WRFC uses the RADM2 chemical mechanism, which does not include biogenic precursors. BSOA in WRFC are therefore set to zero, and not presented in this paper. The spatial distribution in MINNI is similar to Polyphemus and Chimere in the southern part of the domain; however, BSOA concentrations are higher in MINNI in an area covering Finland, Sweden, and western Russia. This area presents an important pine tree coverage, which are sources of monoterpenes. However the oxidation is usually low over this part

of Europe, limiting BSOA formations (low also in the other models over this area). EMEP shows high BSOA concentrations over the Mediterranean Sea, which are not noticeable in the other models. Following the same processes as for ASOA in EMEP, these high BSOA concentrations are due to the use of aging reactions, producing large BSOA formation over an area with high oxidant concentrations and low deposition rates.

Figure 3.8 shows the model results for the modeling of biogenic secondary organic aerosols averaged over the whole simulation domain and correlations among models are presented in Annex A (Table A.2).

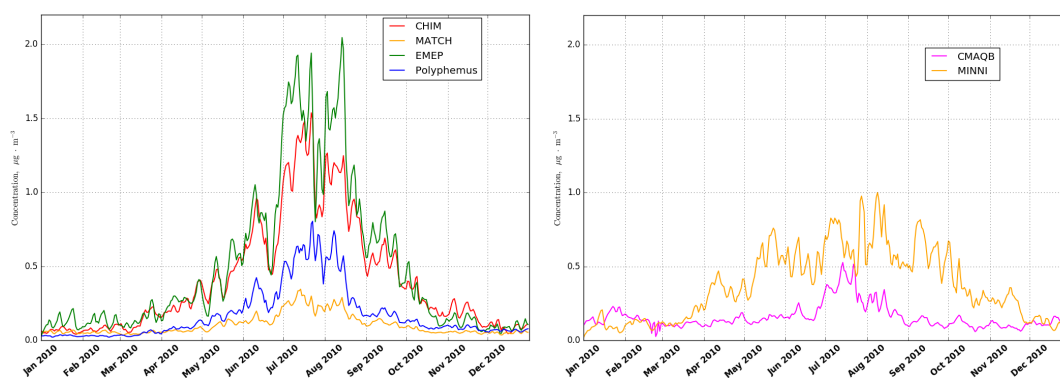


FIGURE 3.8 – Temporal variability of BSOA concentrations averaged over Europe for the three models based on SORGAM (right) and the three models based on other SOA modules (left,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

The models show similar seasonal variability, with higher concentrations in summer when biogenic VOC emissions (e.g. isoprene and  $\alpha$ -pinene) are more important. BSOA concentrations are higher in Chimere and EMEP than in Polyphemus, MATCH, and the models based on SORGAM. Polyphemus, Chimere, MATCH, and EMEP show similar temporal evolution (the temporal correlation between domain averaged BSOA concentrations in these models are above 0.95), although Polyphemus and MATCH generate less BSOA. A large fraction of BSOA is formed from isoprene in Polyphemus and Chimere, and SOA formed from isoprene precursors are believed to be hydrophilic. Therefore, treatment of hydrophilic absorption increases BSOA yields from isoprene, leading to higher BSOA concentrations in Polyphemus and Chimere than in MATCH. BSOA yields also increase when the mechanism treats both high- $\text{NO}_x$  and low- $\text{NO}_x$  conditions since, at the regional scale, most BSOA formation occurs under low- $\text{NO}_x$  conditions (Kim et al., 2011b).

When comparing Polyphemus and Chimere, higher concentrations of BSOA are generated in Chimere, partly due to the coupling of  $\text{H}_2\text{O}$  with SOAP. Since the total mass in the aqueous phase is greater in SOAP, partitioning of hydrophilic BSOA into the particle phase is increased in Chimere. Temporal variability of modeled BSOA is comparable in Polyphemus and Chimere (temporal correlation of 0.96 between the two models). EMEP and MATCH have the same biogenic emissions, but more BSOA are generated in EMEP through aging reactions, decreasing the volatility of gaseous BSOA at each oxidation step. CMAQB generates BSOA levels similar to MATCH and Polyphemus, even though SORGAM includes fewer BSOA formation parameterisations. This may be attributable to the low primary boundary layer (PBL) used in CMAQ,



which increases concentrations of pollutants emitted at the surface.

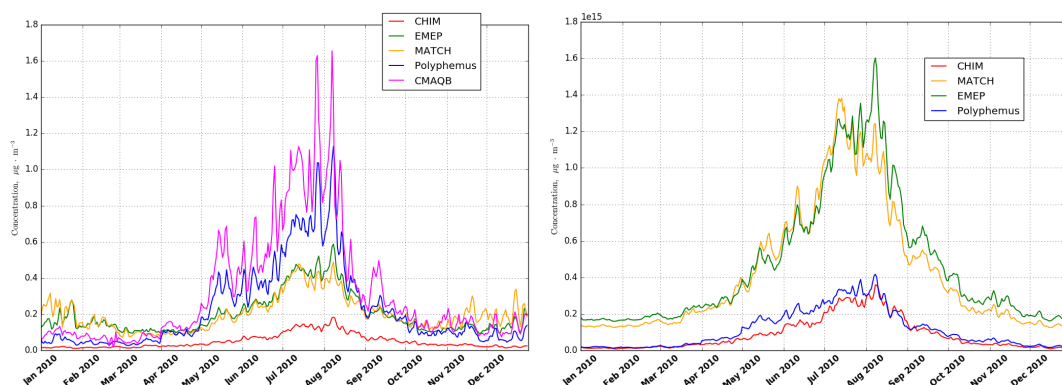


FIGURE 3.9 – Temporal variability of  $\alpha$ -pinene concentrations (left,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and emissions (right,  $\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) averaged over Europe.

Monoterpenes are believed to be the largest sources of BSOA (Kanakidou et al., 2005) and all the modules presented here treat monoterpenes as major BSOA precursors.  $\alpha$ -Pinene spatial distributions are displayed in Annex A (Figure A.6).  $\alpha$ -Pinene spatial distributions are similar in CHIM, EMEP, MATCH, Polyphemus, and CMAQB.  $\alpha$ -Pinene concentrations are not available for MINNI and WRFC, and emissions are available only for Chimere, EMEP, MATCH, and Polyphemus.

The highest  $\alpha$ -pinene concentrations are observed in CMAQB and Polyphemus and the lowest in Chimere. High levels of  $\alpha$ -pinene concentrations are observed in Finland and Sweden, in accordance with the important BSOA concentrations over these countries in MINNI. High BSOA concentrations over these areas in MINNI might then be due to a combination of large BVOC emissions and higher oxidant concentrations than in the other models. CMAQB has the lowest BSOA concentration levels associated with the highest biogenic VOC concentration levels, showing a tendency of biogenic compounds to remain in the gas-phase in CMAQB.

Chimere and Polyphemus have the same spatial distribution of  $\alpha$ -pinene emissions, which are concentrated in southern and eastern Europe, and in Russia. In EMEP, the emissions are located in northern and eastern Europe, Finland, Sweden, and Western Russia.

EMEP and MATCH have similar  $\alpha$ -pinene emissions and concentrations, which is consistent since both models use the same biogenic emissions and chemistry module. Polyphemus presents the lowest  $\alpha$ -pinene emissions, associated to high  $\alpha$ -pinene concentrations, showing probable lower oxidant concentration in Polyphemus, leading to a higher tendency of emitted VOC to remain in the gas-phase. This tendency is also noted in CMAQB, which uses the same biogenic emissions (MEGAN) and chemistry mechanism (CB05) as Polyphemus. For the two models, high gas-phase VOC concentrations and low SOA concentrations are then likely due to lower oxidant concentrations in CB05. Kim et al. (2011a) reported increased local BSOA concentration maximum levels of +12% to +91% when using RACM2 rather than CB05, due to higher monoterpenes oxidation, and +16% to +21% due to increased isoprene oxidation.

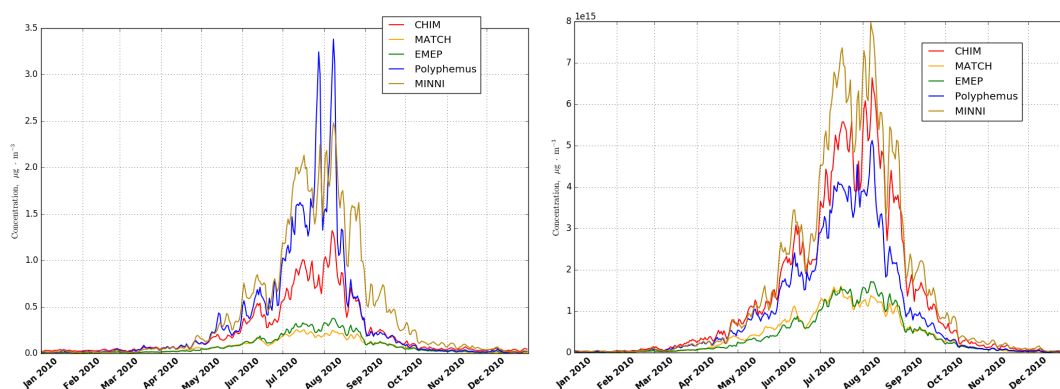


FIGURE 3.10 – Temporal variability of isoprene concentrations (left,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and emissions (right,  $\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) averaged over Europe.

Even though monoterpenes BSOA represent the largest BSOA fraction, Kroll *et al.* (2005, 2006) reported BSOA yields from isoprene photo-oxidation of 1-2% in high- $\text{NO}_x$  regimes, and 3% in low- $\text{NO}_x$  regimes. Since isoprene is the second most abundant emitted hydrocarbon (after methane), these yields can lead to large BSOA formation. Isoprene concentrations and emissions spatial distributions are displayed in Annex A (Figures A.5 and A.8). Isoprene emissions spatial distributions are similar for all models and located around the Mediterranean Sea. MINNI shows isoprene emissions almost two times larger than those in Polyphemus, and similar concentrations in the gas-phase, even smaller during the two peaks occurring in July and August. Oxidant concentrations are then likely to be higher in MINNI, which is consistent since MINNI uses the same chemical mechanism as EMEP and MATCH (EmChem9), both having probably higher oxidant concentrations than Polyphemus and CMAQB (CB05). Isoprene is not a BSOA precursor in SORGAM, isoprene oxidation then does not contribute to BSOA formation in MINNI and CMAQB.

Chimere shows the largest isoprene and  $\alpha$ -pinene emissions. Large BSOA concentrations in Chimere are therefore partly due to larger BVOC emissions. MATCH and EMEP have identical isoprene emissions. In VBS, BSOA yields from isoprene are low in both high and low  $\text{NO}_x$  regimes, and are concentrated in the high volatility bins. When no aging reactions are treated, BSOA formation from isoprene is then low, since almost all products remain in the gas phase. BSOA formed from isoprene oxidation are believed to be hydrophilic. Pun (2008) calculated BSOA yields from isoprene oxidation 5 times greater under humid conditions than under dry conditions. BSOA formation is then larger when the module treats hydrophilic absorption, due to higher partitioning of isoprene oxidation products into aqueous particle-phase. This leads to higher BSOA concentrations in Chimere and Polyphemus than in MATCH. Kim *et al.* (2011b) reported significant effects on BSOA formation when adding hydrophilic absorption in the SOA module, with an increase of +100% of BSOA formed from isoprene. Treatment of activity coefficients in the particle phase in  $\text{H}_2\text{O}$  can also increase SOA formation in Polyphemus and Chimere. Kim *et al.* (2011b) reported increases of +9% on average of SOA concentrations when adding activity coefficient treatment. All these parameterisations lead to higher BSOA formations in Chimere and Polyphemus than in MATCH and CMAQB. However, these increased SOA formations in Polyphemus are compensated by higher BVOC emissions in MINNI, MATCH, and EMEP, and by adding aging reactions of all SOA in EMEP, which largely increases BSOA for-

mation.

Modeled BSOA are highly sensitive to input emissions and to gas-phase oxidation of biogenic precursors. BSOA concentrations increase when isoprene is included as SOA precursors, in particular when the model allows hydrophilic absorption and adding aging reactions increase BSOA concentration by a factor of 3 to 5.

## 3.5 Conclusions

SOA concentrations modeled by seven models in the Eurodelta-Trend modeling experiment have been compared and evaluated. Evaluation over the year 2010 leads to the conclusion that even considering recent improvements in SOA modeling, large uncertainties remain and all models underestimated observed OC both in summer and winter. High temporal correlations are obtained when comparing POA to measured OC, leading to the conclusion that modeled OC underestimation can be partly attributable to missing OC emissions in the inventories. Evaluation during July 2002 to July 2003 highlights the sensitivity of SOA modeling to emission inventories, showing that the simulations with the largest OC emissions were able to obtain the best statistical performance. In winter, ASOA precursors mostly originate from residential wood burning and fossil sources. Underestimation of OC in winter is likely due to low OC emissions estimates for these sources and missing SVOC emissions in the current inventories. Adding SVOC emissions in Polyphemus to account for those missing emissions improved wintertime statistics, but the determination of the SVOC/POA ratio is still highly uncertain and ASOA sensitivity to these emissions is important, highlighting the dire need to improve emission inventories.

ASOA sensitivity to various parameterisations has been investigated. The ASOA fraction is important only when SVOC emissions and aging are taken into account. Adding SVOC emissions largely increases model led ASOA concentrations in winter, while adding aging reactions mostly contributes to ASOA formation in summer. Sensitivities to precursors are commensurate with the sensitivity to gas-phase mechanisms. BSOA formation is highly correlated to biogenic emissions. SOA formed from isoprene are mostly hydrophilic. Effects of treating isoprene as a SOA precursor is, therefore, sensitive to the treatment of hydrophilic and hydrophobic absorption in the SOA module. Isoprene SOA contributions are then larger when the module treats hydrophilic absorption and highly sensitive to the method used to compute concentrations in the aqueous phase, as illustrated by the Polyphemus and CHIM results. Investigating BSOA formation also highlights joint sensitivities to emissions, the chemical mechanisms, and the SOA module. MINNI generates more BSOA than Polyphemus and MATCH, even though SORGAM includes fewer parameterisations and precursors than VBS and H<sup>2</sup>O, due to higher biogenic emissions (compared to Polyphemus and MATCH) and oxidant concentrations (compared to Polyphemus).

SOA modeling could be improved with the following general recommendations :

- Adding SVOC emissions and aging of primary emissions greatly improves model bias and correlations in both summer and winter. Uncertainties on SVOC/POA ratios and POA volatility distributions need to be addressed via additional experimental data.
- Treatment of both high-NO<sub>x</sub> and low-NO<sub>x</sub> regimes increases biogenic SOA yields at the regional scales and greatly improves summertime performance.
- Including isoprene as BSOA precursors improves summer statistics, in particular bias and

RMSE, when aging reactions and/or hydrophilic absorption are considered. However including isoprene has little effect when none of these two parameterisations are considered.

- When hydrophilic absorption is treated, aqueous-phase concentrations should be computed based on both organic and inorganic mass in the particle-phase, since this method reduces bias and does not deteriorate temporal correlations.
- Treatment of aging of all SOA improves model bias in both summer and winter, but decreases temporal correlation in winter.

This work focused on the effects of the various configurations of all models involved in the Eurodelta-Trends experiments. Using the large set of model results available in this context, SOA trends over the last two decades and SOA sensitivity to meteorology and extra-European emissions will be investigated in future work.

# Modélisation Plume-in-Grid des sources industrielles : applications à la raffinerie de Grandpuits

## Chapitre 4

# Application du modèle « Plume-in-Grid » : Raffinerie de Grandpuits

Ce chapitre présente les évaluations du modèle « Plume-in-Grid » de Polyphemus, au cours de deux périodes, juillet 2009 et avril 2013, réalisées au voisinage de la raffinerie Total de Grandpuits. La première section présente l'évaluation réalisée lors de la période de juillet 2009 et se base sur l'article « Plume-in-Grid model for the evaluation of particulate matter contribution of industrial point and volume sources : application to refinery sources in the Paris region », qui a été publié dans *Int. J. Environ. Pollut.* Cette section se place dans la continuité de l'évaluation des performances du modèle Plume-in-Grid, réalisée par Kim et al., (2014). La seconde section présente une application du modèle Plume-in-Grid dans le cadre d'une campagne de mesures réalisée par le Laboratoire de Qualité de l'Air (LQA) du groupe Total, durant le mois d'avril 2013.

### 4.1 Modélisation « Plume-in-Grid » de la raffinerie de Grandpuits : Juillet 2009

Évaluer la contribution des sites industriels à la pollution de l'air nécessite de prendre en compte la formation de polluants secondaires, gazeux et particulaires, résultant de l'oxydation des précurseurs émis. Dans cet objectif, la modélisation en sous-maille, dite « Plume-in-Grid » (PinG), permet une représentation réaliste des phénomènes de dispersion et des processus chimiques des panaches des sites industriels, et de leurs interactions avec la pollution ambiante. Dans cette section, le modèle PinG de Polyphemus est appliqué sur la raffinerie de Grandpuits, en Île-de-France. Le modèle traite les émissions canalisées (des cheminées) comme sources ponctuelles, et les émissions diffuses (sur la totalité du site) comme sources volumiques. La formation de particules secondaires dans les panaches de la raffinerie est étudiée; elle contribue faiblement à la concentration moyenne en  $PM_{10}$  à l'échelle du domaine. En revanche, les panaches de la raffinerie peuvent contribuer localement à des augmentations de +15% de la concentration en  $PM_{10}$ , principalement du fait de la formation de sulfate particulaire dans les panaches.

Les effets de scénarios de réductions d'émissions sont également étudiés. Ils mettent en avant les relations non linéaires entre polluants secondaires et précurseurs, notamment dans le cas du nitrate particulaire et des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ). Les résultats de simulations montrent que l'approche Plume-in-Grid est recommandée pour étudier les contributions des sites industriels à la pollution de l'air et les effets de potentielles réductions d'émissions.

Cette section est composée de : Raffort, V., Kim, Y., Donnat, L., Juery, C., Seigneur, C. et Duclaux, O. (2015). **Plume-in-grid model for the evaluation of particulate matter contribution of industrial point and volume sources : application to refinery sources in the Paris region.** Int. J. Environment and Pollution, Vol. 57, 238 :248.

### 4.1.1 Introduction

To assess the potential contribution of refineries to air pollution, pollutant measurement campaigns have been conducted in the vicinity of industrial sites. Measured concentration ratios of primary particles emitted from the stacks and those measured in ambient air, at about 2 km from the refinery, are about one percent. However, a refinery can contribute to secondary particulate matter (PM) formation measured in ambient air via oxidation of emitted gases, specifically, oxidation of sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) to sulfate, nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) to nitrate and volatile organic compounds (VOC) to organic PM. Modeling can be used to quantify the fraction of secondary PM originating from refinery sources.

Eulerian air quality models calculate concentrations of pollutants in three-dimensional (3D) grids, leading to immediate dilution of the emissions in the grid cells where they are released. This approach can induce significant errors for emission sources having much smaller dimensions than those of the grid cells. The errors can be important for secondary pollutants due to chemical transformations involving under- or over-estimated concentrations of emitted species (Seigneur et al., 2006 ; Karamchandani et al., 2011). The Polyphemus plume-in-grid model (PinG), coupling an Eulerian model and a Gaussian puff model in sub-grid treatment, was recently extended to treat PM and volume sources (Kim et al., 2014). This previous study showed that the use of a PinG model provides a much improved representation of the plumes of industrial sources compared to a standard Eulerian model. Here, we use this PinG model to investigate the potential contribution of refinery sources to PM ambient concentrations by focusing on the evolution of chemical concentrations in puffs and by analyzing the change in those concentrations as a result of changes in refinery emissions. Thus, we can estimate the potential contribution of a refinery to secondary PM and estimate the benefits of theoretical emission controls.

First, the PinG model used in this study is described. Next, the configuration of the PinG simulation performed over the Paris region, with the refinery treated by the Gaussian puff model at the sub-grid scale, is presented. Then, the results are presented and discussed for :

- the formation of secondary PM taking place in the refinery plumes
- simulations conducted to evaluate the effect of three emission control scenarios.

Finally, conclusions and recommendations for future work are provided.

### 4.1.2 Model description

The Polyphemus (<http://cerea.enpc.fr/polyphemus/index.html>) PinG model links a Gaussian puff model (Korsakissok and Mallet, 2009) and the Polair 3D Eulerian model (Boutahar et

al., 2004; Sartelet et al., 2007, 2012). Its extension to treat PM transport and chemistry and to include the treatment of volume sources to simulate fugitive VOC emissions has been presented by Kim et al. (2014). Treatments of gas-phase chemistry, aerosol chemistry, particle size distribution, and aqueous chemistry are identical in both the 3D Eulerian model and the Gaussian puff model.

The Polyphemus Gaussian puff model treats the transport and dispersion of puffs as well as the chemical reactions occurring in the puffs in interaction with the ambient background (Korsakissok and Mallet, 2010a). Each puff transports all gaseous and particulate chemical species emitted or formed from emitted precursor species. The concentration of a chemical species in the Gaussian puff is a function of the Gaussian standard deviation  $\sigma$ , the mass of the species in the puff, and the chemical species concentration in the background Eulerian cell. Following the modeling approach used in the SCICHEM reactive puff model (Karamchandani et al., 2000), the concentrations of the chemical species in each puff are considered as perturbations of the background concentrations. The concentrations of species in the puff are calculated according to the procedure described by Korsakissok and Mallet (2010a). The model calculates gas and particulate species concentrations using the CB05 mechanism (Yarwood, 2005) for the gas-phase chemistry, the SIREAM model (Debry et al., 2007) for the particle size distribution, the ISORROPIA model (Nenes et al., 1998) for inorganic aerosol species, and the H<sub>2</sub>O model (Couvidat et al., 2012) for organic aerosol species.

The perturbations of the puff concentrations are calculated at each time step, first for the gas-phase species, then for the PM and aqueous-phase species. The Polyphemus PinG model was evaluated over the Paris region, giving satisfactory performance when compared with measurements (Kim et al., 2014). However, no detailed investigation of the evolution of chemical concentrations in the puffs was conducted since that previous study was limited to a regional assessment. Therefore, we focus here on the formation and evolution of secondary PM in a refinery plume and the effect of refinery emission controls on secondary PM concentrations.

### 4.1.3 Model simulations

The Polyphemus PinG model was applied to the Paris region in France (Greater Paris area) for a two-week simulation. The horizontal and vertical resolutions are 0.02°, corresponding to an average cell dimension of 2 km × 2 km. The domain covers 170 km on the longitude axis, and 244 km on the latitude axis, and includes more than 100 different industrial sites treated as point emission sources. Figure 4.1 shows the locations of those sites. This study focuses on a refinery (Figure 4.1), which is treated with the PinG representation for both point and volume sources. Simulations were carried out to evaluate the contribution of the refinery to secondary PM formation and its impact on local air pollution.

### Simulation setup

Three nested domains are used with one-way coupling. The largest domain covers Europe with a horizontal resolution of 0.5°. The first nested domain covers France with a resolution of 0.1°, and the smallest domain covers Greater Paris with a resolution of 0.02°. The vertical resolution consists of 9 levels with the top boundary of the corresponding layers at 40 m, 120 m, 300 m, 800 m, 1.5 km, 2.4 km, 3.5 km, 6 km and 12 km. The smallest domain is shown in Figure 1. The Weather Research and Forecast model (WRF) 3.3 with the Advanced Research WRF (ARW) dynamic solver was used to simulate the meteorological fields over the Greater Paris area (Skamarok et al., 2008).



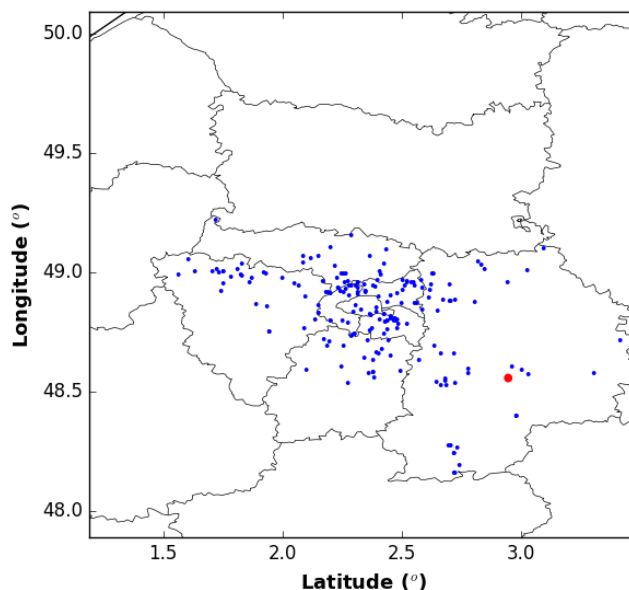


FIGURE 4.1 – Domain (in regular longitude/latitude) for the Greater Paris simulation with the locations of the industrial sites (blue dots) and the refinery (red dot). The refinery is treated with the PinG model (units are in degree).

Three simulations over the Greater Paris area were carried out from the 1 to the 15 of July 2009, with six days of spin-up before 1 July to initialize the simulations. The first simulation is conducted with the refinery operating at a normal activity level; two other simulations are conducted with refinery emission controls of respectively 25% and 50% to investigate the effect of such emission controls on secondary PM formation. For the three simulations, the time interval between puffs is set at 200 s as an optimal compromise between the representation of continuous plumes and the minimization of computational time (Korsakissok and Mallet, 2010b). The criterion for the puff injection into the Eulerian host model is based on the puff horizontal size (Seigneur et al., 1983; Korsakissok and Mallet, 2010b). The puff is injected into the Eulerian model when its horizontal extent (defined here as  $2\sigma_y$ ) reaches half of the Eulerian cell horizontal size.

The Gaussian puff model formulation uses similarity theory for the parameterisation of the Gaussian standard deviation and the integrated injection method for the injection of puffs into the 3D Eulerian grid system. In this method, puff mass is distributed over the grid cells covered by the puff horizontal and vertical extents ( $2\sigma_y$  and  $2\sigma_z$ ) (Korsakissok and Mallet, 2010b).

## Emissions

The European monitoring and evaluation program (EMEP) anthropogenic emission inventory is used for the domains covering Europe and France. Over the Greater Paris area, the anthropogenic emissions were generated with the 2005 inventory of Airparif (<http://www.airparif.asso.fr/>). The surface and aircraft emissions are spatially distributed over the Eulerian grid. There are 196 industrial sources in the domain, located in the corresponding grid cells following calculation of

the plume rise. Refinery sources are modeled with the sub-grid scale Gaussian puff model.

The plume rise is computed with the characteristics of the sources given by Airparif and the Briggs formulas, as described by Korsakissok and Mallet (2009). The temporal variations for the emissions were obtained by applying temporal factors available from Airparif. These factors are computed by source categories, defined by the selected nomenclature for sources of air pollution (SNAP) code. As the refinery runs continuously, its emissions are considered to be constant for the entire simulation period. Emissions of combustion air pollutants ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , CO, and PM) from the refinery are assumed to be released into the atmosphere from a single stack, treated as a point source. 5% (in molecular mass) of  $\text{SO}_x$  emitted from the stack are assumed to be sulfuric acid, in order to take into account the refinery emissions of  $\text{SO}_3$  (US EPA, 2009), which is rapidly hydrolyzed to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the atmosphere (Meng et al., 2000). VOC emissions are assumed to be fugitive emissions, which are modeled as a volume source as large as the refinery (emissions from tanks, pumps, compressors and valves). The dimensions of this volume source are 1300 m (width)  $\times$  900 m (length)  $\times$  20 m (height). Annual emission rates for the refinery are provided in the Airparif inventory.

#### 4.1.4 Results

##### Evolution of the formation of pollutants in the refinery puffs

This section focuses on the puffs emitted by the refinery at normal activity (emissions set to 100% of the Airparif inventory values). Figure 4.2 shows the trajectories of two puffs emitted from the refinery on the 5 of July 2009 at 18 :00 and on the 7 of July 2009 at 00 :00. The puffs emitted from the elevated point source (i.e., stack with a plume rise), at 160m, and the volume source (i.e., near the surface) follow different trajectories due to the change in wind speed and direction with near-surface wind-shear. The puffs were selected to show the evolution of puffs emitted during the day and others emitted during the night.

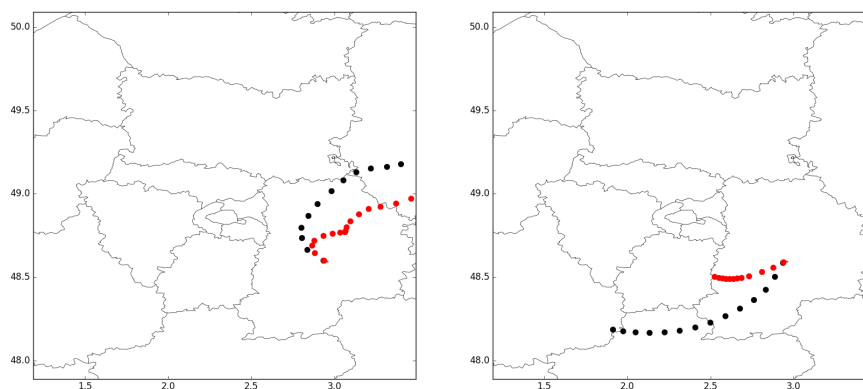


FIGURE 4.2 – Trajectory of the puffs emitted (left) during the day and (right) during the night. The black dots represent the trajectory of the puffs emitted from the stack and the red dots represent the trajectory of the puffs emitted by the volume source.

The difference  $\Delta m$  between the mass of pollutant in the puff and the mass in a corresponding volume in the background cells covered by the puff is displayed as a function of the distance

traveled by the puff. Figure 4.3 shows the evolution of  $\Delta m$  for some inorganic gaseous and particulate species during the transport of the two puffs. The  $\text{SO}_2$  quantity is not displayed since it remains constant (23 kg in the two puffs) during the whole transport for the two puffs because of slow oxidation and deposition rates. A fraction of sulfur oxides ( $\text{SO}_x$ ) is emitted as sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), which immediately condenses to form particulate sulfate. The emitted  $\text{NO}_x$  is mostly composed of NO, which rapidly oxidizes to form  $\text{NO}_2$ . For the nighttime puff, NO is almost entirely oxidized in  $\text{NO}_2$  by  $\text{O}_3$  (and a small fraction by  $\text{NO}_3$ ) immediately after the emission. The quantity of  $\text{NO}_2$  decreases between 30 and 60 km, because of the reaction between  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_3$ , forming  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Beyond 60 km, the formation of  $\text{N}_2\text{O}_5$  is stopped owing to an increase in the puff vertical dispersion, which lowers all puff concentrations of nitrogenous species and, consequently, reverses the reaction towards the precursors, resulting in an increase of the  $\text{NO}_2$  concentration.

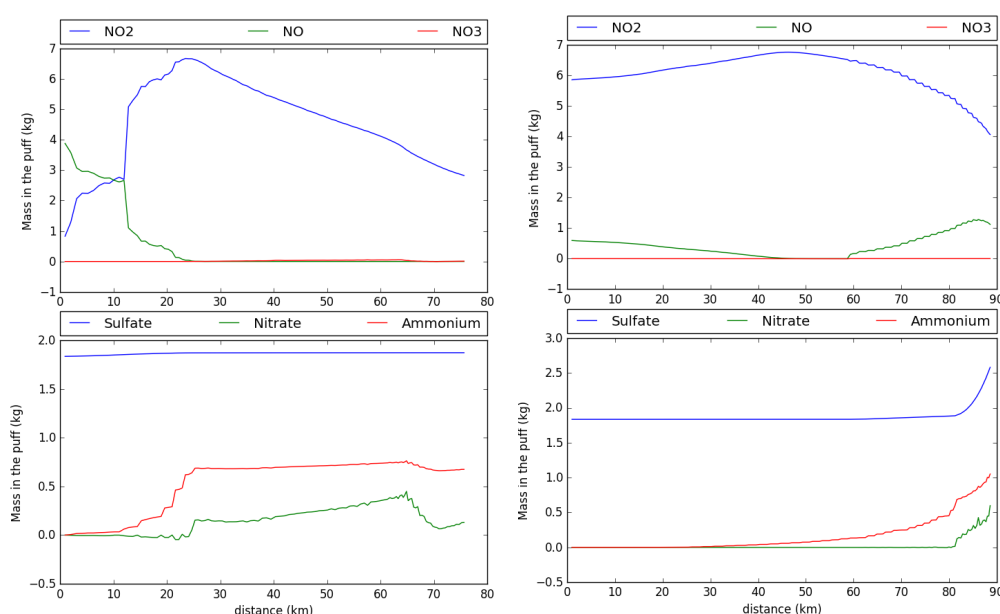


FIGURE 4.3 – Evolution of  $\Delta m$  (mass in the puff – mass in the background cell, in kg) of selected inorganic species (gaseous species in top row and  $\text{PM}_{10}$  species in bottom row) in the puffs emitted (left) during the day and (right) during the night

Regarding inorganic  $\text{PM}_{10}$  concentrations, the refinery contributes mostly to sulfate concentrations (1.8 kg in the puffs) and its impact on nitrate and ammonium formation is negligible in the vicinity of the refinery. Ammonium is formed by the reaction between  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and ammonia ( $\text{NH}_3$ ) present in the background cells ( $\text{NH}_3$  is emitted mostly by agriculture). Once  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is neutralized, the remaining  $\text{NH}_3$  may react with nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), leading to the formation of particulate ammonium nitrate. During the day, the formation of nitrate occurs after 20 km of puff travel and that of ammonium occurs earlier due to neutralization of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . It leads to a  $\Delta m$  of 0.25 kg for nitrate (0.7 kg for ammonium) for the rest of the puff lifetime. During the night, the formation of nitrate occurs after 80 km, leading to a  $\Delta m$  of 0.5 kg. The formation of ammonium increases after 30 km and reaches  $\Delta m = 1$  kg at the end of the puff lifetime. The quantity of particulate sulfate in the puff remains almost constant during the daytime simulation

and during most of the night-time simulation, but it increases after 80 km for the puff emitted during the night. This increase is explained by the presence of a cloud in the background cell, causing sulfate formation by rapid aqueous-phase oxidation of  $\text{SO}_2$  in water droplets.

As mentioned above, 5% of the emitted  $\text{SO}_x$  is assumed to be sulfuric acid, which rapidly condenses to form particulate sulfate in the puffs. The ratio between nitrate and  $\text{NO}_x$  is  $>5\%$ . This nitrate formation cannot be entirely attributed to the refinery, because  $\text{NO}_x$  present in the puffs interact with oxidants present in the background cells. To estimate the contribution of the refinery to ambient  $\text{PM}_{10}$  concentrations, the impact of the puff on local sulfate and nitrate concentrations was averaged for the whole period. The sulfate present in the puff corresponds to a maximum concentration increase of  $2.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  on average for the whole period and over the cell that is the most impacted by the refinery puffs (corresponding to an increase of 186% of background sulfate in that specific cell). For particulate nitrate, the impact is an increase of  $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in the most impacted cell (8.1% of background particulate nitrate in the cell); it occurs at a different location than that for sulfate because nitrate is formed farther downwind. For particulate sulfate, the impact over the most impacted cell ( $+ 2.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) corresponds to an increase of 15.5% of this cell background  $\text{PM}_{10}$ . For particulate nitrate, an impact of  $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  increases the cell background  $\text{PM}_{10}$  by 0.56%. Over the whole modeling domain (see Figure 1), the impact of the refinery emissions is small because :

- the refinery puffs affect only a small part of that domain
- puff concentrations decrease rapidly as those puffs get dispersed by atmospheric turbulence.

Thus, the refinery contributes over the whole domain only  $0.004 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (0.34%) to sulfate concentrations and  $0.00024 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (0.02%) to nitrate concentrations. The refinery emissions contribute little to secondary organic aerosol (SOA) formation. The maximum impact is an increase of  $5.10 \times 10^{-6} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , over a cell of  $2\text{ km} \times 2\text{ km}$  (increase of 0.0003% of the mentioned cell SOA concentration). This impact occurs at a different location than those for sulfate and nitrate because the puffs corresponding to the fugitive emissions (volume source) follow different trajectories than those of the point source (see Figure 4.2).

## Impacts of refinery emission controls on secondary PM formation

The impacts of two control scenarios of the refinery emissions on the formation of secondary  $\text{PM}_{10}$  are investigated. Figure 4.4 shows the impact of reductions of 25% and 50% of the refinery emissions on  $\text{NO}_x$ ,  $\text{PM}_{10}$  nitrate, and SOAs for the two puffs studied in the previous section.

The decrease of the quantity of  $\text{NO}_x$  present in the two puffs is proportional to the reduction of the  $\text{NO}_x$  emissions. The reduction of the emissions also influences the formation of nitrate. Nitrate forms earlier when the emissions decrease, as shown in Figure 4.4, for the two puffs. When reducing the emitted  $\text{SO}_x$ , the neutralization of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  requires less  $\text{NH}_3$  (owing to a lower concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); more  $\text{NH}_3$  is then available to react with  $\text{HNO}_3$ , leading to an earlier formation of nitrate. Table 4.1 summarizes the quantity of  $\text{NO}_x$ , secondary inorganic PM (sulfate and nitrate), and SOA, integrated over the whole puff travel time.

The responses of  $\text{NO}_x$  and sulfate are proportional to the reduction rates. Sulfate formation is governed by the condensation of the emitted sulfuric acid, as the gas-phase oxidation of  $\text{SO}_2$  in the puffs is very slow and contributes negligibly to puff sulfate. Therefore, the reductions of 25% and 50% of  $\text{SO}_x$  lead to identical reductions for sulfate. The response is nonlinear for

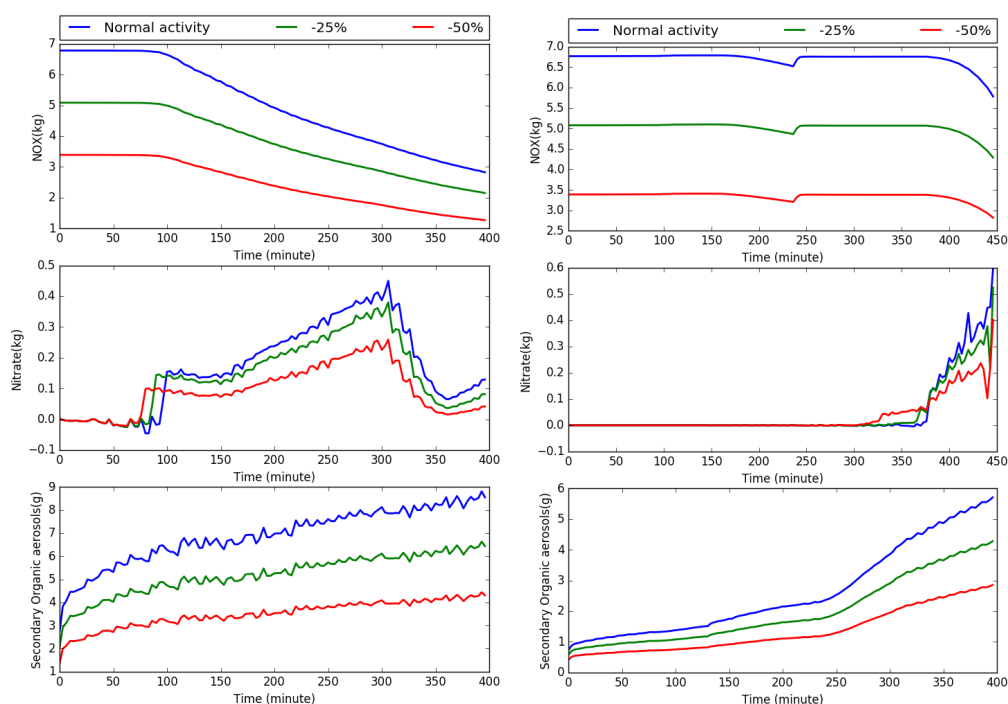


FIGURE 4.4 – Effect of emission levels on the quantity of  $\text{NO}_x$  (top),  $\text{PM}_{10}$  nitrate (middle) and SOA (bottom), for the puffs emitted (a) during the day and (b) during the night, in  $\Delta\text{mass}$  (kg for  $\text{NO}_x$  and nitrate, g for SOA)

Tableau 4.1 – Effect of emission reductions on  $\text{NO}_x$ , secondary inorganic and organic  $\text{PM}_{10}$ , expressed as the ratio between the 75% (25% control) emission scenario and the 100% (base) emission scenario, and the ratio between the 50% emission scenario and the 100% (base) emission scenario

Day	$\text{NO}_x$	Nitrate	Sulfate	SOA
Ratio 75/100	75%	84%	75%	78%
Ratio 50/100	50%	56%	50%	58%
Night	$\text{NO}_x$	Nitrate	Sulfate	SOA
Ratio 75/100	75%	84%	75%	77%
Ratio 50/100	50%	72%	50%	52%

nitrate  $\text{PM}_{10}$ . Reductions of 25% and 50% of  $\text{NO}_x$  emissions lead to decreases of 16% and 44%, respectively, of nitrate formation during the day, 16% and 28%, respectively, during the night. Ratios between particulate nitrate formed in the puff and the emitted  $\text{NO}_x$  are presented in Table 4.2, for the three emission control scenarios.

Table 4.2 shows that the ratio between particulate nitrate formed in the puff and  $\text{NO}_x$  emitted does not remain constant when the emissions are reduced. The proportion of secondary nitrate that is formed in the puff follows a nonlinear relationship with a decrease of the refinery activity. A reduction in the emitted  $\text{SO}_x$  leads to an identical reduction in the concentration

Tableau 4.2 – Evolution of the ratio between nitrate formed in the puff (in moles) and  $\text{NO}_x$  emitted (in moles)

	100% (base)	75% (25% reduction)	50%
Nitrate/ $\text{NO}_x$ (day)	5%	5.7%	5.9%
Nitrate/ $\text{NO}_x$ (night)	6.3%	7.2%	9.3%

of sulfate, but the reduced quantity of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leads to an earlier formation of nitrate. Nitrate formation depends strongly on the concentrations of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNO}_3$ .  $\text{NH}_3$  is present in the background cell and  $\text{HNO}_3$  is formed in the puff when emitted  $\text{NO}_x$  interact with the oxidants present in the background cell. The impact of the emission reductions is then limited by the concentrations of these two species ( $\text{NH}_3$  and  $\text{HNO}_3$ ). Reducing the emitted  $\text{NO}_x$  results in an increase of the available oxidants, increasing the oxidation of  $\text{NO}_2$ , and leading to a greater proportion of  $\text{HNO}_3$ . These effects (earlier formation, increase in the available oxidants) result in a non-linearity in nitrate formation with respect to the emission reductions.

The refinery contributes mostly to the formation of particulate sulfate and nitrate, as SOA formation is negligible. The response of nitrate formation to emission control scenarios being nonlinear, the impacts of a reduction of the refinery activities on the formation of secondary PM cannot be estimated a priori as it is necessary to simulate the dispersion and chemistry of the refinery emissions to assess such emission control impacts.

#### 4.1.5 Conclusions

The Polyphemus PinG model modified to include a full treatment of PM was used over the Greater Paris area to study the contribution of a refinery to the formation of secondary PM. In this scenario (from 1 to 15 July 2009), the local impact of the refinery on the concentration of nitrate is an increase in the local  $\text{PM}_{10}$  concentration of at most 0.56%, averaged over a cell of  $2\text{ km} \times 2\text{ km}$ . However, it was shown that the refinery contributes more to sulfate concentrations, leading to a maximum increase of 15.5% of background  $\text{PM}_{10}$  concentration, for the cell that is the most impacted by the refinery puffs. The impact on SOA concentrations is negligible.

The effects of emission controls were also investigated, showing nonlinear relationships between the amount of secondary PM nitrate formed and the precursor gases ( $\text{NO}_x$ ) emitted. Therefore, decreases in the secondary nitrate concentrations resulting from a reduction of the refinery emissions cannot be predicted without a specific modeling study. The three emission control scenarios presented here correspond to reducing all refinery emissions across the board. The effects of specific reductions (e.g., applied to a single pollutant) are also to be investigated. Modeling the impacts of a single industrial site in terms of PM pollution helps to understand the processes involved in pollutant formation and, consequently, to better assess the contribution of individual industrial sites to regional and continental air pollution.

## 4.2 Campagne de mesures Total : Avril 2013

La section précédente a montré que l'on peut, à l'aide du modèle PinG, suivre à l'échelle régionale l'évolution du panache des sources industrielles et leur composition chimique spécifique. À cette échelle, le modèle PinG a montré de bonnes performances pour la modélisation des gaz

et particules sur une période estivale (Kim et al., 2014). Cette partie présente une nouvelle application du modèle PinG dans le cadre d'une campagne de mesures du Laboratoire de Qualité de l'Air (LQA) du groupe Total, à la raffinerie de Grandpuits. Cette campagne de mesures a été réalisée suite à un arrêté préfectoral visant les pics de  $PM_{10}$  à la raffinerie de Grandpuits. Les mesures réalisées, en couplage avec la modélisation, visent ainsi à évaluer la contribution des émissions de la raffinerie aux niveaux de  $PM_{10}$  mesurés à son voisinage.

En premier lieu les développements apportés au modèle PinG sont présentés. Ensuite, afin d'évaluer les performances du modèle pour l'étude de la contribution de la raffinerie à la qualité de l'air locale, les performances du modèle pour la représentation des gaz et des particules sont évaluées par comparaison aux observations du réseau d'Airparif ainsi qu'aux mesures du LQA. La dernière partie présente l'étude de la contribution des émissions de la raffinerie aux concentrations locales en  $PM_{10}$ .

### 4.2.1 Amélioration du modèle

Lors de la prise en compte de plusieurs sources proches, ici les cheminées de la raffinerie, d'importants pics de concentrations de PM ont été observés dans les panaches des sources, causés par des instabilités numériques et dues à plusieurs facteurs :

- Non prise en compte des dimensions initiales des panaches, causant des instabilités lors d'émissions en conditions stables
- Traitement des perturbation négatives
- Superposition d'un grand nombre de bouffées

Les modifications apportées au modèle PinG pour résoudre ces instabilités numériques sont détaillées dans cette sous-section. Le traitement des émissions d'eau liquide aux cheminées de la raffinerie à également été ajouté au modèle PinG ; il est aussi décrit dans cette partie.

### Dimensions initiales des panaches

La non prise en compte des dimensions initiales des panaches peut générer ponctuellement, dans les cas de dispersion faible, des forts pics de concentrations du fait de l'attribution des émissions dans un volume très faible. Cet effet était particulièrement marqué pour la source volumique de COV, les émissions devant initialement être diluées dans un volume englobant la raffinerie. Pour résoudre ces instabilités, les dimensions initiales décrites ci-dessous ont été ajoutées.

Sources volumiques (US EPA, 1995), avec  $l$ ,  $L$  et  $h$  correspondant respectivement à la largeur, longueur et hauteur de la source :

- $\sigma_{y,\text{initial}}^2 = (l^2 + L^2)/4.3^2$
- $\sigma_{x,\text{initial}}^2 = \sigma_{y,\text{initial}}^2$
- $\sigma_{z,\text{initial}}^2 = h^2/4.3^2$

Sources ponctuelles (US EPA, 1995), avec  $d$  correspondant au diamètre de la source :

- $\sigma_{y,\text{initial}}^2 = d^2/4$

- $\sigma_{x,\text{initial}}^2 = \sigma_{y,\text{initial}}^2$
- $\sigma_{z,\text{initial}}^2 = 0$

### Traitement des perturbations négatives

Des instabilités de concentrations des PM ont été observées dans les cas où les concentrations de certaines espèces dans les bouffées étaient largement inférieures à celles du fond. Lors du transport de la bouffée par advection, on considère une bouffée comme une perturbation du fond Eulérien, et la quantité conservée est la différence entre la masse de l'espèce dans la bouffée et celle dans le fond ( $\Delta m$ ). Cette quantité peut être négative dans les cas où la concentration est plus faible dans la bouffée que dans le fond, tout en vérifiant la condition :  $m_{\text{bouffée}} = \Delta m + m_{\text{fond}} \geq 0$ . Après le transport, la concentration de fond est recalculée à partir de la nouvelle position de la bouffée. Dans les cas où la concentration de fond chute brusquement, et la quantité  $\Delta m$  dans la bouffée est largement inférieure à 0, la masse de l'espèce dans la bouffée ( $m_{\text{bouffée}} = \Delta m + m_{\text{fond}}$ ) est susceptible de devenir négative. Dans ces conditions, la solution numérique suivante était appliquée :

- Si  $m_{\text{bouffée}} = \Delta m + m_{\text{fond}} < 0 \rightarrow \Delta m = 0$  et  $m_{\text{fond}} = 0$

La masse totale est mise à zéro, ce qui implique que la totalité de la concentration de l'espèce considérée a été consommée. En revanche, cette solution a pour conséquence la création d'une masse  $M = -(\Delta m + m_{\text{fond}})$ , et modifie l'équilibre entre phase gazeuse et phase particulaire pour l'espèce considérée. Par effet d'accumulation lorsque l'on considère un grand nombre de bouffées et de pas de temps, cette solution numérique était responsable de pics de concentrations irréalistes.

La nouvelle méthode appliquée vise à conserver la masse totale de l'espèce en phases gazeuse et particulaire. Ainsi, lorsque la phase gazeuse est mise à zéro, la masse  $M$  créée est traitée comme provenant de l'évaporation de la phase particulaire. À l'inverse, si la phase particulaire est mise à zéro, la masse  $M$  créée est traitée comme provenant de la condensation de l'espèce en phase gazeuse. Cette méthode est ainsi appliquée uniquement sur les espèces présentes à la fois en phase gazeuse et particulaire, les instabilités étant causées par la non conservation de l'équilibre gaz/particules. Cette méthode est appliquée de la manière suivante (le suffixe aer correspond à la masse particulaire) :

- Phase gazeuse : si  $m_{\text{bouffée,gaz},0} = \Delta m_{\text{gaz},0} + m_{\text{fond,gaz},0} < 0 \rightarrow \Delta m_{\text{gaz},1} = m_{\text{fond,gaz},1} = 0$
- Masse créée :  $M = -(\Delta m_{\text{gaz},0} + m_{\text{fond,gaz},0})$
- Conservation du total gaz/particules :  $m_{\text{bouffée,gaz},1} = m_{\text{bouffée,aer},0} - M$

### Superposition des bouffées

Dans les cas où plusieurs bouffées se situent dans la même maille, chaque bouffée réagit avec le même fond, comme si l'ensemble de la concentration de fond était consommable par chaque bouffée. À l'échelle régionale, et lorsqu'un petit nombre de bouffées est considéré, ce cas n'est pas problématique car le volume des bouffées est toujours beaucoup plus petit que celui des mailles. En revanche, pour un domaine de résolution plus faible et un nombre important de sources, cette hypothèse n'est numériquement plus valable lorsqu'un grand nombre de bouffées se superposent. Chaque bouffée peut potentiellement consommer la totalité de la concentration de fond, ce qui peut conduire à des quantités d'espèces secondaires formées non réalistes. Pour



éviter ces situations, un algorithme de fusion des bouffées a été ajouté au modèle. Ainsi, lorsque plusieurs bouffées de tailles similaires sont superposées, celles-ci sont combinées en une seule bouffée contenant l'ensemble des quantités d'espèces transportées par les bouffées initiales. Les bouffées sont combinées avec la méthodologie suivante.

La concentration dans une bouffée  $\alpha$  est donnée par :

$$C^\alpha(x, y, z, t) = Q^\alpha G_\alpha(x) G_\alpha(y) G_\alpha(z) \quad (4.1)$$

Avec  $G_\alpha(x)$  la distribution gaussienne dans la direction  $x$  :

$$G_\alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \exp\left(-\frac{(x-x_\alpha)^2}{2\sigma_x^2}\right) \quad (4.2)$$

$x_\alpha$  est la coordonnée selon  $x$  au centre de la bouffée, et  $\sigma_x$  est l'écart-type gaussien dans la direction  $x$ . La quantité d'une espèce donnée dans la bouffée est donnée par le moment de premier ordre :  $Q^\alpha = \langle C^\alpha \rangle$ . Le moment d'ordre deux est donnée par :

$$\langle C^{\alpha 2} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [Q^\alpha G_\alpha(x) G_\alpha(y) G_\alpha(z)]^2 dx dy dz = (Q^\alpha)^2 I_\alpha \quad (4.3)$$

Avec :

$$I_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [G_\alpha(x) G_\alpha(y) G_\alpha(z)]^2 dx dy dz \quad (4.4)$$

$$I_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} G_\alpha(x)^2 dx \int_{-\infty}^{+\infty} G_\alpha(y)^2 dy \int_{-\infty}^{+\infty} G_\alpha(z)^2 dz \quad (4.5)$$

L'intégrale de la distribution gaussienne selon  $x$  est donnée par :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G_\alpha(x) dx = \frac{1}{2^3 \pi^{3/2} \sigma_x} \quad (4.6)$$

Le volume de la bouffée peut être déterminé en faisant l'hypothèse simplificatrice d'une concentration uniforme dans la bouffée ; le rapport  $\frac{1}{I_\alpha}$  correspond alors au volume de la bouffée :

$$V_\alpha = \frac{1}{I_\alpha} \quad (4.7)$$

La distribution de concentrations entre deux bouffées superposées est calculée par :

$$\langle C^\alpha C^\beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [Q^\alpha G_\alpha(x) G_\alpha(y) G_\alpha(z)] \cdot [Q^\beta G_\beta(x) G_\beta(y) G_\beta(z)] dx dy dz \quad (4.8)$$

Par analogie avec l'équation 4.3 :

$$\langle C^\alpha C^\beta \rangle = (Q^\alpha Q^\beta) \cdot I_{\alpha\beta} \quad (4.9)$$

Avec :

$$I_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [G_\alpha(x) G_\alpha(y) G_\alpha(z)] \cdot [G_\beta(x) G_\beta(y) G_\beta(z)] dx dy dz \quad (4.10)$$

En utilisant l'hypothèse précédente que les deux bouffées ont des concentrations uniformes :

$$\langle C^\alpha C^\beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C^\alpha C^\beta dV = C^\alpha C^\beta \cdot V_{\alpha\beta} = \frac{Q^\alpha Q^\beta}{V_\alpha V_\beta} \cdot V_{\alpha\beta} \quad (4.11)$$

On a ainsi une relation en  $I_{\alpha\beta}$  et le volume de recouvrement  $V_{\alpha\beta}$  est calculé ainsi :

$$V_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} \cdot V_\alpha \cdot V_\beta \quad (4.12)$$

Les bouffées sont fusionnées si le volume de recouvrement  $V_{\alpha\beta}$  est plus grand que 60% du volume de la plus grande bouffée en interaction. Un test de sensibilité a été réalisé avec un critère de fusion de 50% du volume de la plus grande bouffée, donnant des résultats identiques au cas avec 60%. Ce critère permet d'éviter de combiner des bouffées de volumes faibles dans des bouffées largement plus grandes, afin d'éviter les phénomènes de dilutions artificielles. La position de la nouvelle bouffée correspond au barycentre des deux bouffées combinées. Cette méthode offre une représentation plus réaliste des interactions des bouffées entre elles et le fond, étant donnée qu'une fois les bouffées combinées, les processus chimiques sont calculés en même temps pour l'ensemble des bouffées en interaction avec le fond. Cette approche permet de plus une diminution significative du temps de calcul, du fait de la diminution du nombre de bouffées.

## Emissions d'eau liquide dans les panaches

Les mesures réalisées aux cheminées de la raffinerie montrent que les panache émis sont généralement composés d'une proportion importante d'eau liquide, correspondant dans le cas de la raffinerie de Grandpuits à environ 20% de la masse initial des panaches. Afin d'améliorer la représentation des panaches de la raffinerie, ces émissions d'eau liquide sont prises en compte en appliquant la méthode suivante :

- Ajout d'un taux d'émission d'eau ( $Q_{eau}$ ) à chaque cheminée, en  $\text{kg.s}^{-1}$
- Le taux d'émission correspond à 20% de la masse initial des bouffées, d'après les mesures de la campagne 2013
- Eau émise sous forme d'humidité spécifique additionnelle, ajoutée à l'humidité spécifique ambiante.

L'humidité spécifique (SH) dans une bouffée devient :

$$SH_{bouffee} = SH_{fond} + Q_{eau} \times \frac{\Delta t_{puff}}{V_{puff} \times \rho_{air}} \quad (4.13)$$

avec  $\Delta t_{puff}$  correspondant au pas de temps d'émission des bouffées,  $V_{puff}$  au volume de la bouffée, et  $\rho_{air}$  à la masse volumique de l'air. L'humidité spécifique est ainsi fonction de l'humidité ambiante, à la position de la bouffée et de la dilution de l'eau émise dans le volume de la bouffée. La formation d'eau liquide dans la bouffée est fonction de la quantité de vapeur d'eau à saturation  $Q_{sat}$  :

$$Q_{sat} = 0.62197 \times \text{frac} P_{vsat} P - (1 - 0.62197) \times P_{vsat} = \quad (4.14)$$

Avec  $P_{vsat}$  la pression de vapeur saturante, fonction de la température :

$$P_{vsat} = 610.78 \cdot \exp\left(17.2694 \times \frac{T - 273.15}{T - 35.86}\right) \quad (4.15)$$

Lorsque SH est supérieur à  $Q_{sat}$ , on a condensation d'eau sous forme liquide. Si SH est inférieur à  $Q_{sat}$ , l'évaporation domine et l'eau reste en phase gazeuse. Afin d'évaluer l'impact des émissions d'eau sur la formation des espèces secondaires, trois simulations ont été réalisées. La première (Sim 0%) sans émission d'eau de cheminées, la deuxième (Sim 20%) avec des émissions d'eau correspondant à 20% de la masse des écoulements en sortie de cheminée, et la troisième (Sim 80%) avec des émissions d'eau correspondant à 80% de la masse des écoulements en sortie de cheminée, correspondant aux quantités d'eau généralement émises aux cheminées équipées de laveur de fumées (scrubber). Les résultats sont présentés dans les Figures 4.5 à 4.8 ci-dessous, pour la bouffée émise le 01/04/2013 à 00h. La quantité d'eau émise pour cette bouffée est 5.769.106 kg pour la simulation Sim 80% et 1.442.106 kg pour la simulation Sim 20% (quantité d'eau émise sur 200 s, fréquence d'émission des bouffées).

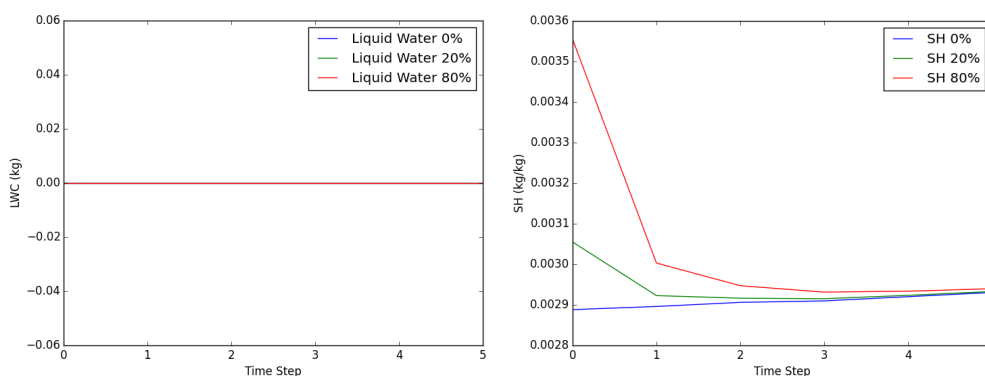


FIGURE 4.5 – Humidité spécifique (figure de droite) et quantité d'eau liquide dans la bouffée (figure de gauche), pour les trois simulations, en kg d'eau par kg d'air. Chaque pas de temps correspond à 200s.

Dans les conditions de simulation, la quantité d'eau émise dans la bouffée n'est pas suffisante pour former de l'eau liquide, qui est entièrement évaporée après l'émission. Pour la simulation Sim 80%, l'humidité spécifique après le pas de temps de calcul 0 correspond à 123% de l'humidité spécifique de fond (Sim 0%). Ce rapport chute à 101% au deuxième pas de temps dû à la rapide dilution dans le volume de la bouffée, et atteint 100.2% au moment de l'injection dans le modèle Eulérien. Pour la simulation Sim 20%, l'humidité spécifique dans la bouffée correspond à 106% de l'humidité de fond, et atteint la valeur de fond au bout de trois pas de temps.

Les impacts des émissions d'eau sur  $SO_2$  et  $H_2SO_4$  sont présentés en Figure 4.6. Les émissions d'eau dans la bouffée n'ont pas d'impact sur la quantité de  $SO_2$ , dans les conditions considérées. L'acide sulfurique émis se condense plus rapidement lorsque l'humidité spécifique augmente. Pour la simulation Sim 80%,  $H_2SO_4$  est pratiquement intégralement condensé après le pas de temps de calcul 0 de la bouffée.  $H_2SO_4$  est intégralement condensé dans les trois simulations après le pas de temps de calcul 1.

Les impacts des émissions d'eau sur la concentration en sulfate et en eau en phase particulaire, sont présentés en Figure 4.7. Le sulfate se forme plus rapidement dans la simulation Sim 80%, en accord avec la condensation plus rapide de l'acide sulfurique. Les quantités de sulfate dans les bouffées deviennent identiques dans les trois simulations après le pas de temps de calcul 1. La quantité d'eau en phase particulaire présente une variation identique à celle de l'humidité

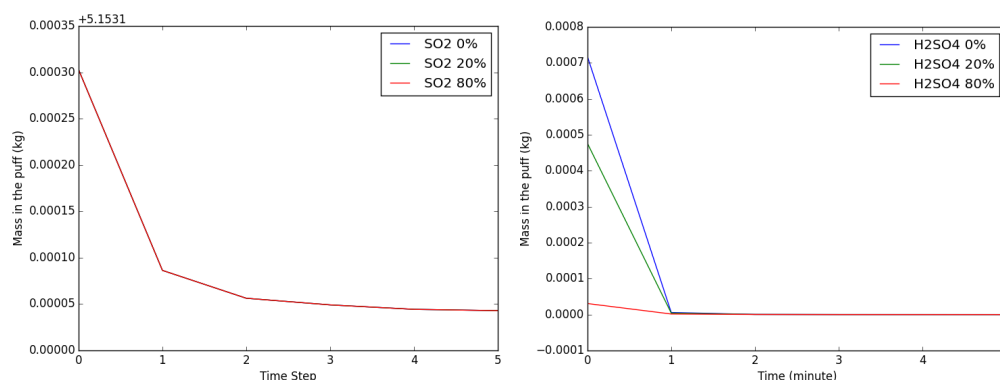


FIGURE 4.6 – Quantités de SO<sub>2</sub> (figure de gauche) et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (figure de droite) dans la bouffée, pour les trois simulations. Quantités données en kg par rapport à la quantité de fond.

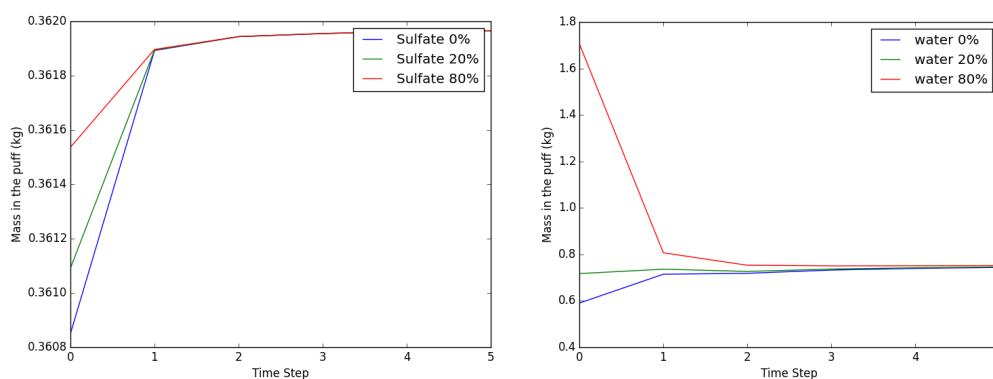


FIGURE 4.7 – Quantités de sulfate (figure de gauche) et d'eau en phase particulaire (figure de droite) dans la bouffée, pour les trois simulations. Quantités données en kg par rapport à la quantité de fond.

spécifique.

La Figure 4.8 montre l'impact des émissions d'eau sur les concentrations en nitrate et en ammonium. Le sulfate n'est pas intégralement neutralisé par l'ammoniac avant le pas de temps 1. La formation de nitrate se fait donc par dissolution de l'acide nitrique en phase aqueuse. La formation de nitrate est plus rapide lorsque l'humidité augmente, mais plus faible au pas de temps 0 dans le cas Sim 80% que dans le cas Sim 20%. Dans Sim 80%, la concentration en sulfate au pas de temps 0 est plus élevée, augmentant l'acidité en phase aqueuse. Le pH plus faible diminue le taux de dilution de l'acide nitrique, limitant la formation de nitrate. Cet effet est en concurrence avec l'effet de dilution due à la concentration plus élevée en eau, faisant tendre le pH vers des valeurs plus neutres. Le sulfate est ensuite intégralement neutralisé au pas de temps 1, diminuant l'acidité, et la formation de nitrate devient plus importante quand l'humidité augmente. La quantité d'eau plus importante au pas de temps 1 augmente la dilution d'acide nitrique et sa neutralisation par l'ammoniac, formant du nitrate d'ammonium. Cet effet n'est pas observé dans le cas SIM 20%, du fait de l'écart trop faible en eau entre Sim 20% et Sim 0%.

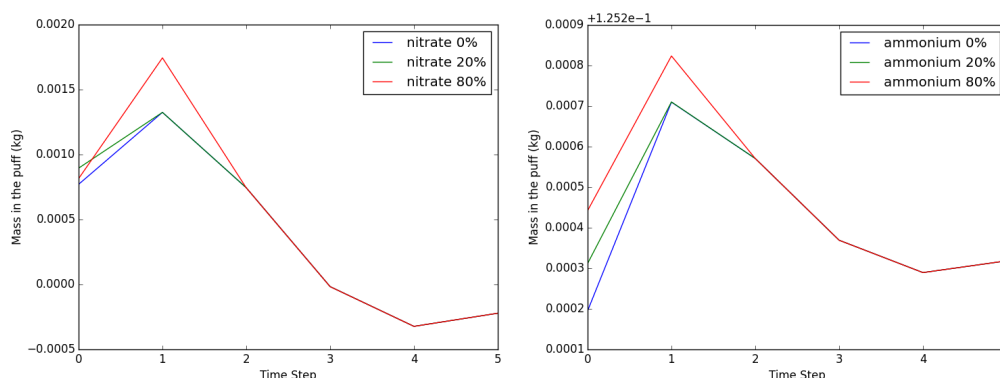


FIGURE 4.8 – Quantités de nitrate (figure de gauche) et d’ammonium (figure de droite) dans la bouffée, pour les trois simulations. Quantités données en kg par rapport à la quantité de fond.

L’ajout d’émission d’eau dans les bouffées conduit ainsi à une formation plus rapide du sulfate, de l’ammonium et du nitrate. L’impact de cette paramétrisation est notable sur les premiers pas de temps, et négligeable dès que l’humidité spécifique atteint la valeur du fond. Pour le reste de ce chapitre, la quantité d’eau émise des cheminées est fixée à 20% de la masse des écoulements correspondant aux bouffées, conformément aux résultats des mesures.

## 4.2.2 Description des simulations

### Domaine d’étude

Les simulations sont conduites sur trois domaines imbriqués uni-directionnellement. Le premier domaine couvre l’Europe, à une résolution de  $0.5^\circ$ , le deuxième couvre la France, avec une résolution de  $0.1^\circ$ , pour finir par une simulation à l’échelle de l’Île-de-France, résolue à  $0.02^\circ$ . Le plus petit domaine est identique à celui présenté en Figure 4.1 utilisé pour l’évaluation en juillet 2009. La résolution verticale consiste de 9 niveaux, de 0 à 12 km, avec une résolution plus fine proche de la surface. La modélisation couvre la période du 1 au 28 avril 2013, avec 7 jours de « spin-up » pour initialiser la simulation. Les champs météorologiques sont issus d’une simulation effectuée avec WRF V3 (Weather Research and Forecasting), conduites avec des conditions aux limites NCEP (National Centers for Environment Prediction), pour les trois domaines.

### Inventaires d’émissions

Deux inventaires d’émissions sont utilisés au cours de cette étude. Pour chacun des domaines, les émissions hors Île-de-France sont déterminées depuis l’inventaire EMEP 2012, avec une résolution de  $50\text{ km} \times 50\text{ km}$ , auxquelles sont ajoutées les émissions de l’inventaire Airparif 2012, résolues à  $1\text{ km}^2$ , pour l’Île-de-France. Les émissions de la raffinerie de Grandpuits sont retirées de l’inventaire et sont traitées en sous mailles par le modèle gaussien à bouffées.

Les émissions pour la raffinerie de Grandpuits sont fournies par Total, pour la période du 01 au 30 avril 2013, et sont issues des mesures de flux de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  et PM réalisées aux cheminées durant la campagne 2013. Les panaches sont issus de quatre cheminées et de deux torches, auxquelles sont ajoutées les émissions fugitives de composés organiques volatil (COV), considérées



FIGURE 4.9 – Émissions journalières de  $\text{SO}_2$  pour chaque émissaire de la raffinerie, en tonnes.jour<sup>-1</sup>

comme issues d'un volume englobant la raffinerie. Pour chaque source, les émissions sont fournies en tonnes par jour. Ainsi, pour le traitement par le modèle Gaussien à bouffées, les cheminées sont chacune discrétisée en 30 sources (une par jour), émettant de manière constante pendant 24 heures, afin de reproduire le plus précisément possible les émissions fournies par Total. La Figure 4.9 présente les émissions de  $\text{SO}_2$  mesurées à la raffinerie, et utilisées en entrée du modèle PinG.  $\text{SO}_2$  est majoritairement émis des cheminées 1 et 3. La composition chimique des PM est issue des mesures réalisées à chaque source. La raffinerie de Grandpuits est localisée à côté d'une usine (opérée par GPN) de production d'engrais, source importante d'ammoniac. Afin d'étudier les interactions entre les émissions de la raffinerie avec cette source d'ammoniac, l'usine GPN est également traitée par le modèle Gaussien à bouffée.

Les calculs de sur-hauteurs des panaches sont effectués via les formulations de Briggs-HPDM, Holland et Concawe. Toutes les formulations donnent des résultats similaires dans les situations de turbulence importante. Dans les cas stables, Briggs-HPDM donne les sur-hauteurs les plus importantes et Holland les plus faibles. Des tests de sensibilité du modèle Plume-in-Grid à ces formulations ont été réalisés (Korsakissok, I. et Mallet, V., 2009), et les formulations retenues ici sont celles de Briggs-HPDM pour la sur-hauteur, en association aux formules Briggs pour les calculs des coefficients de dispersion Gaussiens.

### 4.2.3 Évaluation de la modélisation des polluants gazeux

#### Comparaisons aux mesures d'Airparif

Les résultats de simulations sont comparés aux mesures des stations rurales et urbaines d'Airparif, pour le mois d'avril 2013. Les emplacements des stations de mesures sont présentés dans la Figure 4.10 ci-dessous.

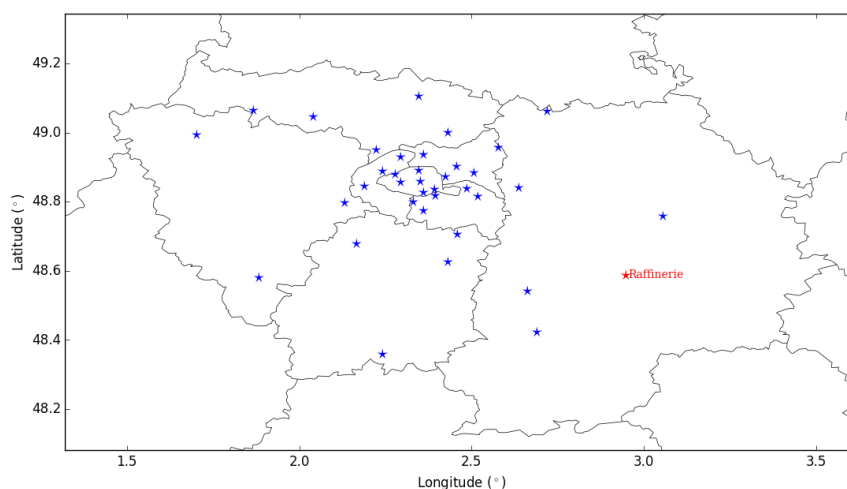


FIGURE 4.10 – Emplacement des stations de mesures Airparif.

Le Tableau 4.3 présente les performances statistiques du modèle PinG en comparaison aux mesures d’Airparif. Les critères statistiques utilisés sont définis en Chapitre I. Les performances de la simulation pour la modélisation de la concentration en  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  sont également évaluées à l’aide du logiciel Deltatool. La Figure 4.11 présente les « target plots » pour  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}_2$ .

Tableau 4.3 – Performances statistiques du modèle PinG pour la modélisation des gaz, en comparaison aux mesures d’Airparif ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Statistique	$\text{NO}_2$ (18 stations)	$\text{O}_3$ (21 stations)
Observation moyenne	27,8	69,1
Simulation moyenne	14,4	76,5
RMSE	18,9	19,4
Corrélation horaire	50%	53,3%
FGE	0,65	0,3
MFBE	-0,60	-0,08
MNGE	47,5	12,3
MNBE	-40	-6,4

Pour  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}_2$ , les performances de la simulation sont bonnes (100% des marqueurs sont à l’intérieur du cercle continu), très bonnes pour 20% des stations dans le cas de  $\text{O}_3$  (20% des marqueurs dans le cercle pointillé), et très bonnes pour 2 stations dans le cas du  $\text{NO}_2$ . La concentration en  $\text{O}_3$  est légèrement surestimée, tandis que la concentration en  $\text{NO}_2$  est sous-estimée. Les critères de performance pour  $\text{O}_3$  sont respectés à toutes les stations ( $\text{MNGE} < 35\%$  et  $|\text{MNBE}| < 15\%$ , d’après Russel, 2000).  $\text{NO}_2$  est sous-estimé à toutes les stations. Ces biais négatifs sont probablement attribuables à une sous-estimation des émissions de  $\text{NO}_x$  dans l’inventaire d’émissions d’Airparif et par le fait que le modèle reproduit difficilement les niveaux de concentration de  $\text{NO}_2$  en milieu urbain, à cette échelle ( $4\text{ km}^2$ ). Les performances du modèle PinG restent cependant correctes pour la modélisation des gaz à toutes les stations de mesures.

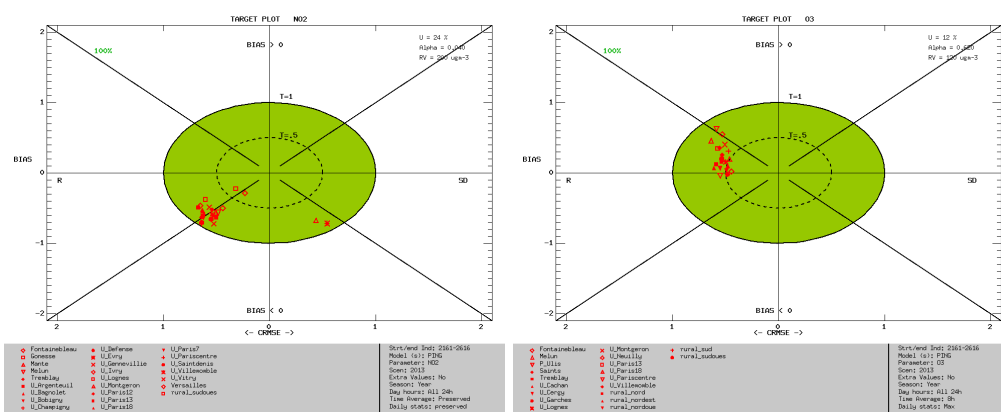


FIGURE 4.11 – « Target plot » pour la modélisation du NO<sub>2</sub> (gauche) et de O<sub>3</sub> (droite), en comparaison aux mesures Airparif

### Comparaison aux mesures locales

La concentration modélisée en SO<sub>2</sub> est comparée aux mesures de quatre stations, Bagneaux, Quiers, Grandpuits et Les Tesnières. La Figure 4.12 présente l'emplacement de chaque station de mesures au voisinage de la raffinerie.



FIGURE 4.12 – Emplacement des sites de mesures de la campagne d’avril 2013. Les sites de mesures (en bleu) sont localisés dans un rayon de 2 km de la raffinerie (en rouge). Le site GPN est également présenté en rouge.

Les variations temporelles de la concentration en SO<sub>2</sub>, mesurées et modélisées à chaque site de mesures, sont présentées en Figure 4.13. La contribution de la raffinerie à la concentration en SO<sub>2</sub> est calculée avec la méthodologie suivante :



- Simulation avec les émissions de la raffinerie traitées en représentation PinG : Sim-PinG
- Réalisation d'une modélisation sans émissions de la raffinerie : Sim-0
- Contribution de la raffinerie calculée par la différence (Sim-PinG - Sim-0)

La contribution évaluée par cette méthode correspond ainsi à la contribution à la concentration de fond modélisée, dans les conditions de concentrations ambiantes en polluants (gazeux et particulaires) considérées. En considérant la non-linéarité de la formation des polluants secondaires, ces contributions sont difficilement généralisables à des concentrations de fond différentes.

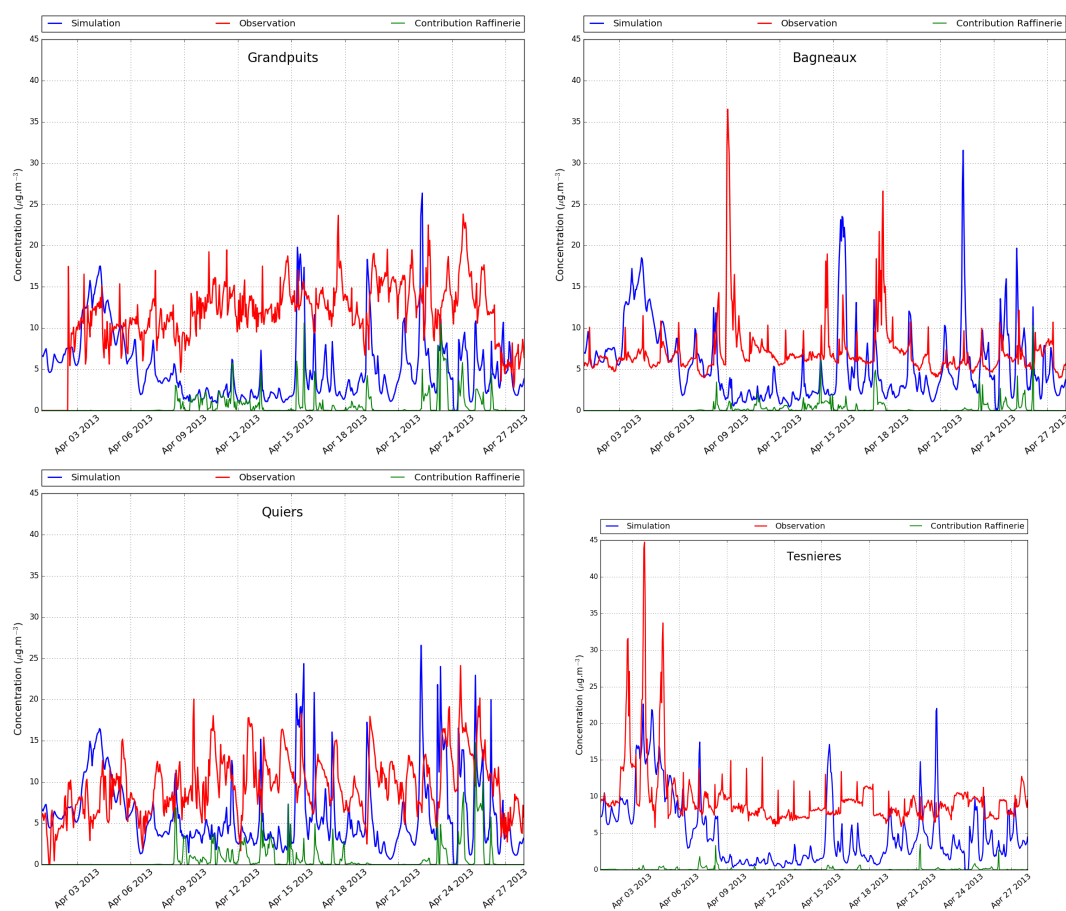


FIGURE 4.13 – Comparaison des concentration en  $\text{SO}_2$  avec les mesures aux 4 sites de la campagne d'avril 2013. Les courbes vertes représentent les contributions modélisées de la raffinerie.

On observe une bonne corrélation entre mesures et modèle pour la première semaine de simulation, du 1 au 7 avril, puis un biais important jusqu'au 20 avril, et plus faible pour la dernière semaine de simulation. La concentration en  $\text{SO}_2$  est bien représentée à Quiers et Bagneaux pour la dernière semaine de simulation. À la station des Tesnières, les pics de concentrations de la première semaine sont sous-estimés. Les pics de concentrations sont plus importants à la station de Bagneaux, où le biais moyen est le plus faible. La concentration en  $\text{SO}_2$  la plus importante

est observée à la station de Grandpuits, où le biais est le plus important. Les concentrations moyennes en  $\text{SO}_2$  observées à chaque station de mesure varient de 7,06 à 11,94  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cette variabilité n'est pas observée dans les concentrations modélisées (de 5,09 à 6,35  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). À cette échelle, la résolution est trop élevée ( $4\text{ km}^2$ ) pour pouvoir modéliser les variations locales de concentrations de fond entre les stations. En revanche, les amplitudes des pics de concentrations attribuables aux émissions de la raffinerie sont en accord avec les pics mesurés.

Après étude des données météorologiques au voisinage de la raffinerie, il apparaît que le biais pour la deuxième semaine coïncide avec une période de forte pluie, causant un lessivage du  $\text{SO}_2$  dans la simulation. Les données météorologiques utilisées pour la simulation ont été comparées aux mesures de la station de Nangis. La variation temporelle de la quantité de pluie est présentée en Figure 4.14. Les phénomènes de pluie et de lessivage sont à l'origine d'incertitudes importantes lors des simulations, pouvant ici expliquer la sous-estimation de la concentration en  $\text{SO}_2$  et en  $\text{PM}_{10}$ .

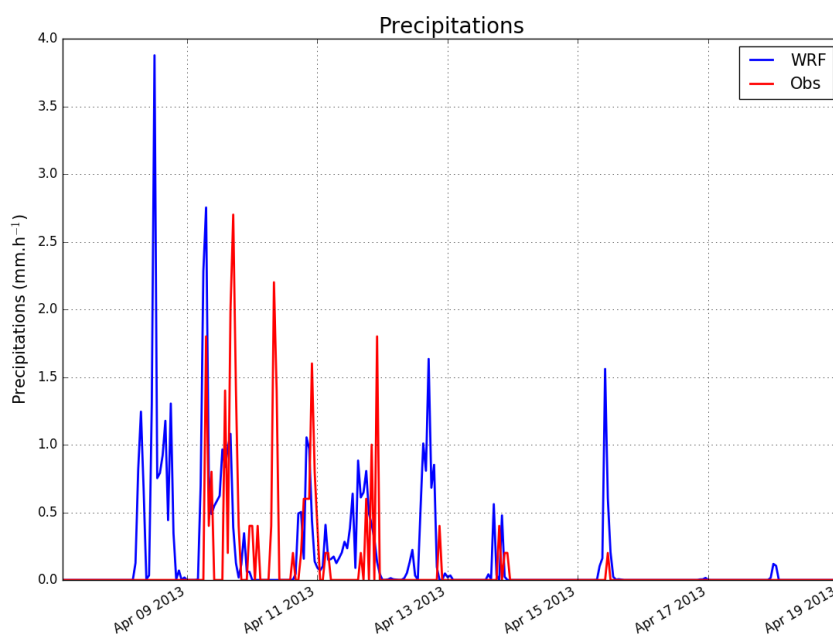


FIGURE 4.14 – Comparaison des précipitations modélisées avec les mesures de la campagne d'avril 2013

Les mesures de précipitations ne sont disponibles que pour la période du 7 au 19 avril. On observe une surestimation de la quantité de pluie moyenne. Le pic de précipitation du 8 avril (3.83 mm d'eau par heure), présent dans le modèle, n'est pas observé. Pour le reste de la période, la pluie modélisée présente une bonne corrélation temporelle avec les observations. Ces erreurs entre précipitations modélisées et observées coïncide avec les chutes de concentration en  $\text{SO}_2$  du 8 avril (Figure 4.13) et impliquent un lessivage plus important dans le modèle, ainsi qu'un taux de conversion du  $\text{SO}_2$  en sulfate plus élevé, pouvant en partie expliquer les biais de concentrations pour la deuxième semaine.

La Figure 4.15 présente les variations temporelles du vent modélisé, en comparaison aux mesures. La direction du vent modélisée présente un biais positif pour toute la période de mesures, conduisant à un transport de bouffées dans une direction davantage marquée vers l'ouest, diminuant la contribution des émissions de la raffinerie à la station de Bagneaux.

La vitesse du vent est sous-estimée de  $2 \text{ m.s}^{-1}$  en moyenne, pouvant conduire à un transport moins important des bouffées et donc à un décalage des zones impactées par les émissions de la raffinerie. Le vent modélisé présente un biais de  $+30^\circ$  et est principalement orienté vers l'est. Ce biais diminue la contribution de la raffinerie aux stations de mesures, en particulier à Bagneaux, située au nord-ouest de la raffinerie. Les vents sont principalement dirigés vers la station de Quiers, qui est donc la station la plus impactée par les panaches de la raffinerie, sur la période considérée.

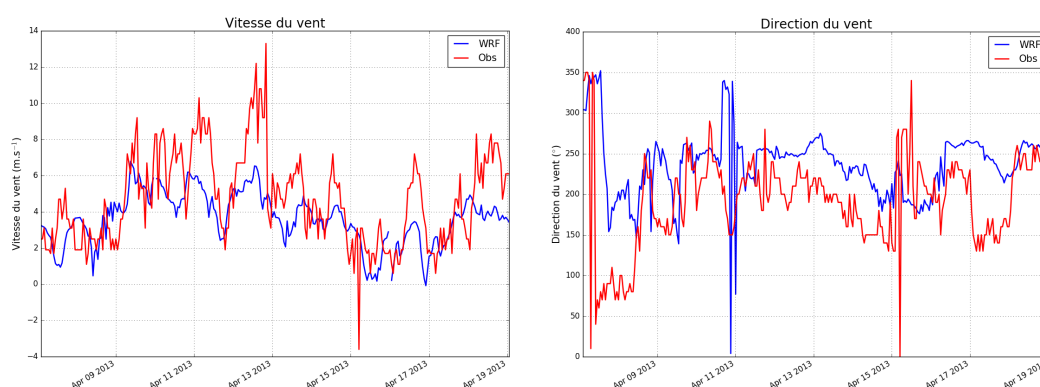


FIGURE 4.15 – Comparaison de la vitesse (figure de gauche) et de la direction (figure de droite) du vent modélisées aux mesures de la station de Nangis

La contribution de la raffinerie à la concentration en  $\text{SO}_2$  mesurée à la station de Tesnieres est négligeable, les vents étant majoritairement dirigés vers le nord et nord-est durant la période de simulation. La sous-estimation du  $\text{SO}_2$  à Tesnieres indique ainsi une sous-estimation de la concentration de fond locale. Aux autres stations de mesures, les amplitudes des pics dues aux émissions de la raffinerie sont bien représentées.

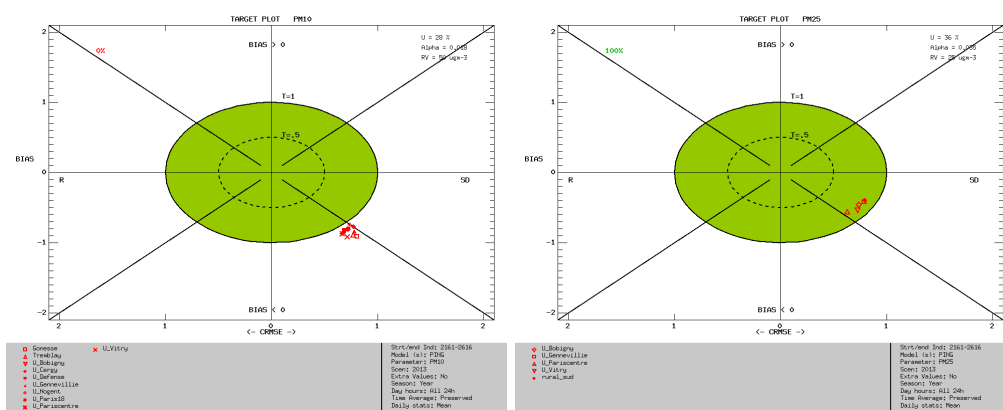
#### 4.2.4 Évaluation de la modélisation des particules

La Figure 4.16 ci-dessous présente les comparaisons des résultats de simulations aux mesures des stations urbaine et rurales d'Airparif, sous forme de « target plots », pour  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2.5}$ . Les performances statistiques sont présentées dans le Tableau 4.4.

Les performances de simulation sont bonnes pour les  $\text{PM}_{2.5}$  selon les critères de deltatool (100% des marqueurs dans le cercle continu). Les concentrations en  $\text{PM}_{2.5}$  et  $\text{PM}_{10}$  apparaissent cependant largement sous-estimée sur le domaine. Cette sous-estimation peut être attribuée à des concentrations faibles en poussières minérales (majoritairement grossières), due à des concentrations faibles en poussières dans les conditions aux limites et à l'absence des émissions par resuspension dans l'inventaire utilisé pour cette simulation. Les critères statistiques proposés par Boylan et Russell (2006) sont respectés pour les  $\text{PM}_{2.5}$  ( $\text{FGE} < 75\%$  et  $\text{MFBE} < \pm 60\%$ ), mais

Tableau 4.4 – Performances statistiques du modèle PinG pour la modélisation des PM, en comparaison aux mesures d’Airparif ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Statistique	PM <sub>10</sub> (10 stations)	PM <sub>2.5</sub> (5 stations)
Observation	28.8	20.3
Simulation	12.2	11.5
RMSE	21.1	16.3
Corrélation journalière	64%	60%
FGE	0.68	0.56
MFBE	-0.68	-0.32
MNGE	48.2	46.0
MNBE	-47.2	-15.0

FIGURE 4.16 – Target plot pour la modélisation des PM<sub>10</sub> (figure de gauche) et des PM<sub>2.5</sub> (figure de droite), en comparaison aux mesures d’Airparif

pas pour les PM<sub>10</sub>.

Les concentrations en particules dans l’air ambiant ont été mesurées aux quatre stations au voisinage de la raffinerie, du 8 au 17 avril, sur 7 périodes,

- période 1 : du 8 avril 13h36 au 9 avril 12h10
- période 2 : du 9 avril 13h17 au 10 avril 9h46
- période 3 : du 10 avril 9h48 au 11 avril 13h14
- période 4 : du 11 avril 13h17 au 12 avril 9h39
- période 5 : du 12 avril 9h43 au 15 avril 14h40
- période 6 : du 15 avril 14h46 au 16 avril 13h31
- période 7 : du 17 avril 13h07 au 19 avril 13h39

Les résultats de mesures sont donnés sous forme de concentrations moyennes en PM<sub>10</sub> par périodes. La Figure 4.17 présente les comparaisons mesures/modèle, à chaque station et pour

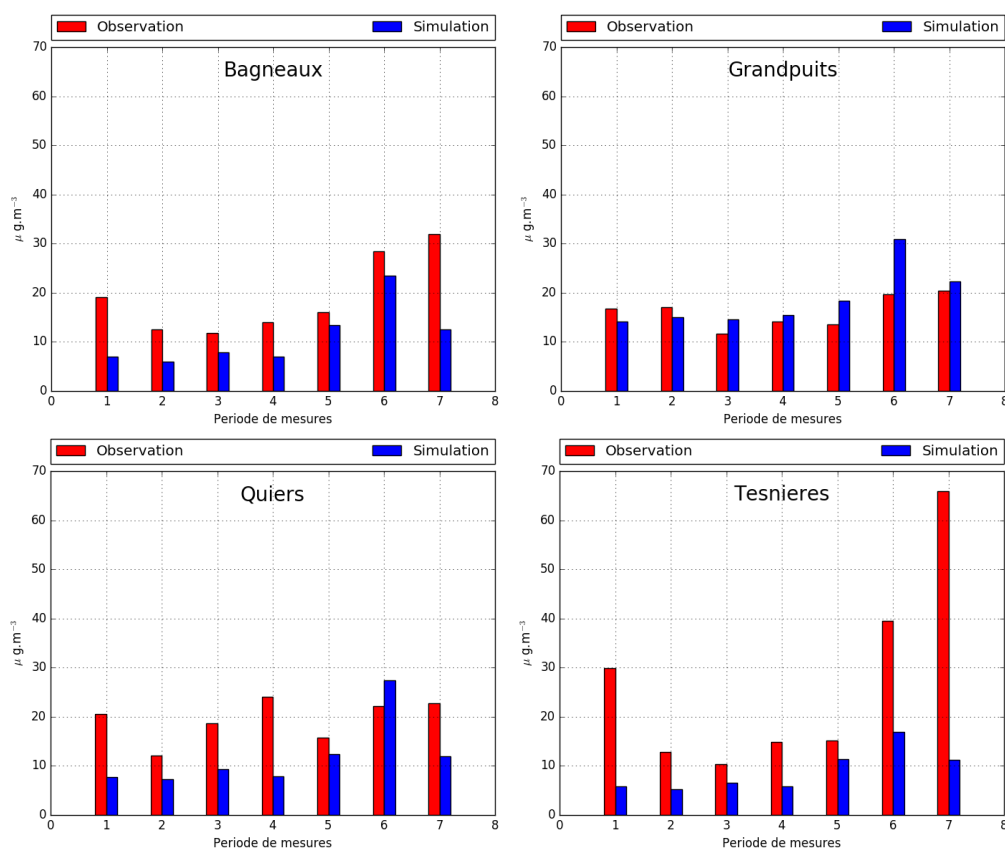


FIGURE 4.17 – Comparaisons des concentrations moyennes en  $PM_{10}$  modélisées aux observations de chaque période de mesures.

toutes les périodes de mesures.

Les concentrations en  $PM_{10}$  modélisées sont inférieures aux mesures aux stations de Bagneaux, Quiers et Tesnieres. Les inventaires d'émissions utilisés ne prennent pas en compte certaines sources de particules (resuspension des PM, sous-estimation des émissions domestiques), pouvant expliquer ce biais négatif. La station de Tesnieres étant très peu impactée par les panaches de la raffinerie, les sous-estimations observées pour les périodes 2 à 5 illustrent la sous-estimation régionale de la concentration en  $PM_{10}$ . Aux stations de Tesnieres et de Quiers, la période de la campagne de mesures est caractérisée par la présence de travaux agricoles et routiers, conduisant au passage de véhicules agricoles à proximité des appareils de mesures. Ainsi à Tesnieres, des pics de  $PM_{10}$  de 30 à 70  $\mu g.m^{-3}$  sont observées, qui ne sont pas attribuables à la raffinerie d'après la direction du vent. Ces pics sont dus à l'influence de ces sources locales, et notamment au trafic de véhicules d'agriculture et aux épandages. L'influence de ces sources est difficilement représentable dans le modèle, du fait de la proximité avec la station (station représentative des activités agricoles). Les concentrations en  $PM_{10}$  sont en revanche surestimées à Grandpuits, en partie dues à un biais dans la direction du vent modélisée, conduisant à une surestimation de la contribution des sources (raffinerie et site GPN) à la concentration en  $PM_{10}$  à Grandpuits.

### 4.2.5 Contribution de la raffinerie à la concentration locale en PM

Malgré les sous-estimations des concentrations en  $\text{SO}_2$  et en  $\text{PM}_{10}$ , imputables aux sous-estimations des émissions régionales, voire locales et aux biais dans les données météorologiques, les résultats de simulation restent acceptables selon les critères proposés dans la littérature pour la modélisation des gaz et des  $\text{PM}_{2.5}$ . Les amplitudes des pics mesurées, attribuables à la raffinerie, sont de plus bien représentées par le modèle. Dans ce contexte, la contribution des émissions de la raffinerie à la concentration locale en PM est évaluée.

#### Formation des espèces dans les panaches

Afin de déterminer la contribution de la raffinerie à la formation de particules secondaires, les évolutions des espèces dans les panaches de la raffinerie sont étudiées. La Figure 4.18 présente les évolutions des espèces dans deux bouffées, une émise de nuit et une de jour, de la cheminée 3 (cheminée ayant les plus fort taux d'émissions de PM).

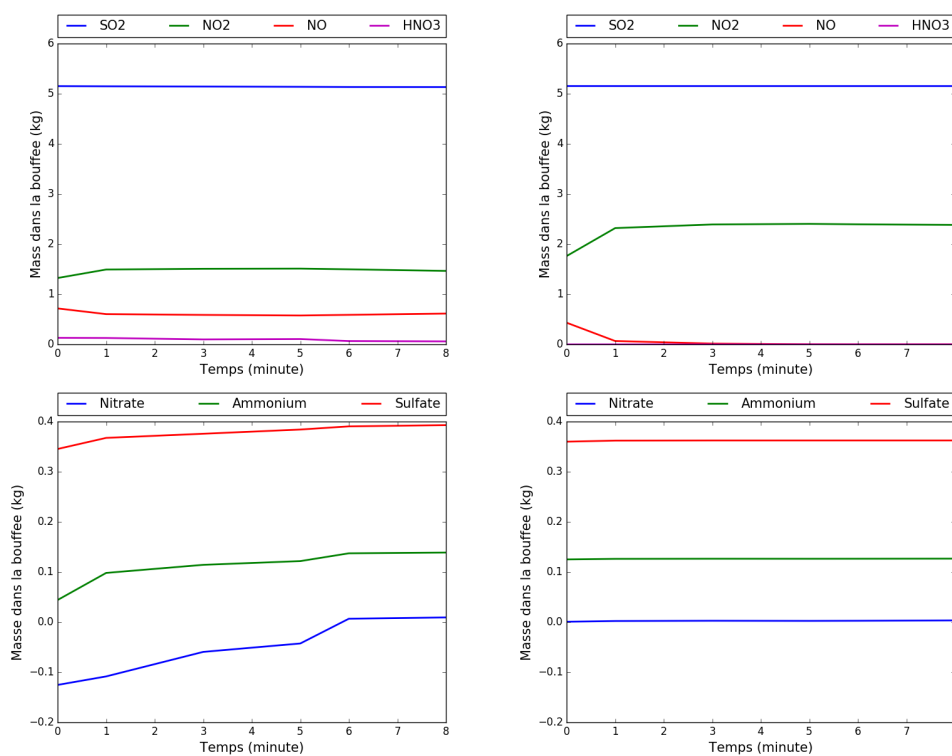


FIGURE 4.18 – Quantités d'espèces transportées dans deux bouffées émises de la cheminée 3, une de jour (figure de gauche), et une de nuit (figure de droite). Quantités en  $\Delta m$  (en kg) par rapport au fond eulérien.

Les concentrations dans les bouffées sont traitées comme des perturbations des concentrations de fond. Les quantités présentées en Figure 4.18 correspondent ainsi à la différence entre la masse d'espèce dans la bouffée, et celle du fond, calculée sur le volume recouvert par la bouffée. Une masse négative implique que la quantité de l'espèce dans la bouffée est inférieure à celle du fond.

Les temps de transport sont inférieurs à ceux modélisés dans la simulation de 2009, du fait de l'utilisation de la paramétrisation de Briggs pour le calcul de la dispersion gaussienne, conduisant à des dispersions plus rapides que la paramétrisation utilisée dans la simulation 2009 (théorie de la similitude). Pour la bouffée émise de jour, l'oxydation des  $\text{NO}_x$  conduit à la formation de  $\text{HNO}_3$ . Le sulfate est majoritairement primaire. On observe la formation de sulfate d'ammonium durant les deux premiers pas de temps, à partir du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  émis (Figure 4.19) et de  $\text{NH}_3$  présent dans le fond. Lorsque la totalité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à réagi, on a formation de nitrate d'ammonium à partir des  $\text{NO}_x$  émis, des  $\text{NO}_x$  présents dans le fond, et de  $\text{NH}_3$  du fond.

De nuit, le  $\text{NO}$  émis est intégralement converti en  $\text{NO}_2$ , du fait de l'absence de rayonnement solaire pour la réaction de photolyse ( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ ). La concentration en oxydants étant plus faible de nuit, on observe aucune formation de  $\text{HNO}_3$  dans la bouffée. De plus, la concentration de fond en  $\text{NH}_3$  étant faible de nuit, on n'observe aucune formation de sulfate d'ammonium ni de nitrate d'ammonium. Dans les deux bouffées, l'oxydation de  $\text{SO}_2$  est très lente et la masse de  $\text{SO}_2$  reste quasiment constante durant toute la durée de vie de la bouffée.

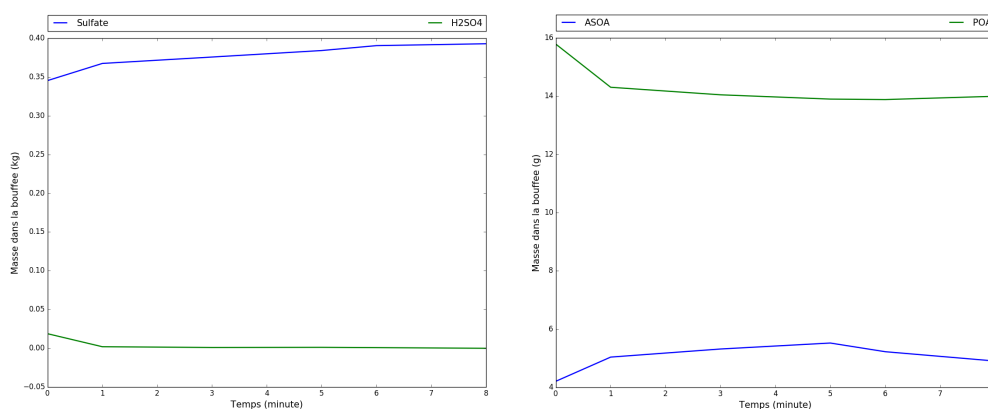


FIGURE 4.19 – Quantités de sulfate et de matière organique transportées dans une bouffée émise de la cheminée 3. Quantités en  $\Delta m$  (en kg pour le sulfate, en g pour la matière organique) par rapport au fond eulérien.

Les quantités d'aérosols organiques primaires (POA) et secondaires (SOA) transportées sont présentées en Figure 4.19. Le module d'aérosols organiques secondaires utilisé traite le vieillissement des POA. Les POA émis sont oxydés et convertis en SOA. En revanche, la quantité de POA émise est faible, conduisant à une formation de SOA limitée. La quantité de SOA se formant dans la bouffée est faible (3 g ici).

De jour, la raffinerie contribue ainsi à la concentration en  $\text{PM}_{10}$  via la formation d'aérosols secondaires, principalement inorganiques (sulfate, ammonium, nitrate), due à l'interaction des émissions de la raffinerie avec les  $\text{NO}_x$  et  $\text{NH}_3$  présents dans le fond. De nuit, la contribution est due aux émissions primaires (sulfate, ammonium, BC, poussières).

## Impacts au voisinage de la raffinerie

La contribution de la raffinerie à la pollution locale en PM est évaluée, en suivant la méthode décrite dans le paragraphe 4.2.3. La Figure 4.20 présente la contribution au sol de la raffinerie

à la concentration en  $PM_{2.5}$ , moyennée sur toute la période de simulation. La composition des PM sur la zone où la contribution moyenne est supérieure à  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  est également présentée en Figure 4.20.

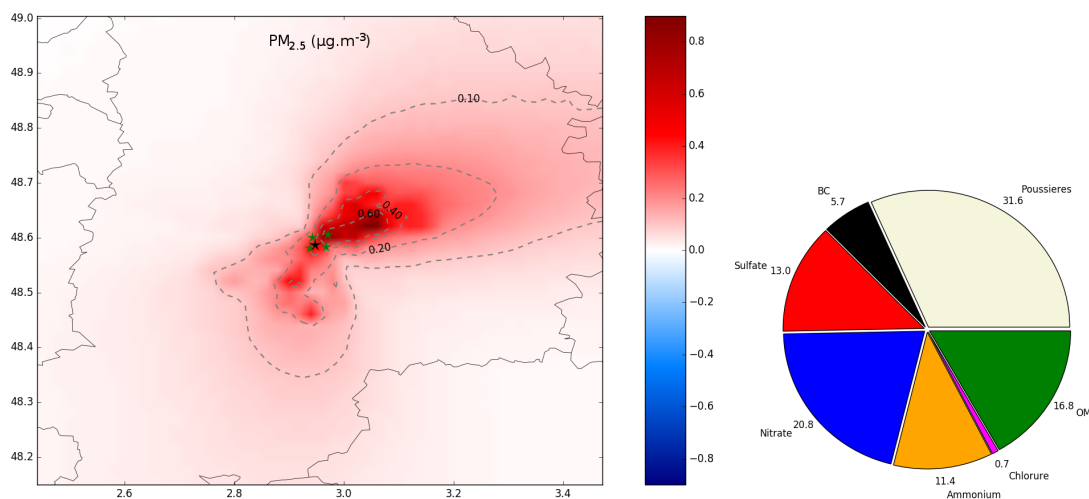


FIGURE 4.20 – Contribution moyenne de la raffinerie à la concentration en  $PM_{2.5}$ , et composition des  $PM_{2.5}$  sur la zone où la contribution est supérieure à  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Le marqueur noir correspond à l'emplacement de la raffinerie, et les marqueurs verts à ceux des stations de mesures.

La contribution moyenne de la raffinerie à la concentration en  $PM_{2.5}$  est faible, de  $0,1$  à  $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Comme détaillé précédemment, cette contribution est principalement due aux particules primaires et secondaires inorganiques. En revanche, une fraction importante de OM est également observable. La raffinerie contribue à la concentration en OM du fait d'une augmentation de la formation de SOA biogéniques hydrophiles. La contribution de la raffinerie à la concentration en SOA biogéniques hydrophiles, en phases gazeuse et particulaire, est présentée en Figure 4.21. Dans les zones où la contribution de la raffinerie à la concentration en PM est élevée, la concentration des SOA biogéniques en phase gazeuse diminue (contribution négative), et augmente en phase particulaire. Cet effet est causé par la contribution positive de la raffinerie à la concentration en particules inorganiques. Dans le module de SOA  $\text{H}_2\text{O}$ , la concentration en phase aqueuse est calculée à partir de la concentration en particules inorganiques. Une augmentation de cette concentration induit ainsi une augmentation de la concentration en phase aqueuse, favorisant le partage des SOA biogéniques hydrophiles présents en phase gazeuse vers la phase particulaire. Comme montré en Figure 4.19, la contribution de la raffinerie à la fraction anthropique des SOA est pratiquement négligeable, du fait de faibles émissions de POA et de la formation limitée de SOA anthropiques dans les panaches.



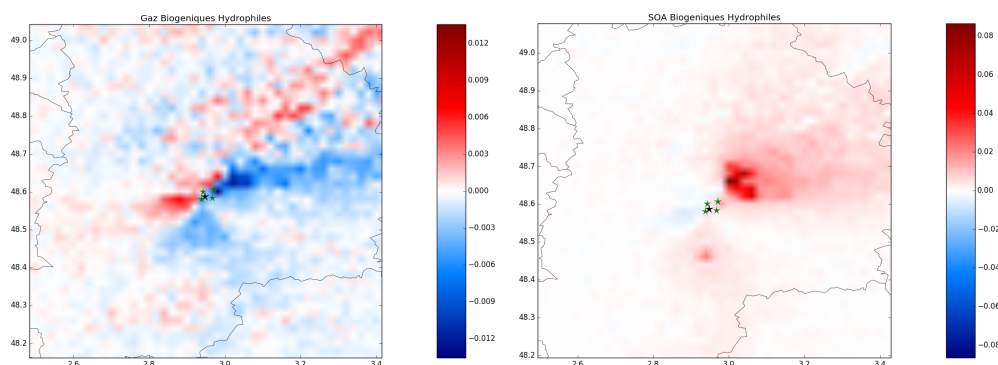


FIGURE 4.21 – Contribution moyenne de la raffinerie à la concentration en SOA biogéniques hydrophiles en phase gazeuse (figure de gauche), et particulaire (figure de droite), en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Le marqueur noir correspond à l'emplacement de la raffinerie, et les marqueurs verts à ceux des stations de mesures.

#### 4.2.6 Composition chimique de la contribution de la raffinerie

Lors de chaque période de prélèvement, une partie des filtres prélevés ont fait l'objet d'analyses chimiques, visant à caractériser les fractions de sulfate, nitrate, ammonium, BC et OC. Ces analyses sont comparées aux résultats de simulations, à chaque site de mesures, et présentées en Figure 4.22. La contribution de la raffinerie est évaluée par la différence (Sim-PinG - Sim-0). Une simulation supplémentaire, avec la raffinerie traitée en représentation PinG, mais sans émissions au site GPN (émissions du site GPN mises à zéro), est réalisée. La différence entre cette simulation et Sim-0 permet d'évaluer la contribution de la raffinerie sans interaction avec le site GPN.

Les quantités de sulfate et nitrate sont bien représentées à Grandpuits et à Tesnières, en dépit de l'importante sous-estimation des  $\text{PM}_{10}$  à Tesnières. À Bagneaux, la concentration en sulfate est sous-estimée, à cause du biais dans la direction du vent en direction du nord est, diminuant la contribution des sites industriels à la station de Bagneaux. À la station de Quiers, la fraction de sulfate est surestimée, également à cause du biais dans la direction du vent, augmentant la contribution des sites dans la direction de Quiers, comme montré en Figure 4.23. La surestimation de la contribution des sites conduit à une plus forte formation de sulfate d'ammonium et une plus faible formation de nitrate d'ammonium, car le  $\text{NH}_3$  présent dans le fond réagit préférentiellement avec le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  présent dans les panaches. La concentration en nitrate est ainsi sous-estimée à Quiers. La concentration en ammonium est surestimée à toutes les stations. Cette surestimation est partiellement causée par le biais dans la direction du vent, augmentant la contribution des sources d'émissions situées à l'ouest des sites de mesures (émissions urbaines et agriculture, trafic routier important à l'ouest des sites).

Les concentrations en BC et OC sont sous-estimées, à cause d'une sous-estimation des émissions anthropiques de BC et OC. les ratios BC/OC sont en revanche bien représentés à Bagneaux, Grandpuits et Quiers. À Tesnières, la concentration en BC est plus importante que celle d'OC et est largement sous-estimée par le modèle. Ces fortes concentrations en BC traduisent probablement l'impact de la circulation des véhicules agricoles, sources importantes de BC, non représentés dans l'inventaire (période de travaux exceptionnels), ou localisés très proche de la

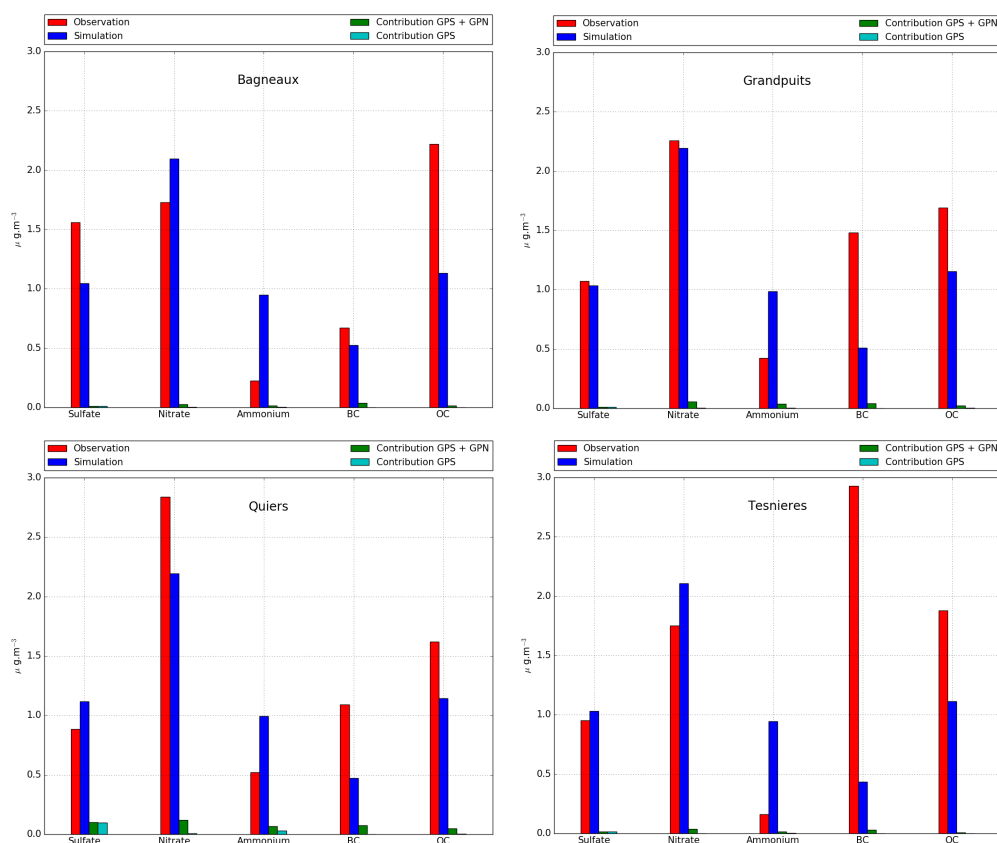


FIGURE 4.22 – Évaluation de la contribution de la raffinerie à la concentration en sulfate, nitrate, ammonium, BC et OM, en interaction avec le site GPN. La contribution de l'interaction des deux sites industriels est indiquée en vert, et la contribution de la raffinerie seule en bleu clair.

station de mesures (Tesnieres).

Les contributions de la raffinerie de Grandpuits et de l'interaction entre les émissions de la raffinerie et celles du site de production d'engrais GPN, sont présentées en Figure 4.22. Les contributions sont principalement notables à la station de Quiers, du fait de l'orientation des vents modélisés majoritairement en direction nord-est. Les deux sites contribuent ainsi à la concentration en sulfate, nitrate, ammonium, BC et OC. Les contributions aux concentrations de fond modélisées sont principalement dues aux émissions primaires de sulfate et d'ammonium, à la formation de sulfate d'ammonium, et à la formation de SOA dues aux interactions avec les sources locales. La formation de nitrate d'ammonium est en revanche faible.

Dans le cadre de la campagne de mesures 2013, des modélisations des panaches de la raffinerie ont été réalisées par Total, avec le modèle ADMS 4.2. Les contributions modélisées de la raffinerie, par le modèle PinG, sont comparées aux contributions modélisées par ADMS 4.2. dans le Tableau 4.5. Les contributions obtenues avec Polyphemus sont largement supérieures à celle obtenues par ADMS. Ces contributions plus importantes sont imputables au fait que les résultats de Polyphemus incluent les particules secondaires formées durant le transport et non présentes

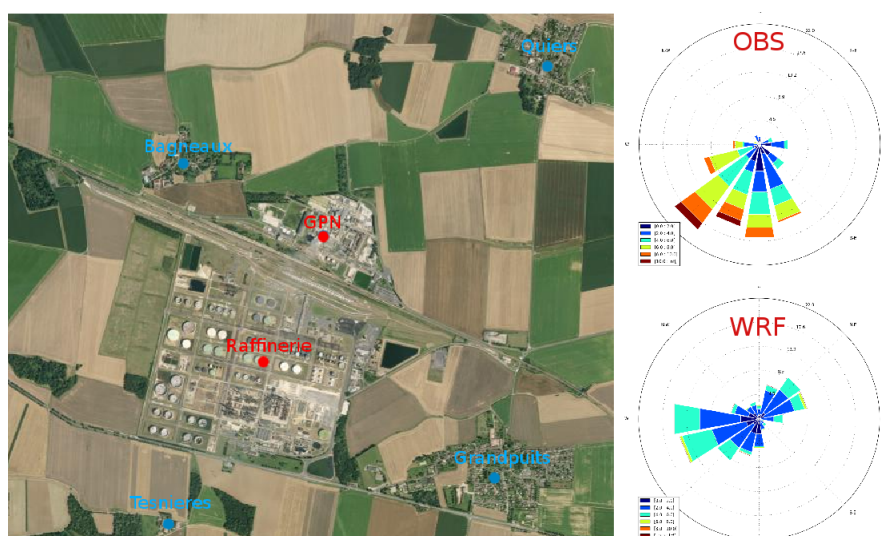


FIGURE 4.23 – Comparaison des directions du vent modélisées et mesurées pour le mois d’avril 2013.

dans ADMS. La contribution modélisée de la raffinerie seule est légèrement supérieure à celle modélisée par ADMS. Ces résultats sont en accord avec le fait que la raffinerie seule contribue principalement via ses émissions primaires, avec une faible formation de PM secondaires. La contribution est plus importante lorsque l’interaction des deux sources est considérée, du fait des formations plus importantes de sulfate d’ammonium et de nitrate d’ammonium. Ces résultats mettent en évidence l’importance de considérer les PM secondaires formées par l’interaction des panaches avec les sources locales, conduisant à des contributions à la concentration en  $PM_{10}$  dominées par les PM secondaires.

Tableau 4.5 – Évaluation de la contribution de la raffinerie à la concentration locale en  $PM_{10}$ , comparaison aux contributions modélisées par ADMS 4.2. La simulation GPS + GPN donne les contributions dues à l’interaction de la raffinerie (GPS) avec le site GPN, et la simulation GPS donne les contributions de la raffinerie seule. Les contributions sont données en concentrations massiques ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et en pourcentage de la concentration en  $PM_{10}$  modélisée.

Simulation	Grandpuits	Bagneaux	Quiers	Tesnières
ADMS	0.032 (0.2%)	0. (0%)	0.01 (0.5%)	0.004 (0.1%)
GPS + GPN	0.81 (3.5%)	0.58 (2.9%)	0.85 (5.5%)	0.45 (2.2%)
GPS	0.12 (0.5%)	0.056 (0.3%)	0.18 (0.98%)	0.022 (0.1%)

#### 4.2.7 Conclusions

Le modèle Plume-In-Grid permet de traiter en sous-maille les émissions des grandes sources ponctuelles, de suivre l’évolution des concentrations tout au long du transport d’un panache, et d’évaluer la contribution d’un site à la pollution locale.

Au niveau de la raffinerie Total, après comparaison avec la campagne de mesures d’avril

2013, le modèle reproduit bien la concentration en  $\text{SO}_2$  mesurée la première semaine, puis la sous-estime grandement pour la deuxième semaine. Cette erreur apparaît lors d'une période de pluie modélisée mais non présente dans les observations. Les comparaisons de la simulation du modèle météorologique WRF aux mesures des stations avoisinantes montrent également une erreur dans la direction du vent, impliquant un transport des bouffées dans une direction trop marquée vers l'est, pour la période du 7 au 17 avril. Ces biais dans les données météorologiques conduisent à une augmentation du lessivage et de la conversion du  $\text{SO}_2$  en sulfate, ainsi qu'un décalage des zones impactées par les bouffées de la raffinerie, pouvant expliquer la trop faible concentration en  $\text{SO}_2$  modélisée. Pour les particules, le modèle présente un biais négatif important pour la modélisation des  $\text{PM}_{2.5}$  et  $\text{PM}_{10}$ . Cet écart peut être imputé à l'inventaire d'émissions, ne prenant pas en compte certains types d'émissions. Au niveau de la spéciation, le modèle présente de bonnes performances pour reproduire les fractions inorganiques des PM, mais sous-estime les fractions carbonées, due aux sous-estimations dans l'inventaire d'émissions.

La contribution de la raffinerie à la concentration locale en  $\text{PM}_{10}$  a été évaluée aux quatre sites d'observation de la campagne de mesures du LQA. En comparaison aux résultats obtenus du modèle ADMS, les contributions aux  $\text{PM}_{10}$  modélisées par Polyphemus sont plus importantes, du fait notamment de la prise en compte de la formation des PM secondaires dans Polyphemus. Les résultats mettent en évidence la forte sensibilité de la formation des PM secondaires aux interactions des panaches avec les autres sources locales. La contribution de la raffinerie au site le plus impacté est de 0.5% lorsque uniquement les PM primaires sont considérés, et atteint 5.5% lorsque la formation des PM secondaires est traitée, du fait de la formation importante de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium, formés à partir des émissions de la raffinerie et des polluants émis par les autres sources locales, et de l'augmentation du partage en phase particulaire des SOA hydrophile causé par l'augmentation de la concentration en PM inorganiques.

**Application du modèle  
Plume-in-Grid dans le cadre du  
projet TEMMAS**

## Chapitre 5

# Campagnes de mesures TEMMAS

Ce chapitre présente l'application du modèle Polyphemus Plume-in-Grid dans le cadre du projet TEMMAS : Télédétection, Mesures in-situ et Modélisation des polluants Atmosphériques industriels. Ce projet s'articule autour de deux campagnes de mesures, réalisées sur le site de la raffinerie Total de la Mède. Dans ce contexte, diverses techniques de caractérisation des polluants atmosphériques sont mises en oeuvre, à la fois sur le site et à son voisinage, dans le but d'améliorer la compréhension des processus physico-chimiques de formation des aérosols et leurs représentations dans le modèle PinG.

Les résultats de modélisations PinG de la raffinerie de la Mède sont présentés dans ce chapitre et comparés aux mesures réalisées lors des deux campagnes du projet TEMMAS. La première partie introduit les objectifs du projet, et les techniques de mesure mises en oeuvre. Les résultats des simulations sont ensuite évalués à l'échelle régionale par comparaison aux mesures des stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air de l'AASQA AirPACA. Les performances du modèle pour la représentation des PM, à la fois en masse, composition chimique et nombre, sont ensuite évaluées plus localement sur la base des deux campagnes de mesures TEMMAS.

### 5.1 Présentation du projet TEMMAS

Le projet TEMMAS a été coordonné par l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques (ONERA) et a donné lieu à la collaboration de L'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), du réseau de surveillance de la qualité de l'air d'AirPACA, du groupe Total, du Laboratoire de Chimie Environnement (LCE) de l'université d'Aix Marseille, du Laboratoire d'Aérodynamique (LA) de l'Université Paul Sabatier (Toulouse) et du Cerea. Le projet a permis la mise en oeuvre de mesures haute à fréquences des principaux polluants atmosphériques ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , COV, PM), réalisées à proximité et sur le site de la raffinerie de la Mède, en association avec un couplage de deux techniques de télédétection :

- Imagerie hyperspectrale aéroportée du domaine visible à l'infrarouge : caractérisation des aérosols sur une zone étendue, avec une résolution spatiale de l'ordre du mètre
- Lidar multi-longueur d'ondes : caractérisation des aérosols industriels (concentration, type et granulométrie), résolue en distance (Vesolvskii et al., 2002).

Ce couplage permet de déterminer, grâce aux images aéroportées, un profil spatial des aérosols en plus des informations sur les profils verticaux mesurés par Lidar. Les informations obtenues permettront ainsi d'améliorer la représentation de ces profils dans la modélisation, afin d'évaluer la contribution des différents émissaires à la pollution atmosphérique.

### 5.1.1 Campagnes de mesures

Les deux campagnes de mesures ont été réalisées sur la raffinerie Total de la Mède, localisée au sud de l'étang de Berre. La première campagne couvre les deux premières semaines du mois de septembre 2015, et la deuxième les deux premières semaines du mois de février 2016. Les mesures sont réalisées à la fois sur site, aux émissaires (cheminées) et au voisinage de la raffinerie. Les instruments de mesure déployés sont succinctement décrits dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Instruments de mesures déployés dans le cadre du projet TEMMAS.

Nom de l'instrument	Nombre
Filtre sur sonde de prélèvement isocinétique chauffée (LQA/Total)	1 instrument, 1 à 3 cheminées
PARTISOL (LQA/Total)	86 filtres
Digitel (LQA/Total)	2
Ballon Sonde (LA/UPS)	1
CIMEL (ONERA)	1
Lidar vent (ONERA)	1
Lidar aérosols UV 355 nm (2 voies de polarisation, ONERA)	1
Spectromètre (ONERA)	1
Analyseurs automatiques (SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , AirPACA)	3
Jauge radiométrique BAM 1020 (AirPACA)	3
Collecteur Digitel DA 80 (AirPACA)	3
Camion laboratoire Massalya : AMS + SMPS + PTRMS (LCE)	1
Caméra hyperspectrale 0.4-2.5 $\mu\text{m}$ : (porteur SAFIRE : Piper Aztec) Altitude de vol comprise entre 1500m/2000m (ONERA)	1

Les mesures Lidar vent sont assimilées dans la modélisation météorologique. Le Lidar UV n'ayant pas fonctionné pendant les campagnes, les profils verticaux des aérosols n'ont pas pu être réalisés. Les mesures aéroportées sont actuellement en cours de traitement et ne sont donc pas détaillées ici. Les localisations des sites de mesures sont présentées en Figure 5.1.

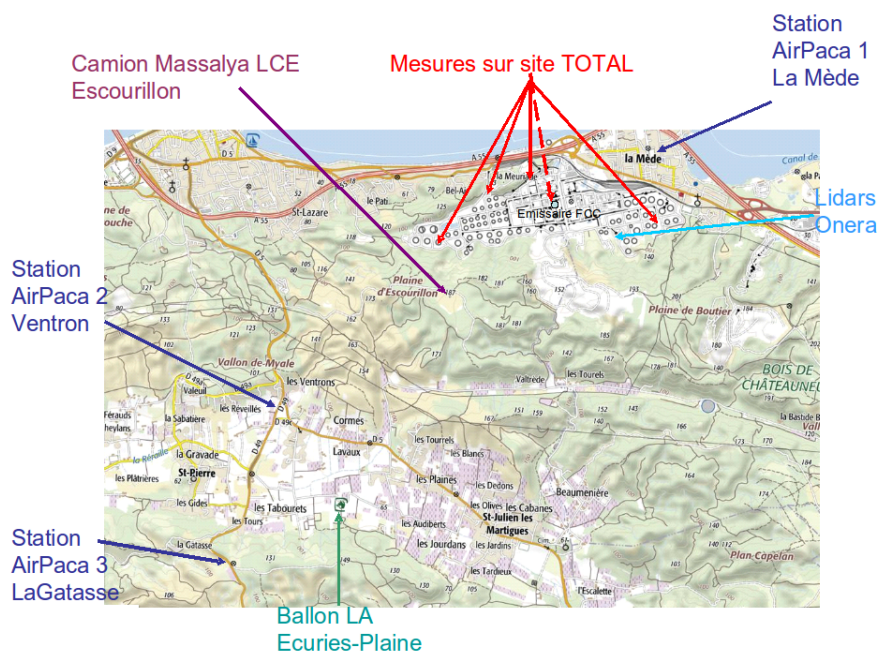


FIGURE 5.1 – Localisations des sites de mesures du projet TEMMAS.

## Mesures aux émissaires

Les mesures réalisées aux émissaires ont pour objectifs de déterminer les paramètres d'éjections (débit des fumées, température), ainsi que la composition chimique des aérosols émis. Les mesures ont été réalisées sur deux émissaires, les chaudières 11 et 12 (cf. Figure 5.3).

Les mesures des flux de poussières ont été réalisées à l'aide d'une sonde de prélèvement isocinétique chauffée. Un échantillon gazeux est prélevé sur une portion droite de l'émissaire, et les poussières sont captées sur filtre. Les flux de poussières sont déterminés par pesée des filtres avant et après prélèvement, et les volumes de gaz prélevés sont déterminés par un compteur gaz de type sec. Les données issues de ces mesures sont utilisées pour paramétrer les émissions de la raffinerie lors de la modélisation PinG.

## Mesures au voisinage de la raffinerie

Les analyses au voisinage de la raffinerie ont été réalisées par AirPACA et le LCE, et incluent les mesures suivantes :

- Concentrations des polluants gazeux :  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  (par différence), caractérisation des COV
- Concentration massique de  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2.5}$
- Concentration en nombre de particules
- Composition chimique des PM : sulfate, nitrate, ammonium, matière organique, black carbon (carbone suie)



Les mesures de concentrations en COV, en particules (massique et nombre) et de composition des PM sont réalisées en continu sur la plate-forme Massalya, à l'aide des instruments suivants :

- Un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) et un OPC (Optical Particle Counter) pour mesurer la distribution granulométrique de l'aérosol entre 0,015 et 34  $\mu\text{m}$  de diamètre.
- Un AMS (Aerosol Mass Spectrometer) associé à un MAAP (Multiple Angle Absorption Photometer) pour la composition chimique des PM : matière organique, sulfate, nitrate, ammonium, chlorure et black carbon.
- Un PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometry) pour la caractérisation qualitative et quantitative des COV.
- Une station météorologique pour prendre en compte localement les directions et vitesses des vents lors du traitement des données.

Les quantités mesurées et les fréquences de mesures de chaque appareil sont détaillées dans le Tableau 5.2

Tableau 5.2 – Description des instruments de mesures de la plate-forme Massalya.

Appareils	Mesure	Fréquence
<b>PTR-MS</b>	COV	1 minute
<b>AMS</b>	Principales fractions chimiques des PM : sulfate, nitrate, ammonium, OM, chlorure jusqu'à 450 nm	2 minutes
<b>SMPS</b>	Nombre de particules. $\text{cm}^{-3}$ en fonction de la granulométrie (15 à 685 nm)	5 minutes
<b>OPC</b>	Nombre de particules. $\text{cm}^{-3}$ en fonction de la granulométrie (0.265 à 34 $\mu\text{m}$ )	1 minutes
<b>MAAP</b>	Concentration en black carbon (carbone suie)	1 minute
<b>Station météo</b>	Direction et vitesse du vent, température et humidité relative	5 minutes

Les instruments de mesures déployés par AirPACA sont répartis sur les sites de La Gatasse, La Mède, Les Ventrons et le site STNA (site du camion Massalya). Les instruments et quantités mesurées sont présentés dans le Tableau 5.3. Ces mesures sont utilisées dans les pour l'évaluation du modèle PinG. Les mesures de  $\text{PM}_{2,5}$ , réalisées sur filtres, sont encore en cours de traitement et ne sont donc pas exploitées ici.

Tableau 5.3 – Instruments de mesures déployés par AirPACA

Lieux	Appareils	Polluants / fréquence
La Gatasse	METEK	Direction/vitesse du vent, quart horaire
	API 100 E	SO <sub>2</sub> , quart horaire
La Mède	API 200E	NO <sub>x</sub> /NO <sub>2</sub> /NO, quart horaire
	BAM 1020	PM <sub>10</sub> , quart horaire
	AF 21 M	SO <sub>2</sub> , quart horaire
	DA80	PM <sub>2,5</sub> , moyenne jour
Les Ventrons	API 200E	NO <sub>x</sub> /NO <sub>2</sub> /NO, quart horaire
	Partisol	PM <sub>10</sub> , moyenne jour
	AF 22 M	SO <sub>2</sub> , quart horaire
Site STNA	DA80	PM <sub>2,5</sub> , moyenne jour
	AC 31 M	NO <sub>x</sub> /NO <sub>2</sub> /NO, quart horaire
	Partisol	PM <sub>10</sub> , moyenne jour
	API 100E	SO <sub>2</sub> , quart horaire
	DA80	PM <sub>2,5</sub> , moyenne jour

### 5.1.2 Description des simulations

Les simulations sont conduites sur 4 domaines imbriqués horizontalement, allant de l'Europe (0,27°), à la France (0,09°), au sud de la France (0,03°), et à un domaine final couvrant la région des Bouches-du-Rhône à une résolution de 0,01°, correspondant approximativement à une résolution horizontale de 1 km<sup>2</sup>. Les domaines utilisés sont décrits en Figure 5.2. Le domaine des Bouches-du-Rhône est centré sur la raffinerie Total de la Mède, traitée en représentation Plume-in-Grid.

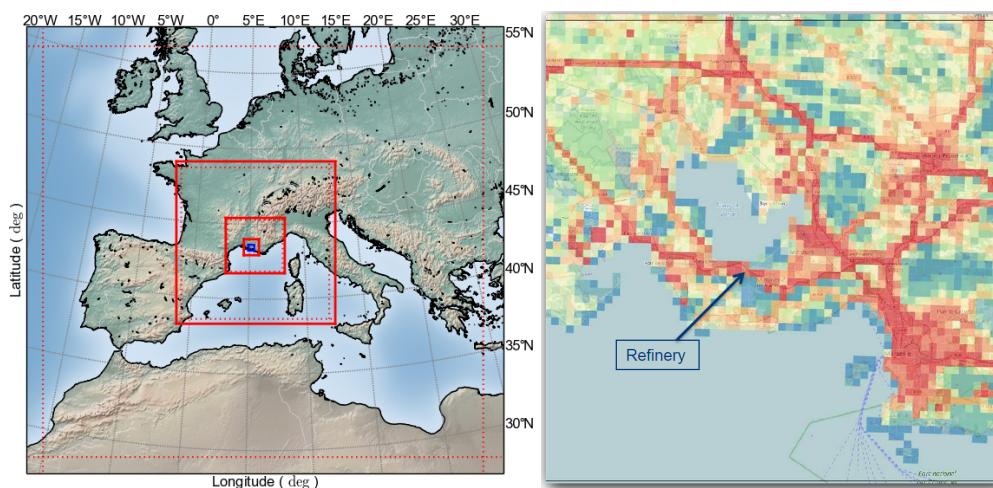


FIGURE 5.2 – Domaines utilisés pour les simulations. Les cadres pointillés correspondent aux domaines de simulation Polyphemus, et les cadres continus aux domaines utilisés pour les modélisations WRF (figure de gauche). La figure de droite présente le plus petit domaine, et la distribution spatiale des émissions anthropiques.

## Émissions

Les émissions du domaine des Bouches-du-Rhône sont issues de l'inventaire d'AirPACA de 2013 (Figure 5.2), résolu à  $1 \text{ km}^2$ . Les émissions sont données sous forme de totaux annuels de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , COVM,  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2.5}$ , répartis par secteur d'activités. Les émissions horaires sont calculées à partir de profils temporels fournis par AirPACA. Au-delà du domaine des Bouches-du-Rhône, les émissions sont issues de l'inventaire EMEP 2014, résolues à  $0.5^\circ$ . Les émissions biogéniques sont issues du modèle MEGAN v2.04 (Guenther et al., 2006) et les émissions de sels marins sont calculées d'après Jaeglé et al. (2011). Les PM émis sont distribués sur 20 classes de tailles, de 10 nm à  $10 \mu\text{m}$ .

Les émissions de la raffinerie sont calculées à partir des mesures réalisées par le LQA et données sous forme de flux journaliers de  $\text{SO}_2$ , de  $\text{NO}_x$  et de poussières. Afin de prendre en compte les émissions de  $\text{SO}_3$ , 5% du  $\text{SO}_2$  émis est traité en tant que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , représentant la rapide hydrolyse de  $\text{SO}_3$  dans l'atmosphère. Les fractions  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2.5}$  des poussières sont déduites à partir des mesures réalisées à la raffinerie de Grandpuits en avril 2013 :

- $\text{PM}_{10}$  représentent 63% des flux totaux de poussières
- $\text{PM}_{2.5}$  représentent 65% des  $\text{PM}_{10}$ .

Les compositions chimiques des PM émis sont issues des profils d'AirPACA pour le secteur d'activité correspondant à la raffinerie. Les flux calculés sont utilisés en tant qu'émissions dans le modèle PinG, pour chacune des sources décrites en Figure 5.3.

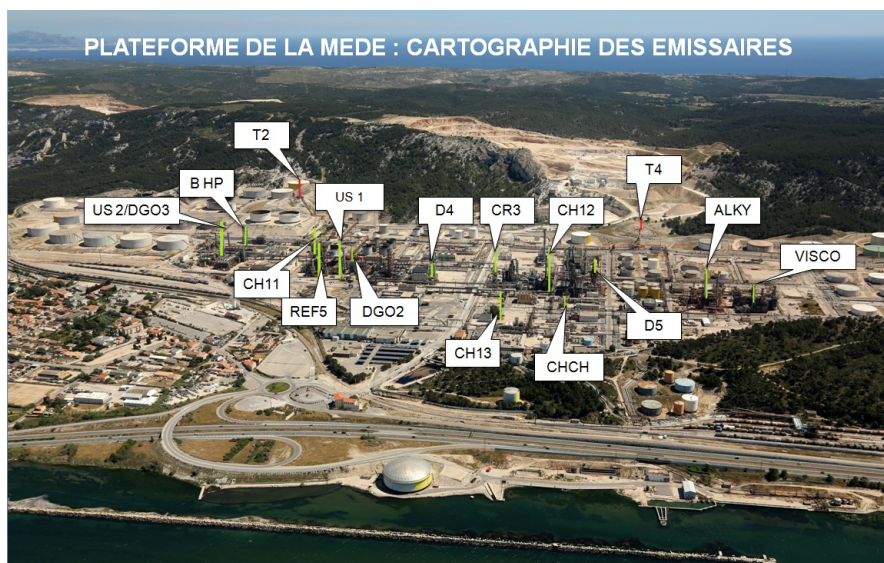


FIGURE 5.3 – Localisations des sources d'émissions de la raffinerie de la Mède.

## Météorologie

Les données météorologiques sont issues d'une modélisation effectuée avec le modèle WRF v3.3. Les données météorologiques de la campagne hiver ont été fournies par AirPACA. Les

simulations WRF pour la campagne de septembre 2015 ont été réalisées au Cerea, avec assimilation des données d’observations météorologiques disponibles. Pour le domaine 3, couvrant le sud de la France, les modélisations WRF bénéficient de l’assimilation des mesures des stations météorologiques incluses dans le domaine. La même méthodologie est appliquée pour le domaine 4, en utilisant en plus les mesures de Lidar vent, réalisées sur site. Les mesures utilisées pour l’assimilation de données dans les modélisations WRF de la campagne d’été sont présentées en Figure 5.4.

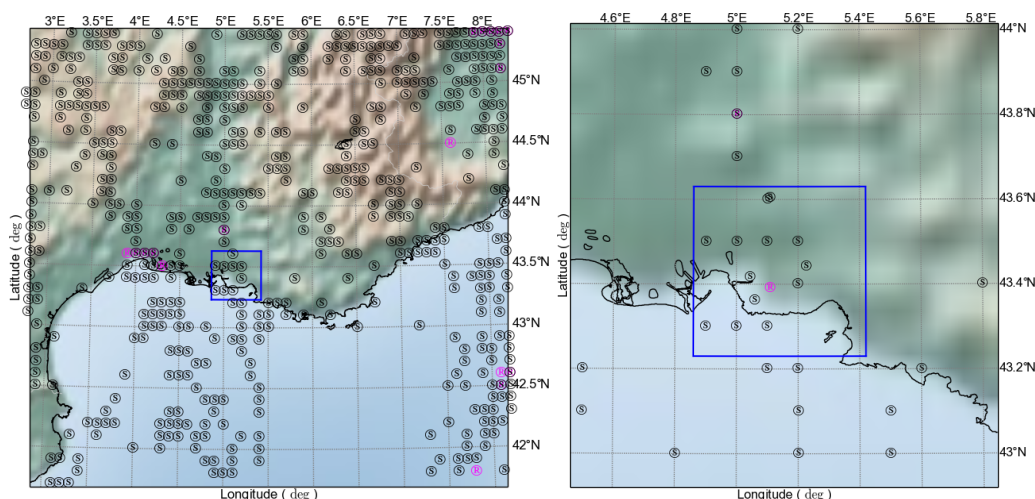


FIGURE 5.4 – Emplacements des stations de mesures utilisées pour l’assimilation de données dans les simulations WRF. Les stations « S » correspondent aux mesures de surfaces, et les stations « R » aux radiosondages. Le domaine de gauche correspond au domaine couvrant le sud de la France et le domaine de droite à celui couvrant les Bouches-du-Rhône. Le cadre bleu délimite le plus petit domaine de simulation.

Le Tableau 5.4 présente les comparaisons des données météorologiques simulées par WRF avec les mesures de la station de La Gatasse et du Lidar vent, pour la campagne d’été.

Tableau 5.4 – Évaluation des vitesses (VV) et directions (DV) du vent à 10 m modélisées avec WRF pour la campagne été.

Mesures	Observation	Simulation	Corrélation	RMSE
DV-Lidar (75m)	153,7°	143,8°	43%	72,2°
VV-Lidar (75m)	4,26 m.s <sup>-1</sup>	4,12 m.s <sup>-1</sup>	62%	2,14 m.s <sup>-1</sup>
DV-MGTS	207,8°	216,2°	79%	76,9°
VV-MGTS	2,89 m.s <sup>-1</sup>	3,79 m.s <sup>-1</sup>	57%	1,85m.s <sup>-1</sup>

Les directions du vent modélisées sont en bonnes corrélations avec les mesures. La direction du vent modélisée présente un biais de -9,9° à la raffinerie et de +8,4° à la station de La Gatasse. La vitesse du vent est légèrement surestimée à La Gatasse et est bien représentée au niveau de

la raffinerie en comparaison aux mesures Lidar. La station de La Gatasse est représentative des conditions météorologiques du domaine, et sera donc utilisée dans la suite de ce chapitre pour évaluer les données météorologiques.

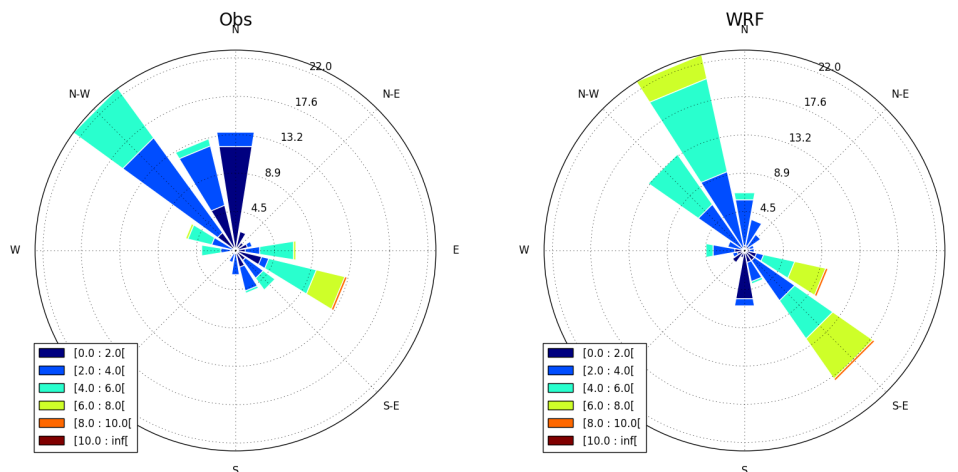


FIGURE 5.5 – Roses des vents mesurée et modélisée à la station de La Gatasse, campagne été.

## 5.2 Évaluation par comparaison aux mesures d’AirPACA

### 5.2.1 Échelle des Bouches-du-Rhône

Cette section présente les modélisations de la raffinerie de la Mède réalisées dans le cadre des deux campagnes du projet TEMMAS, couvrant la période d’été du 1 au 15 septembre 2015, et d’hiver du 1 au 20 février 2016. Les résultats des simulations sont évalués en comparaison aux mesures des stations d’Airpaca. La Figure 5.6 présente les localisations des stations de mesures. Les performances sont évaluées pour deux simulations par campagne :

- Simulation PinG : raffinerie traitée en représentation Plume-in-Grid
- Simulation Euler : raffinerie traitée en représentation eulérienne (émissions diluées dans les mailles du modèle eulérien)

Les performances des simulations sont présentées en Tableau 5.5. Les indicateurs statistiques utilisés sont identiques à ceux utilisés dans le Chapitre I.

Pour les deux campagnes de mesures, les simulations PinG et eulérienne présentent des performances statistiques similaires pour  $O_3$  et  $NO_2$ . Durant la campagne été, le modèle sous-estime la concentration en  $O_3$  et  $NO_2$ , mais obtient des valeurs de corrélations élevées, associées à une RMSE faible pour  $O_3$ . La RMSE est élevée pour  $NO_2$ , traduisant une moins bonne représentation des amplitudes des variations de concentration en  $NO_2$ . Les comparaisons des cycles journaliers d’ $O_3$  et de  $NO_2$  modélisés avec les cycles observés aux stations d’AirPACA sont présentées en Figure 5.7. Le pic de  $NO_2$  observé à 9h, et imputable au trafic routier, n’est pas représenté par le modèle. La concentration moyenne en  $NO_2$  est bien représentée avant 5h et après 15h. Pour  $O_3$ , le cycle journalier est bien représenté par le modèle, ce qui est attendu étant donné



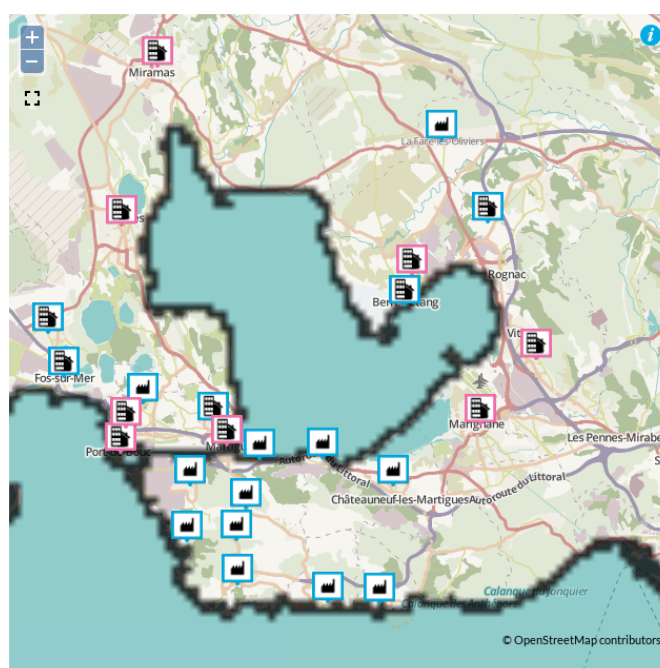


FIGURE 5.6 – Localisations des stations de mesures Airpaca.

Tableau 5.5 – Comparaison des résultats des modélisations PinG et eulérienne aux mesures du réseau Airpaca, pour les campagnes été et hiver.

Campagne été	O <sub>3</sub> (h, 6 stations)		NO <sub>2</sub> (h, 7 stations)		SO <sub>2</sub> (j, 5 stations)	
	PinG	Euler	PinG	Euler	PinG	Euler
Observation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	75,7		15,6		3,5	
Simulation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	66,7	66,7	10,8	10,8	5,7	6,1
RMSE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	18,8	18,8	11,5	11,5	4,4	4,5
Corrélation	0,71	0,71	0,63	0,62	0,49	0,43
Campagne hiver	PinG	Euler	PinG	Euler	PinG	Euler
Observation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	46,9		23,5		4,5	
Simulation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	60,3	60,5	14,8	14,4	6,7	6,1
RMSE	23,5	23,7	17,1	17,4	6,1	6,2
Corrélation	0,53	0,53	0,49	0,47	0,57	0,56

la forte dépendance de la production d’O<sub>3</sub> au rayonnement solaire. La concentration moyenne est cependant sous-estimée, en particulier à 15h, lors du minimum de concentration de NO<sub>2</sub>. La sous-estimation de la concentration en NO<sub>2</sub> est ainsi en partie attribuable à une sous-estimation des émissions du trafic routier.

Dans le cas du SO<sub>2</sub>, le modèle PinG présente de meilleures performances que le modèle

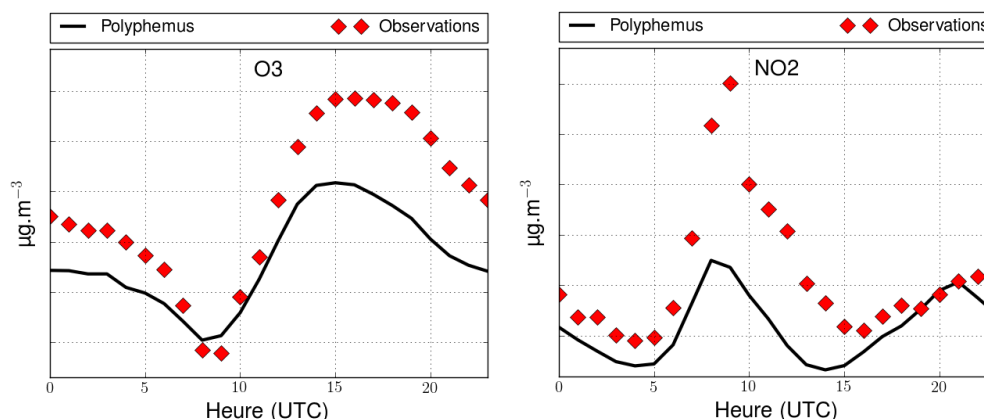


FIGURE 5.7 – Comparaisons des cycles journaliers modélisés de  $\text{NO}_2$  (droite) et  $\text{O}_3$  (gauche) aux cycles observés aux stations d’AirPACA ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

Euler, pour les deux campagnes de mesures. La différence est notable pour  $\text{SO}_2$  car la raffinerie traitée en PinG est un des principaux émissaires de  $\text{SO}_2$  du domaine (les émissions de  $\text{SO}_2$  de la raffinerie représente 14% des émissions totales de  $\text{SO}_2$  sur le domaine). Le traitement de la raffinerie en PinG permet ainsi une meilleure représentation de la concentration en  $\text{SO}_2$  à l’échelle du département.

### 5.2.2 Voisinage de la raffinerie

Les résultats des simulations sont évalués par comparaison aux mesures des stations d’AirPACA de la Mède et du site STNA, localisées au voisinage de la raffinerie de la Mède. Les mesures réalisées à chaque station ont été décrites dans le Tableau 5.3.

Les résultats des simulations PinG et eulérienne pour les deux campagnes sont comparés aux mesures des stations de la Mède et STNA. La contribution de la raffinerie est calculée par la méthode suivante :

- Réalisation d’une simulation sans émissions à la raffinerie (Sim-0)
- Contribution calculée par la différence (Sim-PinG - Sim-0)

Pour les deux campagnes, les mesures de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_2$  horaires sont disponibles aux stations de la Mède et STNA. Pour les  $\text{PM}_{10}$ , les mesures journalières sont disponibles à la station de la Mède. Les mesures d’AirPACA de  $\text{PM}_{2.5}$  au voisinage de la raffinerie ne sont pas disponibles.

### Campagne d’été

Les concentrations en  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_2$  modélisées à la stations de la Mède sont présentées en Figure 5.8. La station de la Mède est localisée au nord-est de la raffinerie, et est impactée par les panaches lors des périodes de vent de sud et de sud-ouest. Les deux simulations donnent des résultats similaires pour la modélisation du  $\text{NO}_2$ . La raffinerie contribue peu à la concentration en  $\text{NO}_2$  à la station de la Mède, principalement impactée par le trafic de l’autoroute située au nord, à l’est et à l’ouest de la station. Les pics de  $\text{NO}_2$  observés du 8 au 12 septembre sont sous-estimés par les deux modèles. La rose des vents modélisée sur la période de pic, le 10 septembre de 6

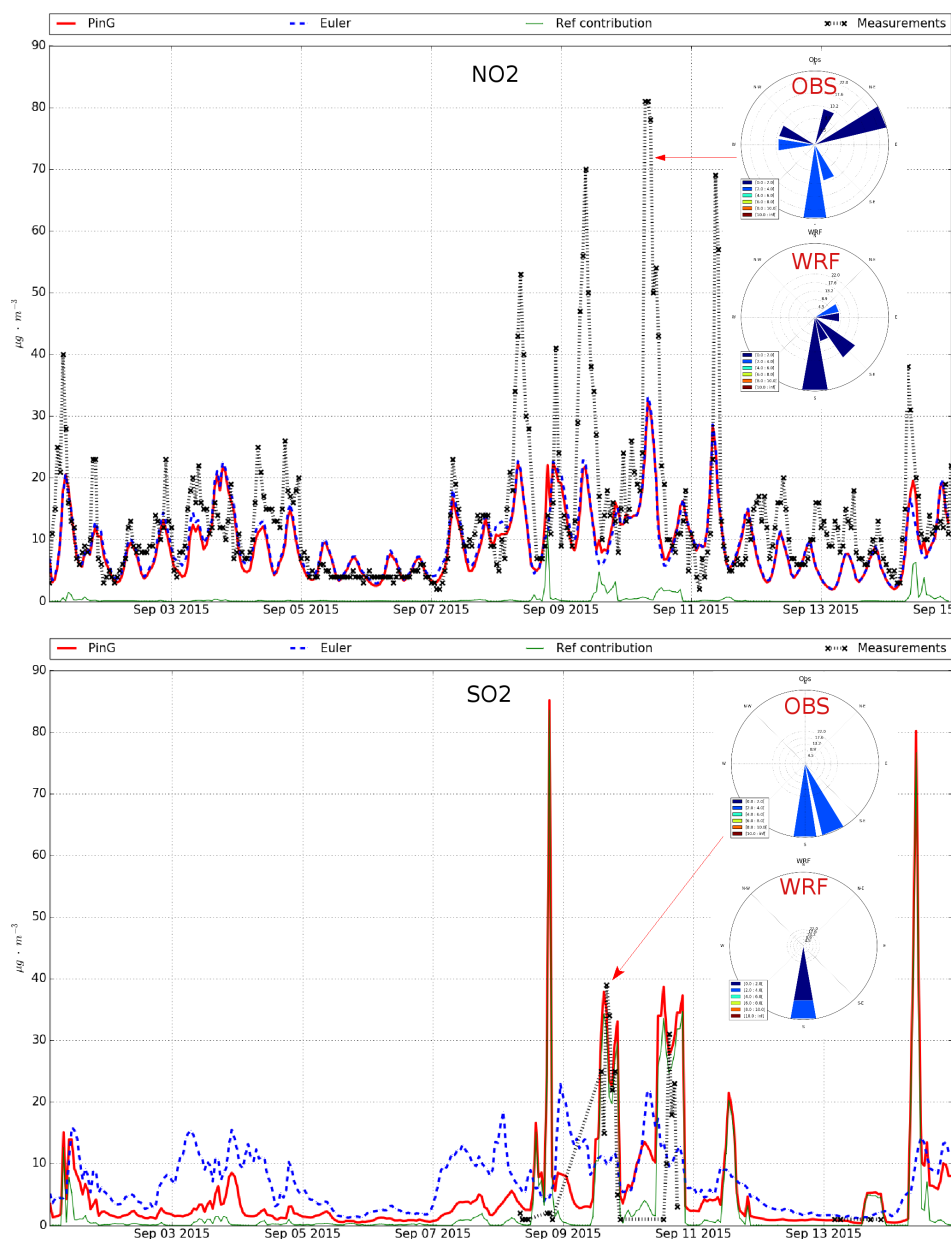


FIGURE 5.8 – Comparaisons des concentrations de NO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub> modélisées par les simulations PinG et eulérienne, aux mesures de la station de la Mède ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Les courbes rouges correspondent aux résultats de la simulation PinG, les courbes bleues à ceux de la simulation eulérienne, et les courbes vertes aux contributions de la raffinerie. Les mesures sont indiquées par les courbes noires.

heures à 14 heures, montre que la contribution du trafic autoroutier est sous-estimée, du fait de la non représentation des vents de nord et de nord-est observés. La sous-estimation des pics de NO<sub>2</sub> est ainsi en partie imputable à une sous-estimation de la contribution du trafic autoroutier.



De plus, la station de mesure étant localisée proche de l’autoroute, la modélisation eulérienne des émissions routière diluées dans des mailles de  $1 \text{ km}^2$  n’est pas adaptée pour reproduire les pics observés à cette station (Briant et Seigneur, 2013).

Dans le cas du  $\text{SO}_2$ , les pics de concentrations observés sont bien représentés dans la simulation PinG, et sous-estimés dans la simulation eulérienne. Les pics de concentrations sont observés à la station de la Mède lors de périodes de vent de sud et sont imputables aux émissions de la raffinerie. La contribution modélisée correspond aux pics de  $\text{SO}_2$  mesurés, en accord avec le fait que la raffinerie est la principale source de  $\text{SO}_2$  à proximité de la station de mesures. Les résultats pour la modélisation du  $\text{SO}_2$  mettent en avant l’intérêt de la modélisation PinG des sites industriels, permettant une bonne représentation des pics de concentrations attribuables à la raffinerie, pics sous-estimés dans l’approche eulérienne, du fait de la dilution trop importante des panaches.

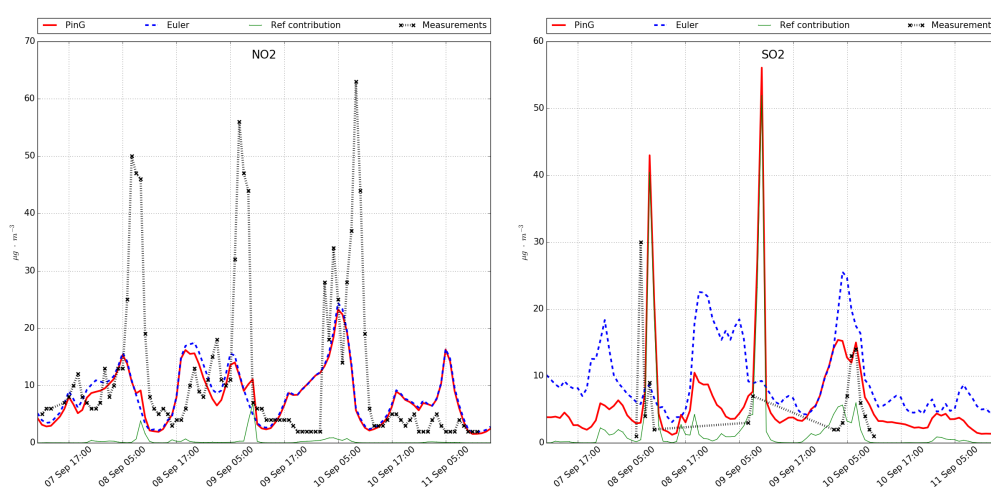


FIGURE 5.9 – Comparaisons des concentrations de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{SO}_2$  modélisées par les simulations PinG et eulérienne, aux mesures de la station STNA ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Les concentrations en  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_2$  modélisées sont comparées aux mesures de la station STNA, localisée au sud-ouest de la raffinerie, en Figure 5.9. Comme dans le cas de la station de la Mède, les simulations PinG et eulérienne présentent des résultats similaires pour la modélisation de  $\text{NO}_2$ . Les niveaux moyens de  $\text{NO}_2$  sont bien représentés par les modèles et les pics observés les 8, 9 et 10 septembre sont sous-estimés. Ces pics sont en partie attribuables aux émissions de la raffinerie (périodes de vents de nord-est), et également aux émissions du trafic routier (autoroute située au nord-est du site STNA). Les sous-estimations de la concentration en  $\text{NO}_2$  sont ainsi liées aux incertitudes sur les émissions de  $\text{NO}_x$  du trafic et de la raffinerie. Les pics de  $\text{SO}_2$  sont en revanche bien représentés par le modèle PinG.

Le modèle eulérien ne reproduit pas le pic du 8 septembre et surestime la concentration moyenne en  $\text{SO}_2$ . Cette surestimation est due à la dilution trop importante des panaches, augmentant les surfaces des zones impactées par les panaches de la raffinerie. Cet effet est illustré en Figure 5.10, qui montre les contributions de la raffinerie à la concentration en  $\text{SO}_2$ , moyennées sur toute la période de simulation. La contribution de la raffinerie, moyennée sur toute la période de la campagne d’été, atteint  $+13,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  sur les zones les plus impactées. La contribution

modélisée par le modèle eulérien est plus faible sur les zones les plus impactées ( $+5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), mais plus étendue que la contribution modélisée par le modèle PinG, du fait de la dilution des émissions. Le site STNA qui est rarement impacté par les panaches de la raffinerie dans la simulation PinG, en accord avec la direction du vent mesurée durant la campagne d’été (Figure 5.5), présente ainsi une concentration moyenne plus importante sur la période de simulation dans la modélisation eulérienne.

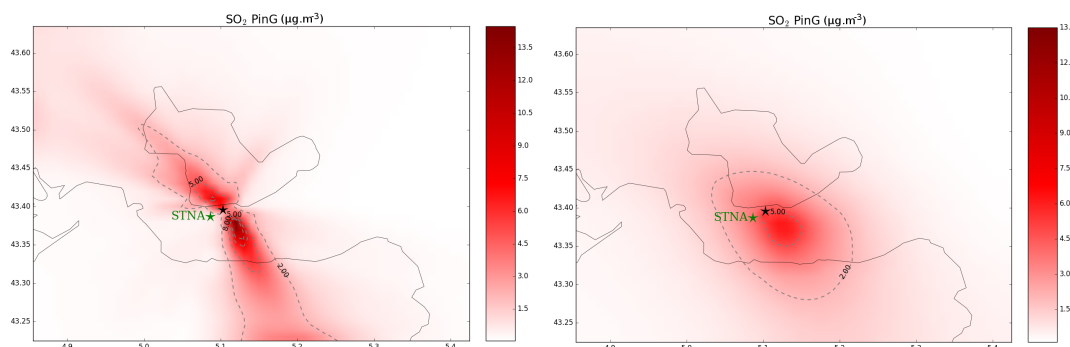


FIGURE 5.10 – Contribution de la raffinerie à la concentration de  $\text{SO}_2$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), modélisée par le modèle PinG (figure de gauche), et le modèle eulérien (figure de droite). Le marqueur noir indique l’emplacement de la raffinerie de la Mède, et le marqueur vert l’emplacement du site de mesures STNA.

Les concentrations en  $\text{PM}_{10}$  modélisées sont également comparées aux mesures de la station de la Mède et présentées en Figure 5.11. Comme dans le cas du  $\text{NO}_2$ , les deux modèles donnent des résultats similaires, du fait de la faible contribution de la raffinerie dans cette direction, et du nombre important de sources de  $\text{PM}_{10}$  à proximité. La concentration en  $\text{PM}_{10}$  est sous-estimée, et les pics de concentration observés ne sont pas reproduit par les modèles. Durant la période de pics de  $\text{PM}_{10}$ , les directions du vent observées sont principalement de nord-ouest, et sont bien reproduites par WRF. En considérant ces directions, les pics de  $\text{PM}_{10}$  sont principalement dues à la contribution du trafic autoroutier. La sous-estimation des  $\text{PM}_{10}$  peut ainsi en partie être imputée aux incertitudes sur les émissions du trafic, la non prise en compte de la resuspension des poussières par le trafic, source importante de  $\text{PM}_{10}$  à proximité de routes, et la résolution spatiale du domaine, non adapté à la modélisation des pics de concentration à proximité du trafic. Le Tableau 5.6 présente les performances statistiques des deux simulations pour la modélisation des  $\text{PM}_{10}$ , à la station de la Mède, en fréquence horaire. Les deux simulations présentent des performances statistiques pratiquement identiques. Les corrélations temporelles obtenues sont faibles (0,24), et les modèles présentent des biais négatif de  $-2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les critères de performances statistiques proposés par Boylan et Russell (2006) sont atteints ( $|\text{MFBE}| < 60\%$  et  $\text{FGE} < 75\%$ ) et les objectifs de performances sont presque atteints ( $|\text{MFBE}| < 30\%$  et  $\text{FGE} < 50\%$ ).

Tableau 5.6 – Comparaison des concentrations de  $\text{PM}_{10}$  des simulations PinG et eulérienne aux mesures de la station de la Mède (Observation, simulations et RMSE en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Sim	Observation	Simulation	RMSE	Corrélation	MFBE	FGE
PinG	13,6	11,6	9,8	0,24	-0,21	0,52
Euler		11,6	9,9	0,24	-0,24	0,55

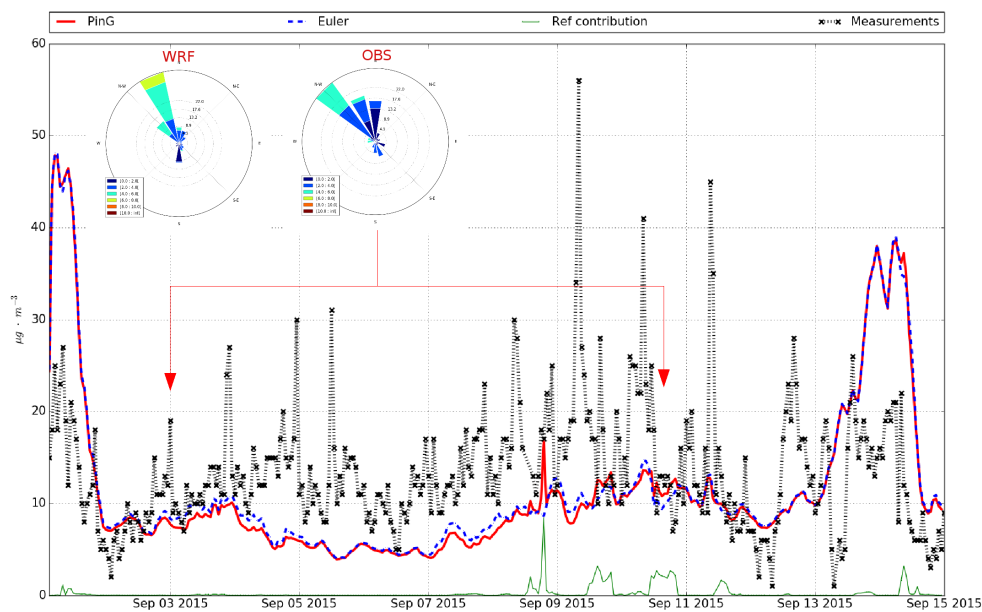


FIGURE 5.11 – Comparaisons des concentrations de  $PM_{10}$  modélisées par les simulations PinG et eulérienne, aux mesures de la station de la Mède ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

### Campagne d'hiver

Les concentration de  $NO_2$  et de  $SO_2$  modélisées à la station de la Mède sont présentées en Figure 5.12.

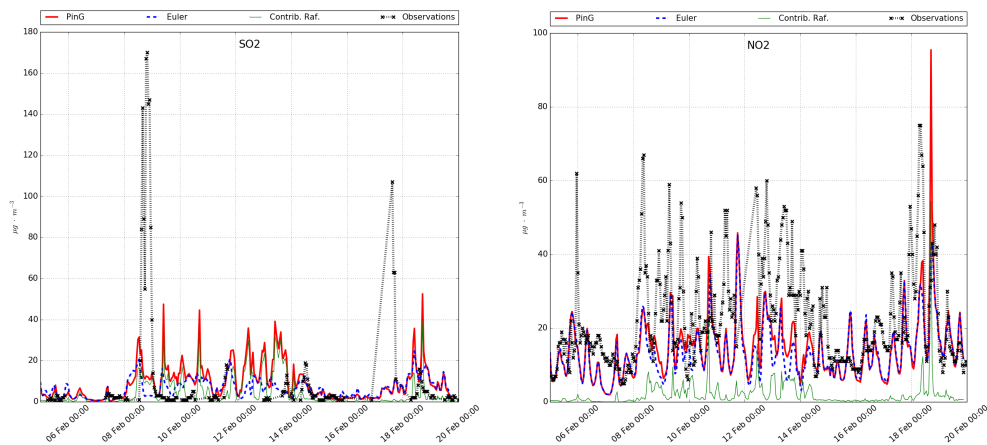


FIGURE 5.12 – Comparaisons des concentrations de  $SO_2$  (figure de gauche) et de  $NO_2$  (figure de droite) modélisées par les simulations PinG et eulérienne, aux mesures de la station de la Mède ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Les concentrations moyennes de  $SO_2$  et de  $NO_2$  sont bien représentées par les modèles, les

pics ne sont en revanche pas modélisés. En particulier, le pic mesuré de  $\text{SO}_2$  de  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  n’est pas représenté. Durant la période du 8 au 14 février, La contribution modélisée de la raffinerie à la concentration de  $\text{SO}_2$  atteint au maximum  $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , et  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour  $\text{NO}_2$ . La contribution maximale est observée le 19 février, avec des pics de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_2$  à  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  comparables aux pics mesurés.

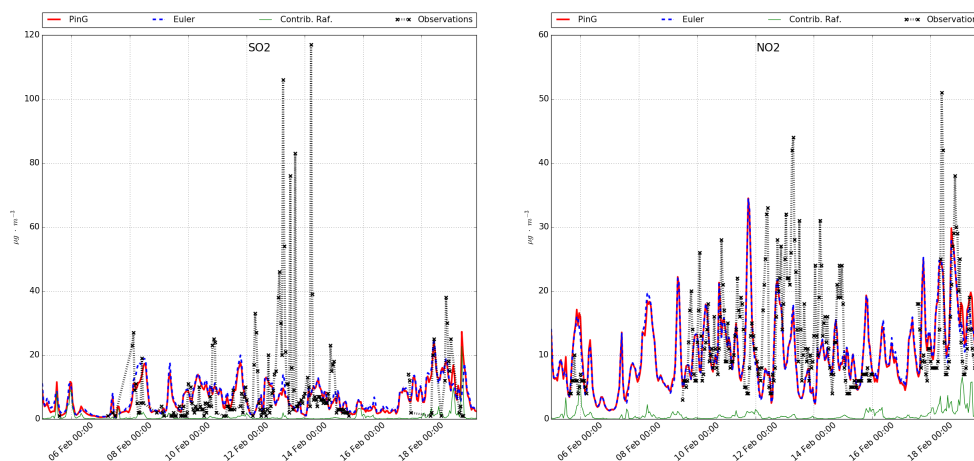


FIGURE 5.13 – Comparaisons des concentrations de  $\text{SO}_2$  (figure de gauche) et  $\text{NO}_2$  (figure de droite) modélisées par les simulations PinG et Euler, aux mesures de la station STNA ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

La Figure 5.13 présente les concentrations de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{SO}_2$  modélisées à la station STNA. En comparaison aux mesures, les deux modèles présentent de bonnes performances pour la modélisation des niveaux de fond de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{NO}_2$ . Les pics de  $\text{SO}_2$  observés du 12 au 14 février ne sont pas représentés, du fait de l’absence de conditions de vent favorables (nord-est) dans la simulation WRF. Les pics observés de  $\text{NO}_2$  sont sous-estimés de l’ordre de 10 à  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , ce qui correspond aux amplitudes des pics de  $\text{NO}_2$  modélisés à la station de la Mède, localisée à une distance équivalente. La concentration en  $\text{NO}_2$  pourrait potentiellement être mieux représentée au site STNA en améliorant la modélisation des champs météorologiques.

Les concentrations de  $\text{PM}_{10}$  modélisées sont comparées aux mesures de la station de la Mède en Figure 5.14. Le pic de concentration du 2 février est bien représenté par les deux modèles et la contribution de la raffinerie à ce pic est de  $8,66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (21% de la concentration de pic). La concentration moyenne de  $\text{PM}_{10}$  est largement sous-estimée. Étant donnée les conditions de vent de sud-ouest et de nord-ouest, les fortes concentrations de  $\text{PM}_{10}$  peuvent être attribuées aux émissions du trafic autoroutier, de la raffinerie et de la carrière des Bouttiers localisée au sud-ouest de la station de la Mède. Durant ces périodes, la contribution de la raffinerie est de 20 à 25%, comparable à celle modélisée durant le premier pic de  $\text{PM}_{10}$ .

Les résultats des simulations ont été évalués à l’échelle du département des Bouches-du-Rhône. Les deux modèles présentent des performances acceptables pour la modélisation des gaz et des PM, malgré des sous-estimations imputées aux incertitudes liées aux émissions du trafic routier, et aux directions du vent modélisées dans le cas de la campagne d’hiver. Le modèle PinG présente de bonnes performances pour reproduire la contribution de la raffinerie à son voisinage.

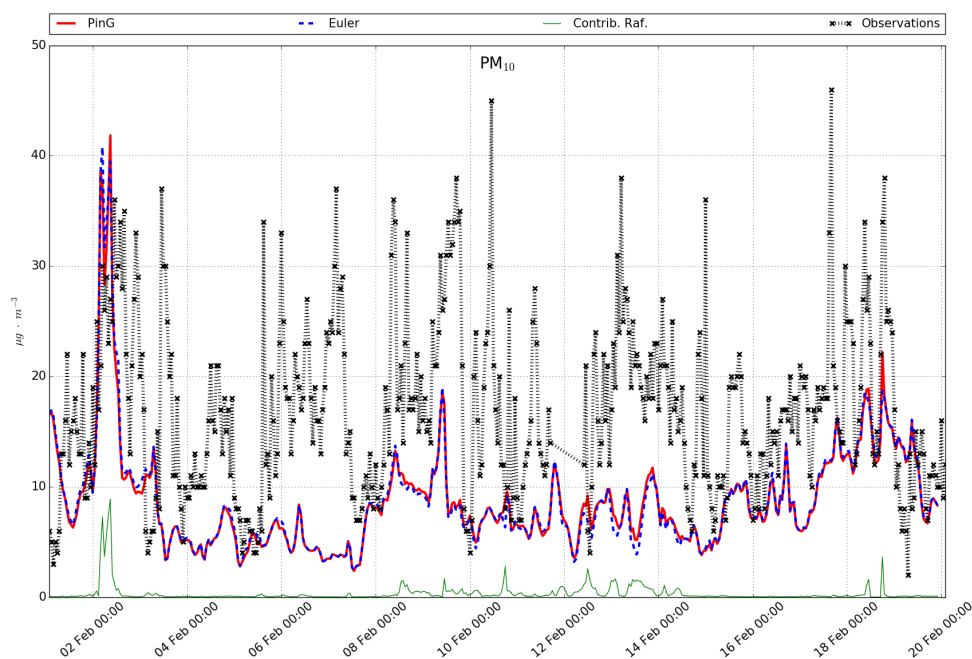


FIGURE 5.14 – Comparaisons des concentrations de  $\text{PM}_{10}$  modélisées par les simulations PinG et eulérienne, aux mesures de la station STNA ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

La partie suivante présente les résultats des modèles PinG et eulérien pour la modélisation des  $\text{PM}_1$ , en comparaison aux mesures réalisées par le LCE sur la plate-forme Massalya.

### 5.3 Évaluation par comparaison aux mesures de la plate-forme Massalya

Les résultats des simulations PinG et eulérienne sont comparés aux mesures de la plate-forme Massalya. La localisation de la plate-forme Massalya est présentée en Figure 5.15. Le site de mesures est impacté par les panaches de la raffinerie lors des périodes de vent de nord-est. Durant ces périodes, le site est également impacté par les émissions de l'autoroute A55. Les instruments de mesures de la plate-forme Massalya ont été décrits dans le Tableau 5.2.

Cette section présente en premier lieu l'évaluation des  $\text{PM}_1$  modélisés par les modèles PinG et eulérien. La seconde partie présente les études de composition chimique des  $\text{PM}_1$  et de la contribution des panaches de la raffinerie de la Mède à chaque fraction chimique des  $\text{PM}_1$ .

Le modèle PinG a été amélioré pour intégrer la représentation en nombre des PM, en parallèle de la représentation massique. Les variations du nombre de particules lors des processus de coagulation et nucléation sont résolues en parallèle, et en cohérence, de la résolution de la concentration massique. La résolution du nombre de particules par le modèle est décrit par Devilliers (2012) et Devilliers et al. (2013). Les performances des modèles PinG et eulérien pour la représentation du nombre  $\text{PM}_1$  sont évaluées en dernière partie, en comparaison aux mesures du SMPS et de l'OPC.



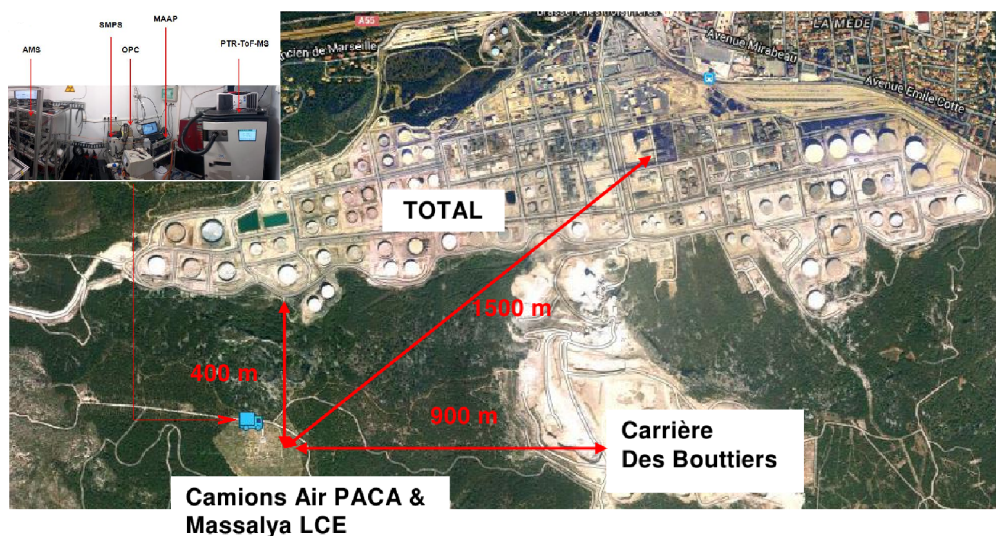


FIGURE 5.15 – Localisation de la plate-forme Massalya.

### 5.3.1 Concentrations des $PM_{10}$

#### Campagne d'été

Les résultats des modélisations PinG et eulérienne sont évalués par comparaison aux mesures de la plate-forme Massalya. Les mesures réalisées avec l'OPC indiquent que les  $PM_{10}$  correspondent à pratiquement 100% du nombre total de particules, et 80% de la masse totale de particules, sur toute la période de campagne. Les mesures du nombre total et de tailles des particules  $PM_{10}$ , réalisées par le SMPS, sont présentées en Figure 5.16.

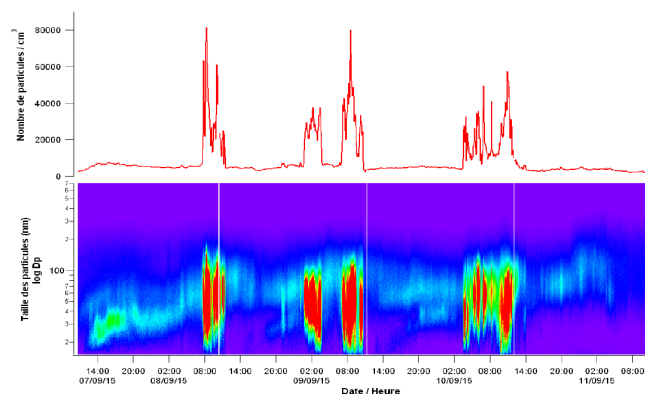


FIGURE 5.16 – Granulométrie et nombre total de particules mesurées par le SMPS (figure réalisée par le LCE).

La Figure 5.16 met en évidence 4 périodes de pics de particules, de diamètre inférieur à 150 nm. Les 3 premières périodes sont caractérisées par des conditions de vent de nord-est, indiquant une contribution des panaches de la raffinerie sur ces périodes. La période 5 est caractérisée par des

conditions de vents de sud, la raffinerie ne contribue pas aux pics de  $PM_1$  observés sur cette période. Les résultats pour la modélisation de la concentration massique des  $PM_1$  sont présentés en Figure 5.17.

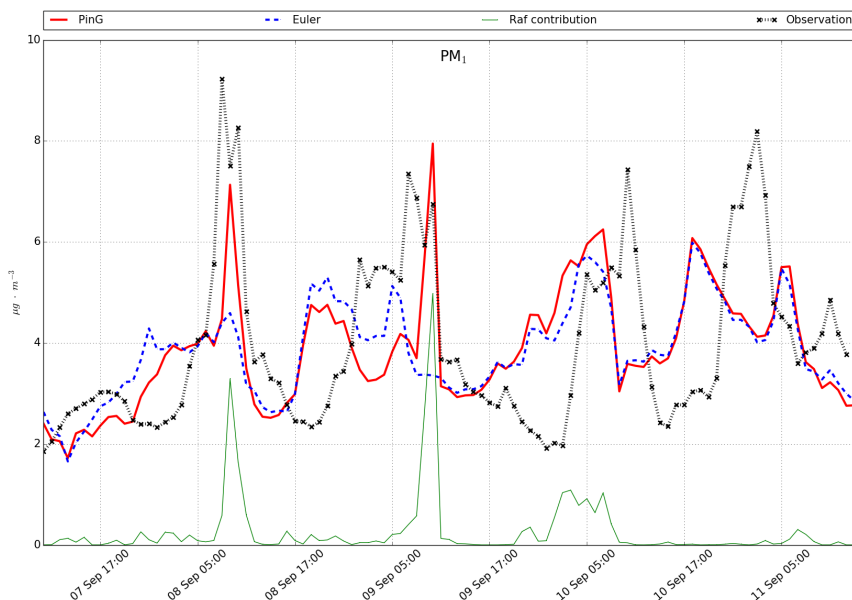


FIGURE 5.17 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation des  $PM_1$ , en comparaisons aux mesures de l'AMS ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Les deux simulations présentent de bonnes performances pour la modélisation des niveaux de fond de  $PM_1$ . Les pics de concentrations observés sont largement sous-estimés dans la simulation eulérienne. Le modèle PinG représente les  $PM_1$  avec une bonne corrélation temporelle (0,85 en corrélation journalière, 0,40 en corrélation horaire), et présente de bonnes performances pour reproduire les pics observés. Les trois périodes de pics de  $PM_1$ , attribuables aux panaches de la raffinerie, sont ainsi bien représentées par le modèle. Pour les deux premiers pics, la raffinerie contribue à 50% et 63%, respectivement, à la concentration massique de  $PM_1$ . À partir de ces résultats des mesures de  $PM_1$ , 5 périodes sont définies, pour l'étude de la composition des  $PM$  :

- Période 0 : Du 7/09 10h au 8/09 7h : Composition des particules de fond
- Période 1 : Du 8/09 7h au 8/09 11h
- Période 2 : Du 9/09 0h au 9/09 10h
- Période 3 : Du 10/09 3h au 10/09 13h
- Période 4 : Du 10/09 21h au 11/09 8h

## Campagne d'hiver

Les mêmes mesures ont été réalisées durant la campagne d'hiver, et sont présentées en Figure 5.18. Les périodes de pics de particules sont beaucoup plus brèves que durant la campagne

d'été, de l'ordre de la dizaine de minutes. Ces pics sont dus à de brèves périodes de vents de nord-est, ramenant les panaches de la raffinerie sur le site de mesures. Les pics de concentrations sont caractérisés par une très fine granulométrie, avec des particules de diamètres inférieurs à 150 nm, et de 50 nm en moyenne. Pour le reste de la campagne, les conditions de vents ne sont pas propices à l'observation des panaches, comme montré par les roses des vents calculées sur toute la période de campagne, présentées en Figure 5.19.

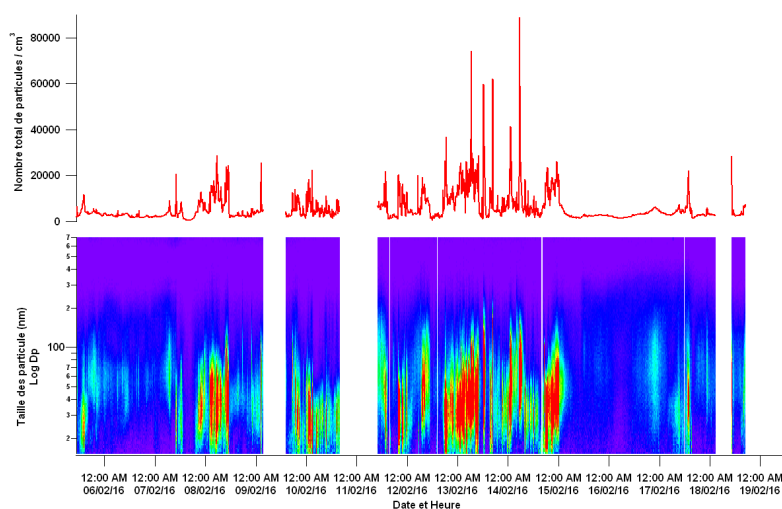


FIGURE 5.18 – Granulométrie et nombre total de particules mesurées par le SMPS (figure réalisée par le LCE).

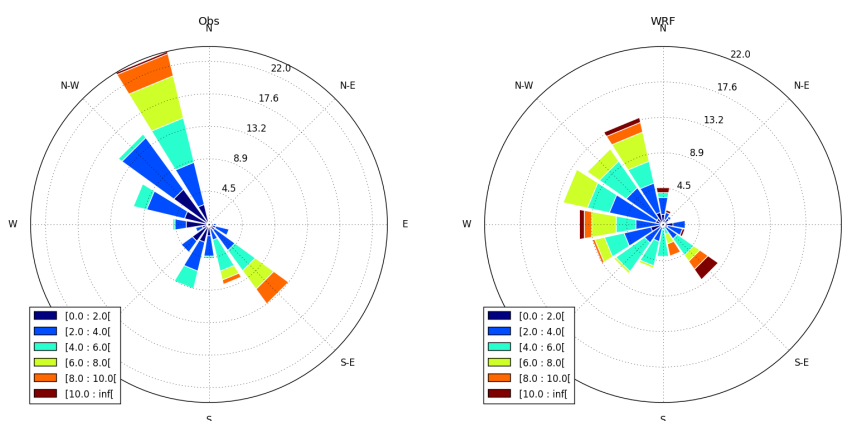


FIGURE 5.19 – Rose des vents observée (gauche) et modélisée (droite) sur toute la période de la campagne d'hiver.

Les concentrations en  $PM_{10}$  modélisées par les modèles PinG et eulérien sont présentées en Figure 5.20. La concentration moyenne en  $PM_{10}$  est bien représentée par les modèles, mais les pics brefs observables du 12 au 14 février ne sont pas simulés. La non-représentation de ces pics



est due au fait que les épisodes de vents de nord-est ne sont pas représentés dans les simulations WRF, à cause des caractères trop bref de ces épisodes (de l'ordre de la dizaine de minutes). La contribution de la raffinerie modélisée au site de mesures est ainsi pratiquement nulle sur toute la période de mesures.

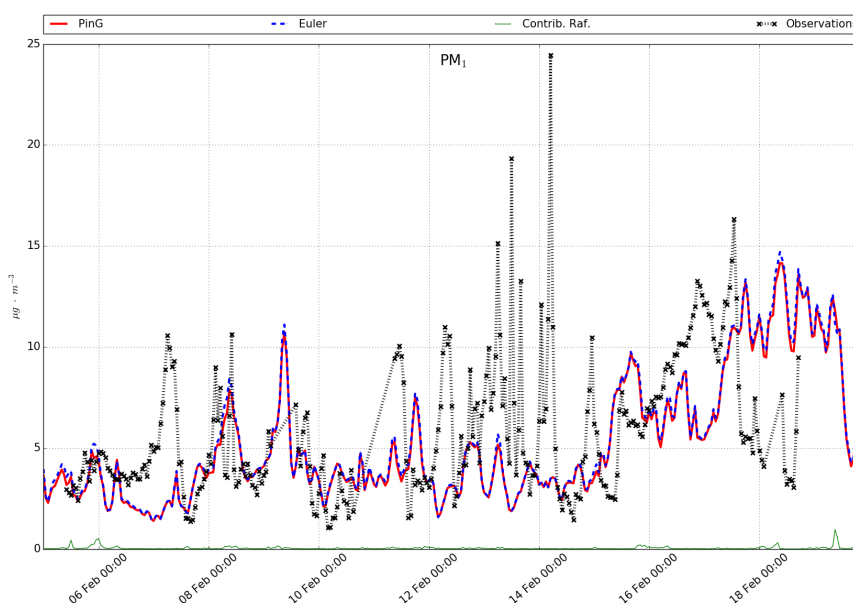


FIGURE 5.20 – Comparaison des concentrations massiques en PM<sub>1</sub> modélisées par les modèles PinG et eulérien aux mesures de l'AMS ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

### 5.3.2 Composition chimique des PM<sub>1</sub>

Les principales fractions des PM<sub>1</sub> (sulfate, BC, OM, ammonium, nitrate) ont été mesurées avec la plate-forme Massalya, et sont comparées aux résultats de simulations. Étant donné les conditions de vents non propices à l'observation des panaches durant la campagne d'hiver, uniquement les résultats de la campagne d'été sont présentés dans cette partie. Les comparaisons pour la campagne d'hiver sont données en annexe. La Figure 5.21 présente les résultats pour la modélisation du sulfate.

La concentration de fond moyenne de sulfate est de  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les deux modèles sous-estiment la concentration de fond, avec un biais négatif de  $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en moyenne. Les pics de sulfate observés ne sont pas représentés par le modèle eulérien. Le modèle PinG présente de bonnes performances pour représenter la concentration observée en sulfate, y compris pour les pics. Les pics modélisés présentent une importante contribution de la raffinerie. Les pics des périodes 1 et 3 sont légèrement sous-estimés par le modèle, le pic de la période 2 est en revanche surestimé. Aucune contribution de la raffinerie n'est modélisée pour les pics de la période 5. Cette période est caractérisée par des directions de vents de sud, ces pics ne sont donc pas attribuables à la raffinerie.

Les concentrations d'ammonium et de nitrate, modélisées par les modèles PinG et eulérien, sont comparées aux mesures de l'AMS en Figure 5.22. La concentration en ammonium est lar-

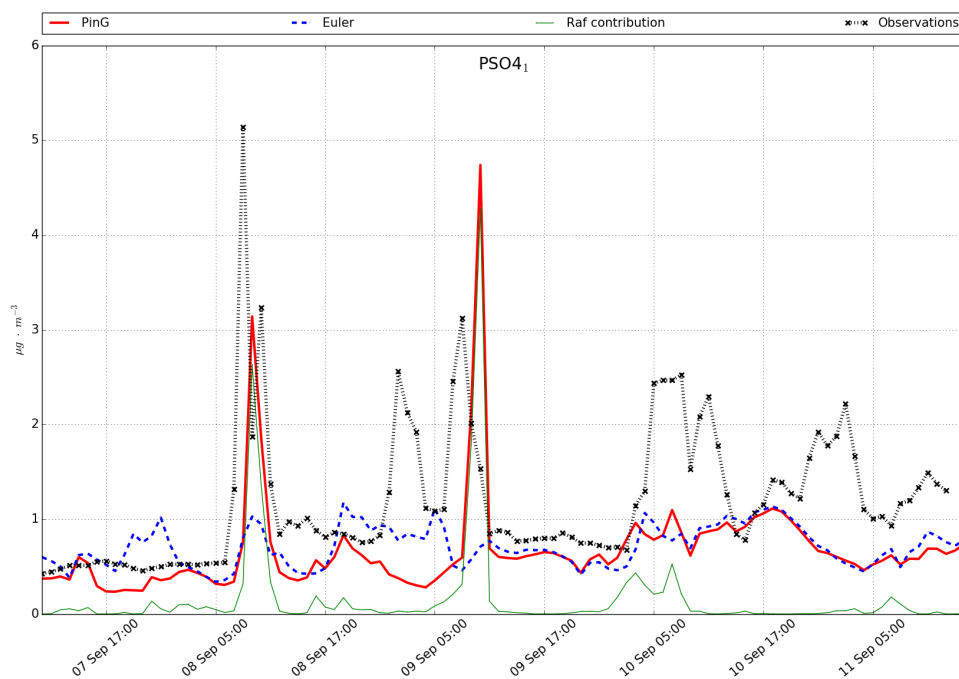


FIGURE 5.21 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation du sulfate, en comparaison aux mesures de l'AMS ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

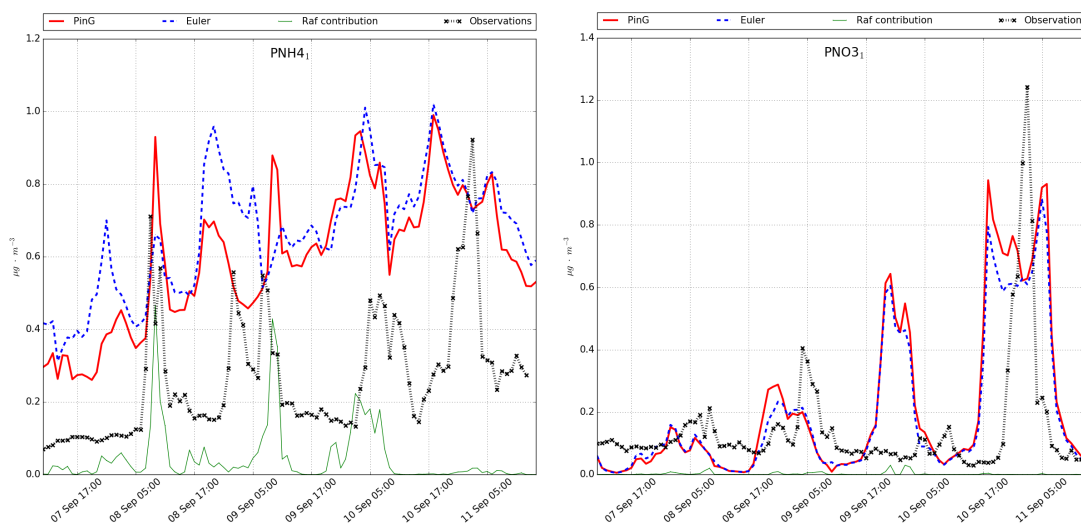


FIGURE 5.22 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation des nitrates (droite) et de l'ammonium (gauche), en comparaisons aux mesures de l'AMS ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

gement surestimée par les deux modèles, en particulier par le modèle eulérien. Dans le modèle eulérien, le sulfate émis par la raffinerie impacte une zone plus étendue que dans le modèle PinG. Ces impacts plus importants conduisent à de plus fortes formations de sulfate d'ammonium

dans le modèle eulérien. La contribution modélisée par le modèle PinG correspond aux pics de concentrations observés. Le modèle présente une bonne performance pour la représentation des pics d’ammonium, avec une forte proportion imputable aux émissions de la raffinerie. La surestimation d’ammonium est notable sur toute la période de mesures, et peut être attribuable à une surestimation des émissions d’ammonium et d’ammoniac dans l’inventaire.

Pour le nitrate, la concentration observée est faible, de l’ordre de  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les deux modèles donnent des résultats similaires, et surestiment le pic de concentration de la période 3. La contribution de la raffinerie est pratiquement nulle sur toute la période. À cette distance (site de mesures à 400 m de la raffinerie), et du fait des concentrations faibles en  $\text{NH}_3$ , on n’observe pas de formation de nitrate d’ammonium, et les quantités de  $\text{HNO}_3$  formées dans les bouffées restent en phase gazeuse.

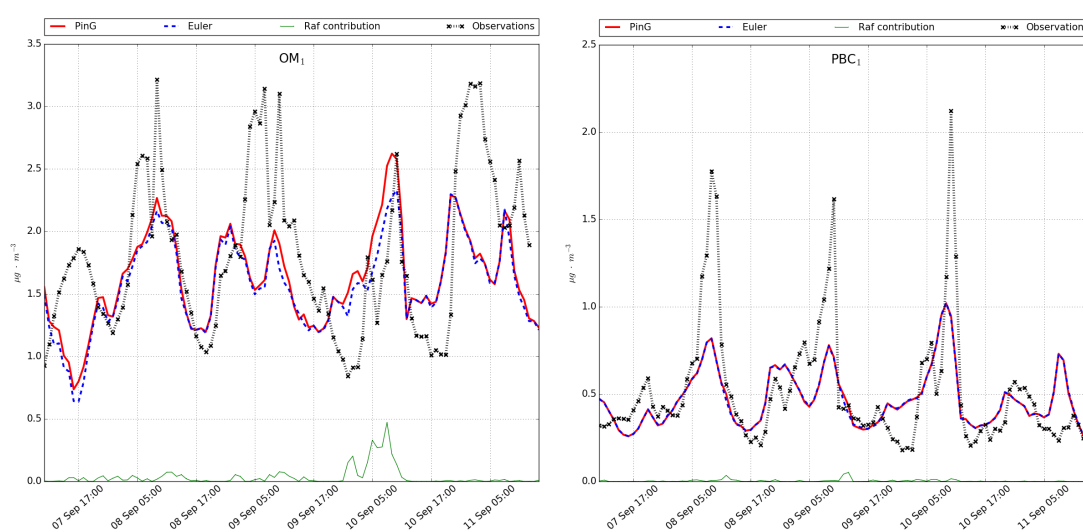


FIGURE 5.23 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation de OM (figure de gauche) et de BC (figure de droite), en comparaisons aux mesures de l’AMS ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

La Figure 5.23 présente les résultats de modélisation de OM et de BC, en comparaison aux mesures de l’AMS. Les deux modèles représentent OM et BC avec des corrélations horaires relativement élevées (0,55 pour OM et 0,68 pour BC), et des biais faibles ( $+0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour OM et BC). Pour OM, Les résultats des deux modèles sont similaires pour les périodes 1, 2 et 4. Le modèle PinG modélise une fraction de OM attribuable à la raffinerie pour la période 3. Cette fraction correspond à une formation de SOA biogéniques hydrophiles, formés à partir de la condensation des précurseurs présents dans le fond sur les particules aqueuses présentes dans les bouffées. Les pics des autres périodes sont sous-estimés par les modèles. Les pics de BC sont également sous-estimés par les deux modèles et la contribution modélisée est nulle. La non-représentation des pics peut être liée aux incertitudes sur la spéciation chimique appliquée sur les émissions de PM de la raffinerie (faible fraction de BC). Les périodes de pics sont également caractérisées par des contributions des émissions du trafic (vent de nord-est), la sous-estimation de OM et de BC peut ainsi être en partie attribuable à des sous-estimations des émissions de BC et de OM dans l’inventaire.

La composition chimique relative des  $PM_1$  est étudiée sur 3 périodes :

- Composition de fond : du 7 au 8 septembre
- Composition en période de pics attribuables à la raffinerie : 8 septembre de 7h à 11h (pic 1)
- Composition en période de pics non attribuables à la raffinerie : du 10 au 11 septembre (pic 4)

Les comparaisons des compositions des  $PM_1$  modélisées par le modèle PinG, aux mesures de l'AMS, et sur ces trois périodes, sont présentées en Figure 5.24.

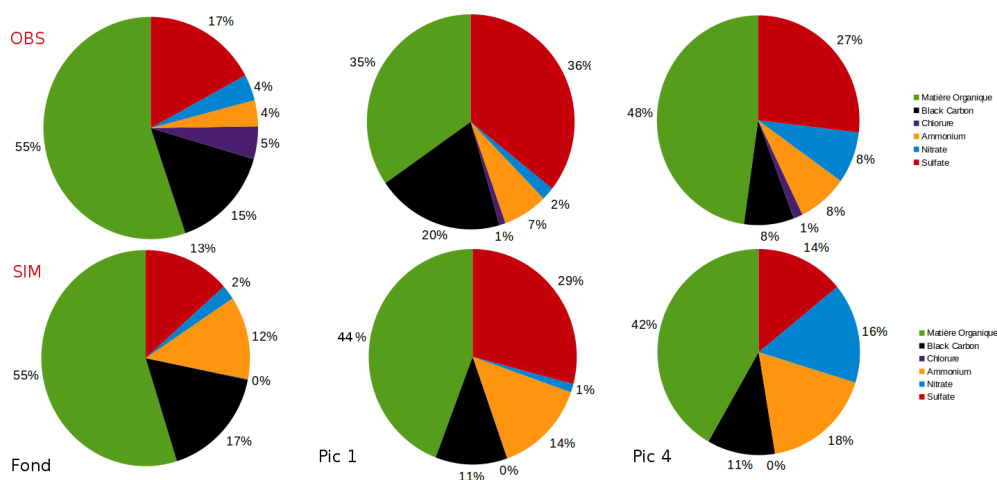


FIGURE 5.24 – Comparaisons de la composition chimique des  $PM_1$  modélisée par le modèle PinG (figures du bas) aux mesures de l'AMS (figures du haut).

Les concentrations de fond de sulfate, OM, BC et nitrate sont bien représentées par le modèle. La concentration d'ammonium est surestimée, comme montré en Figure 5.22, et le modèle génère des quantités négligeables de chlorure. Durant la période du pic 1, les pics observés sont attribuables aux émissions de la raffinerie. Ces pics sont caractérisés par des proportions plus importantes de sulfate, peu neutralisé au regard des quantités d'ammonium. La quantité moyenne de sulfate est sous-estimée par le modèle, la quantité maximale (74% dans la mesure) est en revanche légèrement surestimée (84% dans la simulation). La proportion de BC est sous-estimée, en partie du fait de la trop faible fraction de BC dans la spéciation chimique des émissions de la raffinerie. La sous-estimation des proportions moyennes de sulfate et de BC est aussi partiellement attribuable à un biais dans la direction du vent, comme montré en Figure 5.25. Les vents dominants de nord-est mesurés ne sont pas représentés dans la simulation WRF, diminuant la contribution de la raffinerie sur le site de mesures. La période de pics 4 est une période de vents de sud, bien représentée par la simulation WRF. Les pics observés ne sont donc pas attribuables à la raffinerie. Les quantités de nitrate plus importantes suggèrent que les PM ont subi des processus de vieillissement, pouvant indiquer une origine de ces PM de sources plus lointaines.

Les deux modèles montrent ainsi de bonnes performances pour reproduire la concentration observée, et la composition, des  $PM_1$ . Le modèle eulérien sous-estime la contribution de la raffinerie lors des périodes de vent de nord-est, du fait de la dilution des panaches. La contribution

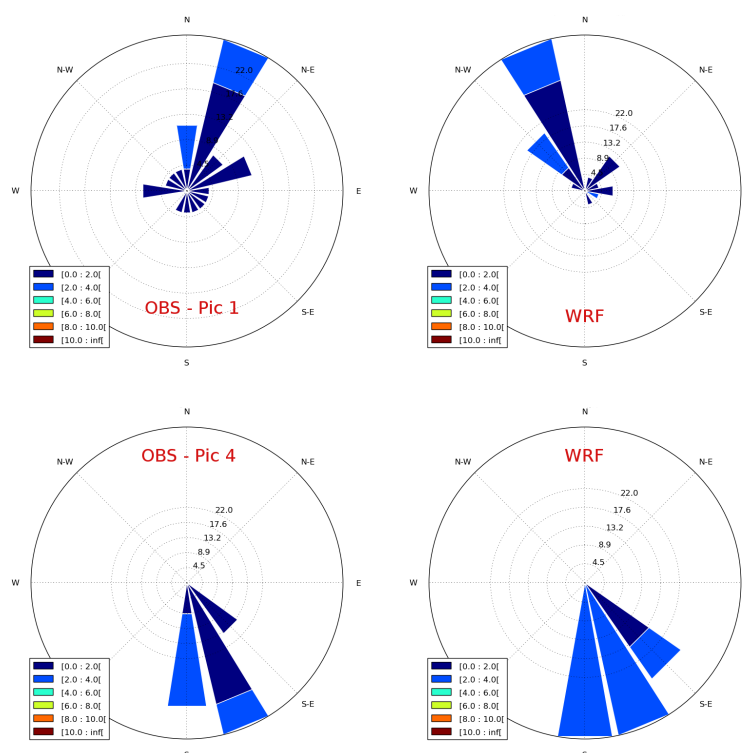


FIGURE 5.25 – Roses des vents mesurés (figure de gauche) et modélisés (figure de droite), pour les période de pics 1 (figure du haut) et 4 (figure du bas).

de la raffinerie à la concentration en  $PM_1$  et leurs composition sont en revanche bien représentées par le modèle PinG. Dans ce contexte, la contribution de la raffinerie à la concentration locale en  $PM_1$  modélisée est étudiée. Les contributions de la raffinerie aux concentrations en  $PM_1$  au site de mesures et sur tout le domaine, sont présentées dans le Tableau 5.7.

Tableau 5.7 – Contribution de la raffinerie de la Mède à la concentration locale en  $PM_1$ . La contribution en % de la concentration de fond est indiquée entre parenthèses. Contributions calculées du 1 au 15 septembre 2015 ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ).

Échelle	Moyenne Simulation	Contribution moyenne	Contribution maximale
Massalya/STNA	3,0	0,078 (2,6%)	4,98 (63%)
Domaine	2,30	0,091 (3,9%)	12,33 (82%)

La contribution moyenne correspond à la moyenne sur toute la campagne de mesures, et la contribution maximale est déterminée à partir des valeurs de concentrations horaires. La contribution de la raffinerie à la concentration locale en  $PM_1$  est faible à l'échelle du domaine et à la station, de l'ordre de 2 à 4%. La contribution maximale est en revanche plus importante. À l'échelle du domaine, dans la maille et à l'instant où la contribution maximale est atteinte,

la contribution correspond à 82% de la concentration en  $PM_{10}$  de cette maille. Au site STNA, la contribution maximale correspond à 63% de la concentration en  $PM_{10}$  au même instant. La contribution maximale à l'échelle du domaine est observée dans la maille contenant la raffinerie.

### 5.3.3 Concentrations en nombre de particules

Les concentrations en nombre de particules, modélisées par les modèles PinG et eulérien, sont comparées aux mesures de l'OPC et du SMPS. Le SMPS mesure le nombre de particules de diamètre compris entre 15 et 685 nm. L'OPC mesure le nombre de particules plus grosses, de diamètre compris entre 0,265 et 32  $\mu m$ . Les résultats des simulations sont comparés aux mesures des deux appareils en Figure 5.26 et Figure 5.27. Pour les fractions plus grosses (OPC), Les deux modèles représentent la concentration en nombre avec un biais faible. En revanche, les deux modèles ne reproduisent pas le pic observé du 10 au 12 septembre, attribuable aux sources localisées au sud de la raffinerie. La contribution de la raffinerie pour ces classes de taille est faible, et atteint 28% de la concentration de fond modélisée au maximum, durant la période de pics 2.

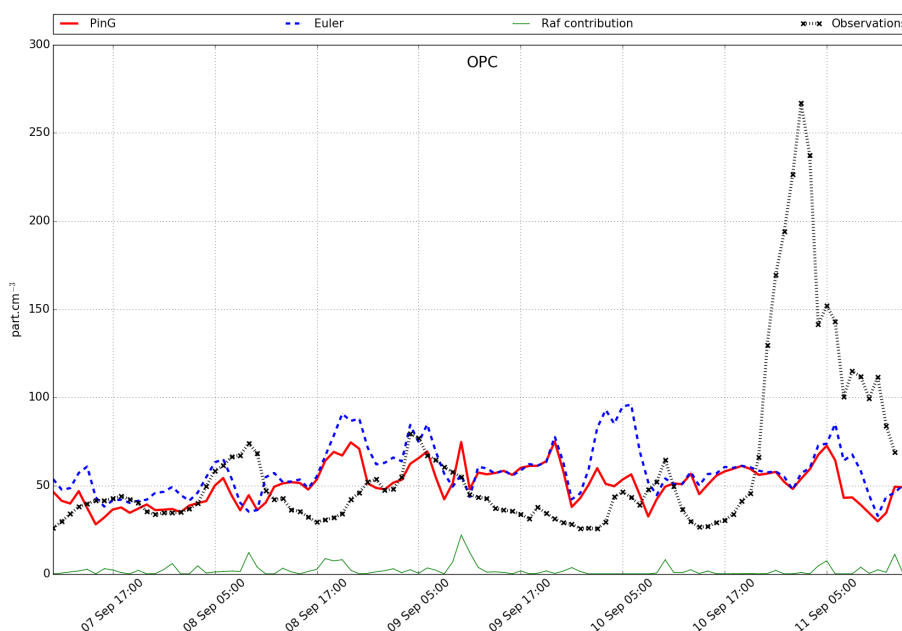


FIGURE 5.26 – Concentrations en nombre des particules de diamètre compris entre 0,265 et 32  $\mu m$  modélisées par les modèles PinG et eulérien, en comparaison aux mesures de l'OPC ( $part.cm^{-3}$ ).

La Figure 5.27 présente les mêmes comparaisons pour les particules ultrafines et fines du SMPS. Les classes de taille mesurées par le SMPS représentent plus de 90% du nombre total de particules. Les deux modèles présentent de bonnes performances pour la modélisation du nombre de particules, avec un biais pratiquement nul pour la concentration de fond. Les pics observés sont sous-estimés par le modèle PinG, et ne sont pas reproduits par le modèle eulérien. La raffinerie contribue principalement à la concentration en nombre pour les particules fines. Durant la période de pic 1, la raffinerie contribue à 86% au nombre de particules modélisé. La raffinerie contribue dans ces classes de tailles du fait de la proximité avec le site de mesures. Les

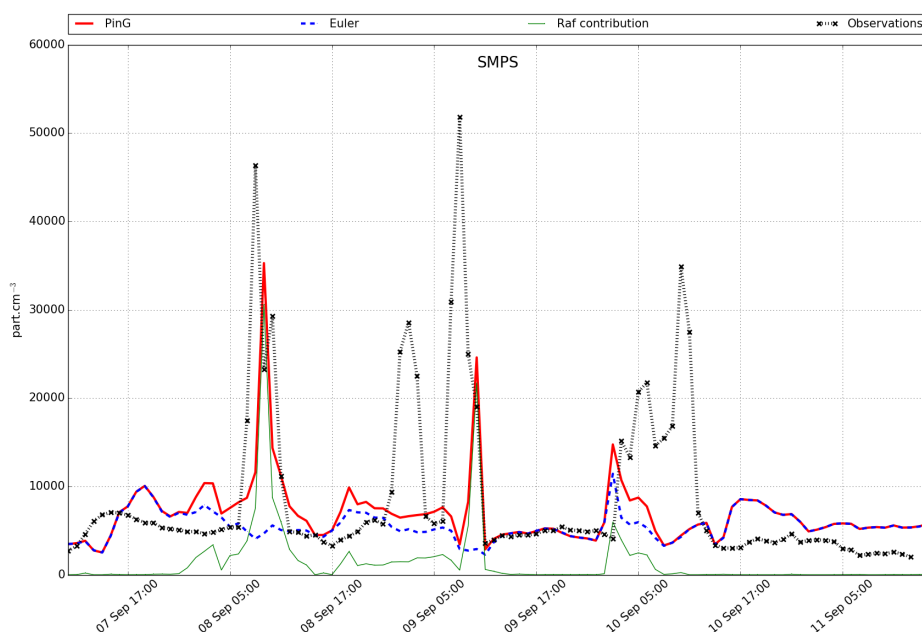


FIGURE 5.27 – Concentrations en nombre des particules de diamètre compris entre 15 et 685 nm modélisées par les modèles PinG et eulérien, en comparaison aux mesures du SMPS ( $\text{part.cm}^{-3}$ ).

panaches provenant de sources plus lointaines (période 4) ne sont pas visibles par le SMPS, et contribuent au nombre de particules dans les classes de tailles plus grosses, du fait du processus de condensation, qui augmente le diamètre moyen des particules, et de coagulation, qui diminue le nombre et augmente le diamètre moyen des particules.

En comparaison avec la concentration de  $\text{PM}_{10}$  (Figure 5.17), on observe une bonne corrélation modèle/mesure pour les pics de la période 1. En revanche, la concentration massique du pic de  $\text{PM}_{10}$  de la deuxième période est surestimée par le modèle et sous-estimée dans la représentation en nombre. Le constat est identique pour le pic 3, dont l'amplitude est bien représentée en masse, mais sous-estimée en nombre. Ces différences peuvent indiquer une distribution en taille des PM émis non représentative des émissions réelles, et centrée sur des classes de tailles trop grandes. Ces différences peuvent également être liées aux incertitudes sur la spéciation chimique appliquée aux PM émis, issue de l'inventaire et non de mesures, pouvant influencer les processus de condensation et donc modifier la distribution en taille des PM. Les panaches modélisés lors du pic 1 sont présentés en Figure 5.28.

Lors de la période du pic 1, les panaches issues de la raffinerie sont transportés vers l'ouest, et passent au nord du site de mesure. La direction du vent modélisée à 10 mètre présente un biais de  $60^\circ$ , et conduit ainsi à une sous-estimation de la contribution des panaches aux concentrations mesurées au site de mesure STNA. La vitesse du vent est de plus surestimée, conduisant à une dilution plus importante des panaches, également en partie responsable de la sous-estimation des concentrations mesurées lors du pic 1. Les concentrations en nombres de particules minimales et maximales observées dans les huit mailles autour du site de mesures sont présentées en Figure 5.29.

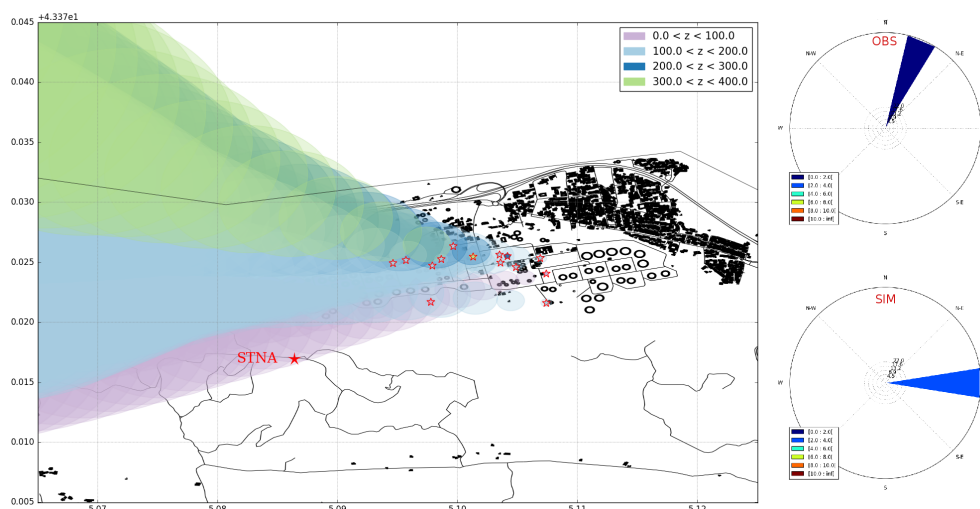


FIGURE 5.28 – Panaches de la raffinerie modélisés pour la période du pic 1, pour chaque émissaire de la raffinerie. Les hauteurs des panaches sont indiquées en mètre.

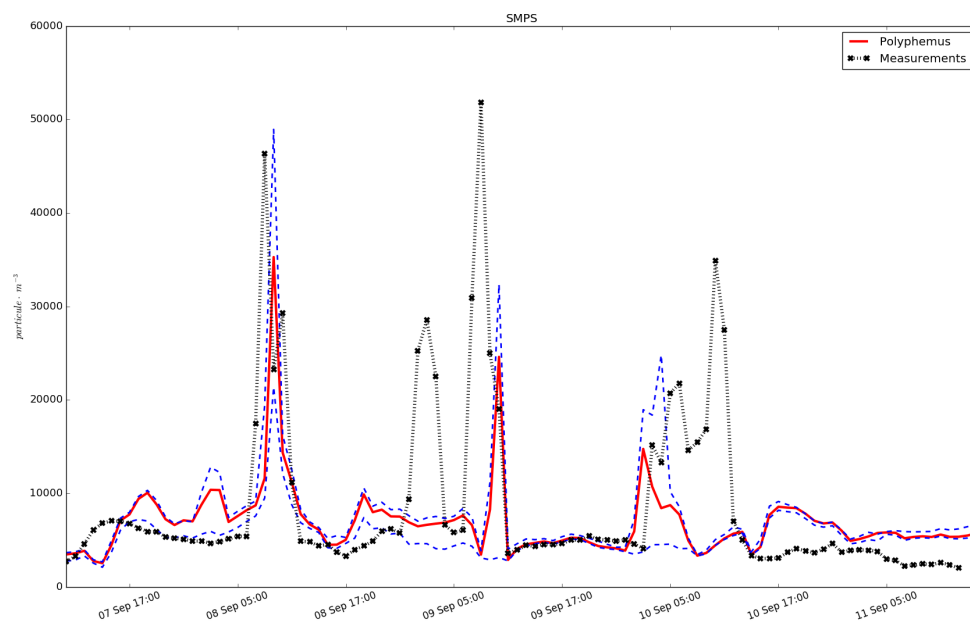


FIGURE 5.29 – Concentrations en nombre des particules de diamètre compris entre 15 et 685 nm modélisées par le modèle PinG, en comparaison aux mesures du SMPS ( $\text{part} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Les concentrations maximales et minimales modélisées dans les huit mailles autour du site de mesures sont indiquées par les courbes bleues.

Lors du pic 1, la concentration maximale est observée dans la maille au nord-est de la raffinerie, et est en bon accord avec le pic de concentration mesuré. Dans cette maille, la contribution de la raffinerie à la concentration en nombre est imputable aux panaches émis entre 0



et 200 mètres, et 50% de cette contribution est attribuable à la cheminée CH11. Les panaches modélisés lors de la période du pic 2 sont présentés en Figure 5.30.

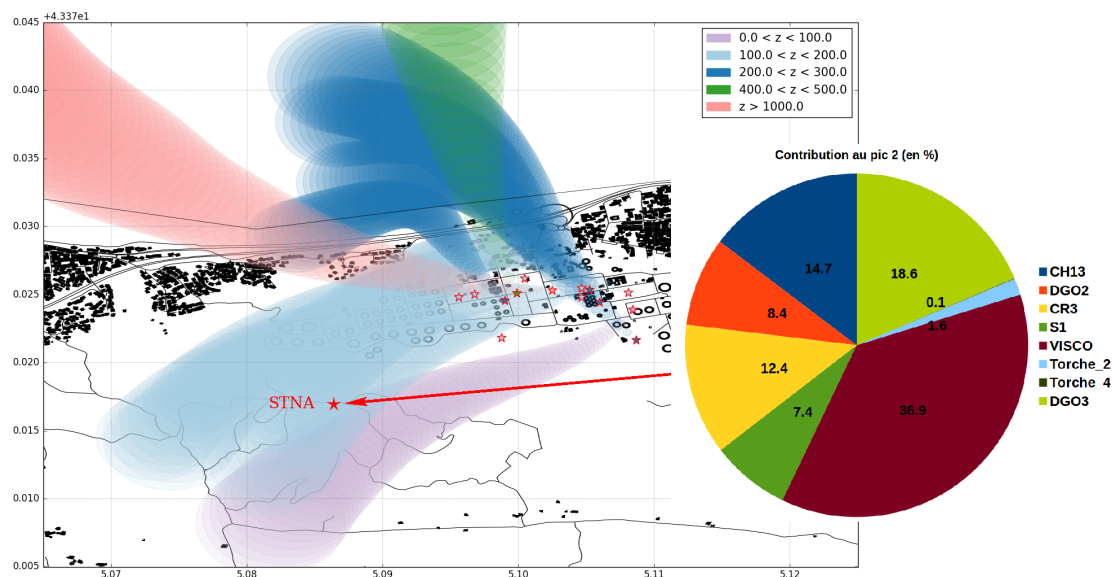


FIGURE 5.30 – Panaches de la raffinerie modélisés pour la période du pic 2, pour chaque émissaire de la raffinerie. Les hauteurs des panaches sont indiquées en mètre. La contribution des émissaire à la concentration en nombre modélisée du pic 2 est indiquée en %

Lors de la période du pic 2, le profil vertical de direction du vent est moins homogène (en comparaison à la période 1), et conduit à des trajectoires des panaches différentes, en fonction des hauteurs d'émissions. Le site de mesure est ainsi principalement impacté par les panaches émis entre 0 et 200 mètres, correspondant aux émissaires CH13, DG03, DG02, CR3 et VISCO. Les directions du vents modélisées à 150m et 250m, lors de la période du pic 2, sont comparées aux mesures Lidar dans la Figure 5.31.

La Figure 5.31 montre ainsi que la contribution des panaches émis entre 100 et 200 mètres est légèrement surestimée par le modèle. En revanche, le vent modélisée à 250 mètres présente un biais en direction du nord-ouest, conduisant à une sous-estimation de la contribution des panaches émis entre 200 et 300 mètres. La sous-estimation de la concentration en nombre du pic 2 est ainsi attribuable aux biais dans la direction du vent en altitude, et également aux incertitudes sur les calculs de sur-hauteur des panaches, qui conduit à des variations importantes des trajectoires des panaches. La sous-estimation du pic 2 est également en partie imputable aux sous estimations des concentrations en OM et BC (de l'ordre de  $2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  chacun), qui correspond, pour un diamètre moyen modélisée des particules lors du pic 2 de 70 nm, à une sous-estimation de la concentration en nombre de 4650 particules. $\text{cm}^{-3}$  pour BC, et 5740 particules. $\text{cm}^{-3}$  pour OM.

Les Figures 5.28 et 5.30 montrent ainsi la difficulté de reproduire la contribution des panaches, de dimension de l'ordre de quelques dizaines de mètres, et en particulier la sensibilité aux données météorologiques. La Figure 5.27 montre cependant que la modélisation PinG offre une représentation plus précise de la contribution locale de la raffinerie, en comparaison à l'approche

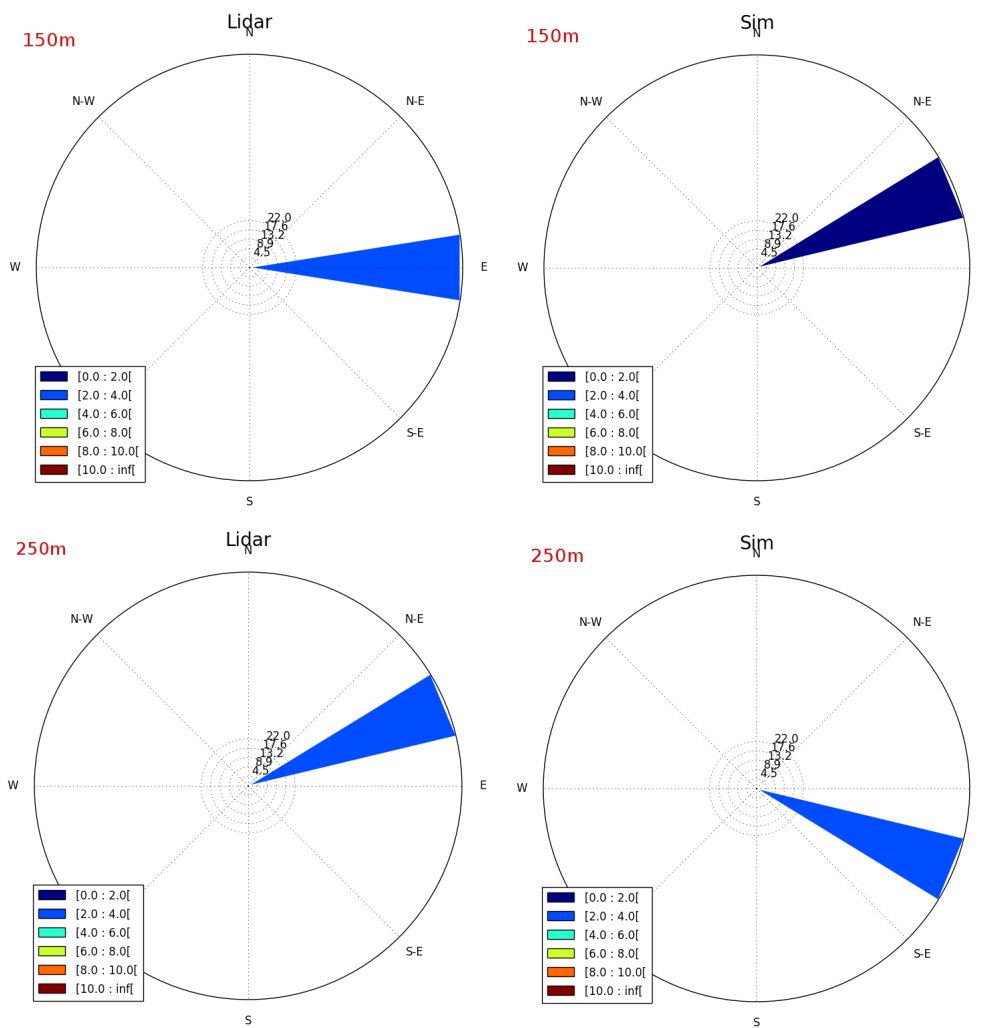


FIGURE 5.31 – Comparaisons des directions du vent à 150m et 250m, modélisées lors de la période du pic 2, aux mesures Lidar.

eulérienne, qui ne représente pas du tout les pics attribuables aux émissions de la raffinerie.

### 5.3.4 Conclusions

Dans le cadre du projet TEMMAS, deux campagnes de mesures intensives des gaz et des particules ont été réalisées à la raffinerie Total de la Mède. Les modèles eulérien et Plume-in-Grid de Polyphemus ont été appliqués à l'échelle des Bouches-du-Rhône, dans le but d'évaluer leur aptitude à représenter les concentrations et la composition chimique des particules, et d'améliorer la représentation des panaches de la raffinerie dans la modélisation.

À l'échelle du département, les deux modèles présentent des performances statistiques similaires, en comparaison aux mesures d'Airpaca. Pour la campagne d'été, Les mesures de Lidar vent et des stations météorologiques ont été utilisées pour réaliser les simulations WRF, permettant une amélioration des performances statistiques (en particulier de la corrélation temporelle), en comparaison à la campagne d'hiver, basée sur des données météo non assimilées. À l'échelle locale, la modélisation PinG permet une représentation plus précise des panaches de la raffinerie. Aux stations de la Mède et STNA, les pics de concentrations attribuables aux émissions de la raffinerie sont ainsi bien représentés par le modèle PinG, et non représentés par le modèle eulérien.

Les résultats de la campagne d'été ont été comparés aux mesures de  $PM_{10}$  réalisées par le LCE. La contribution de la raffinerie aux différentes fractions chimiques des  $PM_{10}$  apparaît bien représentée par le modèle PinG. Le suivi du nombre de particules, en parallèle de la concentration massique, a été ajouté au modèle PinG, et évalué en comparaison aux mesures de l'OPC et du SMPS. Les deux modèles présentent de bonnes performances pour la modélisation du nombre de particules. Dans le cas des particules fines, l'approche PinG permet une représentation améliorée des pics de particules fines attribuables à la raffinerie, non représentés dans le modèle eulérien, du fait de la dilution trop importante des panaches.

Les comparaisons aux mesures des deux campagnes TEMMAS permettent de déterminer les points d'améliorations suivants :

- Sous-estimations des  $NO_x$  et  $PM_{10}$  du trafic : liées aux inventaires d'émissions. La représentation des  $PM_{10}$  peut être améliorée en incluant la resuspension des poussières par le vent et par le trafic.
- Composition des  $PM_{10}$  : les fractions de BC et OM en période de pics sont sous-estimées. Ces sous-estimations sont en partie liées à la spéciation chimique appliquée aux émissions de la raffinerie, issue de l'inventaire d'Airpaca. La proportion de BC émise est faible, et la spéciation ne comprend pas d'OM. Cette spéciation pourra probablement être améliorée lorsque les résultats des mesures réalisées aux cheminées de la raffinerie seront exploitables.
- Sous-estimation du nombre de particules fines, en période de pics : en partie liée à la spéciation chimique. Cette sous-estimation peut être également liée à la distribution en taille des PM à l'émission, centrée sur des classes de tailles trop grosses.

# Chapitre 6

## Conclusion générale

### 6.1 Conclusions

Évaluer l'impact d'un site industriel sur son environnement local nécessite de représenter aussi précisément que possible les émissions du site et les concentrations, à l'échelle locale et également à distance des sources. Dans cette optique, le modèle "Plume-in-Grid" (PinG) permet de garder une représentation fine des panaches des sources ponctuelles et d'étudier leurs impacts depuis l'échelle locale avec le modèle à bouffées jusqu'à l'échelle régionales avec le modèle eulérien. Le premier chapitre de cette thèse consistait en une évaluation du modèle eulérien de Polyphemus, réalisée dans le cadre du projet Eurodelta. L'évaluation du modèle a été conduite principalement sur trois années (1990, 2000 et 2010), en comparaison aux résultats de sept modèles méso-échelles utilisés en Europe. Dans le cadre de cet exercice, les résultats de Polyphemus pour la modélisation des gaz sont satisfaisants au regard des critères classiquement utilisés pour évaluer les modèles régionaux. Polyphemus présente de plus de bonnes performances en comparaison aux autres modèles. Pour la modélisation des  $PM_{10}$ , aucun modèle ne respecte les critères de performances statistiques, à l'exception de Chimere et Polyphemus, pour l'année 2000. Les modèles présentent de meilleures performances pour la modélisation des  $PM_{2.5}$ . Les objectifs de performances pour la modélisation des  $PM_{2.5}$  sont atteints pour l'année 2010 par Polyphemus, EMEP et CMAQ, et pour l'année 2000 par Polyphemus et Chimere. La variabilité des résultats des modèles, en particulier pour les PM, malgré l'utilisation de données d'émissions, de météorologie, et de conditions aux limites communes, souligne la sensibilité aux différentes paramétrisations des modèles.

La sensibilité de la modélisation des PM, et plus particulièrement de la fraction organique des PM, aux paramétrisations de modèles a été étudiée dans le même contexte, sur l'année 2010. L'étude des différents modules d'aérosols organiques secondaire (SOA) montre que malgré les récents développements, de larges incertitudes demeurent, et aucun modèle n'est capable de représenter les niveaux de carbone organique (OC) observés en hiver. Les modèles présentent cependant de bonnes performances pour la représentation des SOA en période estivale, et l'ajout des émissions et du vieillissement des composés organiques semi-volatils (SVOC) améliore sensiblement les performances de simulation. La sensibilité aux émissions anthropiques de OC à également été étudiée et montre que les inventaires ayant les plus fort taux d'émissions de OC permettent d'obtenir les meilleures performances statistiques. Ces conclusions soulignent le fait que malgré les développements apportés aux modules de SOA, la modélisation de SOA reste particulièrement sensible aux émissions anthropiques et une meilleure représentation des concentrations pourrait être obtenue en améliorant les inventaires d'émissions. En comparant les ré-

sultats de tous les modèles, les meilleures performances sont obtenues lorsque le module traite les émissions et le vieillissement des SVOC, que l'isoprène est traité en tant que précurseur de SOA biogéniques, et que l'absorption des espèces hydrophiles en phase aqueuse est incluse. Ces deux derniers points conduisent à une meilleure représentation des SOA biogéniques à l'échelle régionale et améliore en particulier les performances en période estivale. Les recommandations issues de cette étude sont ainsi appliquées pour la modélisation des SOA dans Polyphemus.

L'évaluation du modèle eulérien permet ainsi de valider les concentrations du fond atmosphérique généré dans le modèle PinG. Ce modèle a été appliqué sur la raffinerie Total de Grandpuits, en Île-de-France, dans le but d'étudier l'impact des émissions du site sur la qualité de l'air locale. Le modèle a en premier lieu été amélioré pour corriger les instabilités numériques observées et prendre en compte les émissions d'eau liquide des cheminées de la raffinerie. Un algorithme de fusion des bouffées a également été ajouté, qui permet un gain de temps de simulation significatif. Les modélisations réalisées ont montré l'intérêt du modèle PinG pour suivre les émissions de la raffinerie et la formation des espèces secondaires due à l'interaction du panache avec l'atmosphère de fond. Les comparaisons aux mesures locales montrent que le modèle PinG présente de bonnes performances pour représenter la contribution de la raffinerie à la concentration locale des polluants. L'étude de la formation des particules secondaires met en avant l'importance de considérer les interactions des panaches avec les autres sources à proximité. Dans le cas de Grandpuits, une large proportion des aérosols secondaires sont formés à partir du  $\text{SO}_2$ , du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et des  $\text{NO}_x$  émis en interaction avec les  $\text{NO}_x$  présents dans le fond et le  $\text{NH}_3$  émis par le site de production d'engrais localisé à proximité de la raffinerie.

Le modèle PinG a ensuite été amélioré pour inclure la résolution des concentrations en nombre de particules, et appliqué sur la raffinerie Total de la Mède, dans le département des Bouches-du-Rhône, dans le cadre du projet TEMMAS. Les performances du modèle ont été évaluées à l'échelle du département et à proximité de la raffinerie. Ces évaluations montrent que la représentation PinG affecte principalement les sites de mesures à proximité de la raffinerie, et permet d'améliorer la représentation de la contribution des émissions de la raffinerie à la concentration locale des polluants. En particulier, les pics observés montrant une contribution de la raffinerie, en considérant la direction du vent, sont bien représentés par le modèle PinG, mais pas par le modèle eulérien. Les résultats du modèle ont été comparés à des analyses fines de la concentration en nombre et en masse de  $\text{PM}_{10}$ , et de la composition chimique des  $\text{PM}_{10}$ . L'approche PinG permet ainsi une représentation améliorée des pics de particules fines attribuables à la raffinerie, non représentés dans la modélisation eulérienne, du fait de la dilution numérique des panaches.

## 6.2 Perspectives

Les perspectives de cette thèse portent sur l'amélioration de la représentation des PM dans le modèle. Le modèle présente ainsi des performances plus faibles pour la modélisation des  $\text{PM}_{10}$ . Une piste d'amélioration pourrait être d'inclure le traitement des phénomènes de resuspension des poussières, par le vent et par le trafic. Sur la base des résultats de l'exercice Eurodelta ces paramétrisations semblent cependant peu impacter les résultats à l'échelle de l'Europe (Chapitre 1). Les conclusions des chapitres 1 et 2 montrent également l'importance de développer les inventaires d'émissions, notamment pour la modélisation des SOA. Les émissions de SVOC ne sont par exemple pas incluses, mais sont déduites dans le modèle à partir de profils de dilution déterminés pour les moteurs Diesel, et sont donc difficilement généralisables à toutes les sources de SVOC. Les évaluations des modélisations des PM par les modèles participant à Eurodelta,

sur toutes les années de l'exercice, et les différents tests de sensibilité réalisés, permettront probablement de définir de nouvelles recommandations pour améliorer la modélisation des  $PM_{10}$ , et sont actuellement en cours par les différentes équipes participant à cet exercice.

La modélisation PinG dans le cadre du projet TEMMAS a également permis de mettre en avant plusieurs points d'amélioration, listés ci-dessous :

- Dans le cas des sites industriels localisés à proximité d'un axe routier important (cas de la raffinerie de la Mède), la représentation de la concentration en polluants pourrait être améliorée en couplant le traitement en sous-maille des émissions des cheminées, avec un traitement en sous-maille des routes (Briant et Seigneur, 2013).
- Des mesures de compositions des PM émis des cheminées de la raffinerie ont été réalisées et sont actuellement en cours de traitement. Ces mesures permettront d'améliorer la spéciation chimique appliquée aux émissions de la raffinerie, afin de mieux représenter la composition des PM observées en période de pics et notamment les fractions carbonées.
- Les pics de particules fines attribuables à la raffinerie sont sous-estimés. Des mesures à l'émission du nombre de particules par classe de taille devraient permettre d'améliorer la distribution en taille des PM simulés et mieux représenter les pics de particules fines.

Les différentes données de mesures, couplées à la modélisation, devraient ainsi permettre une meilleure représentation des émissions de la raffinerie. De plus, les résultats du modèle, peuvent être utilisés en couplage des mesures réalisées par vol avion, afin de réduire les hypothèses employées pour l'exploitation des mesures, en particulier sur la composition chimique des panaches. Dans le sens inverse, les mesures de positions des panaches pourraient servir à améliorer la paramétrisation du modèle gaussien.

L'étude de la contribution de la raffinerie pourrait également être améliorée en incluant des réactions et émissions d'espèces spécifiques à l'activité de raffinage, en particulier pour les hydrocarbures. Les mesures réalisées durant la campagne TEMMAS incluent des caractérisations des hydrocarbures et pourraient donc servir de point de départ à cette étude.

Dans le cadre de la campagne TEMMAS, la raffinerie a été modélisée en représentation PinG et est en interaction avec un grand nombre de sources industrielles, traitées en représentation eulérienne. Des études supplémentaires pourraient porter sur le traitement de toutes les sources industrielles du domaine par la représentation PinG et les impacts résultants en comparaison à la représentation eulérienne, en particulier sur les phénomènes de chimie non-linéaires. Ces études ouvrent ainsi d'autres perspectives, comme le traitement d'autres processus sous-mailles (émissions des voitures, rues canyons) par des modèles adaptés et l'intérêt de tels traitements en comparaison à la représentation eulérienne, du point de vue des performances et du temps de calcul.

# Valorisation scientifique

Les travaux présentés dans cette thèse ont donné lieu à trois publications et quatre actes de conférences. Les publications suivantes ont été réalisées dans le cadre du projet Eurodelta :

- **Eurodelta-Trends, a multi-model experiment of air quality hindcast in Europe over 1990-2010.** Colette, A., Andersson, C., Manders, A., Mar, K., Mircea, M., Pay, M.-T., Raffort, V., Tsyro, S., Cuvelier, C., Adani, M., Bessagnet, B., Bergström, R., Briganti, G., Butler, T., Cappelletti, A., Couvidat, F., D'Isodoro, M., Doumbia, T., Fagerli, H., Granier, C., Heyes, C., Klimont, Z., Ojha, N., Otero, N., Schaap, M., Sindelarova, K., Stegehuis, A., Roustan, Y., Vautard, R., van Meijgaard, E., Vivanco, M. G., Wind, P.. Geoscientific Model Development Discussion, 2017.
- **Sensitivity analysis of organic matter and secondary organic aerosol formation to gas phase chemistry and aerosol modules, in the context of the EURODELTA-Trends experiment.** Raffort, V., Roustan, Y., Colette, A., Couvidat, F., Bessagnet, B., Tsyro, S., Bergström, R., Simpson, D., Fagerli, H., Mircea, M., Adani, M., Briganti G., Cappelletti, A., D'Isodoro, M., Manders, A., Schaap, M., Mar, K., Butler, T., Otero, N., Stegehuis, A., Vautard, R., Heyes, C., Klimont, Z., Sindelarova, K., Doumbia, T., Granier, C., Andersson, C., Pay, M.-T., Cuvelier, C., Ojha, N., Van Meijgaard, E., Garcia Vivanco, M., Wind, P.. Article soumis à Geoscientific Model Development Discussion, 2017.
- Acte de conférence : **Impacts of different representations of SOA on simulated trends : multi-model analysis in the framework of the Eurodelta-Trends exercise**, Raffort, V., Roustan, Y., Colette, A., Couvidat, F., Bessagnet, B., Tsyro, S., Fagerli, H., Mircea, M., Adani, M., Briganti G., Cappelletti, A., D'Isodoro, M., Manders, A., Mar, K., Pay, M.-T., Cuvelier, C., Garcia Vivanco, M., Wind, P. 22<sup>nd</sup> European Aerosol Conference (EAC), 2016.

Les développements et applications du modèle Plume-in-Grid ont fait l'objet de quatre publications :

- **Plume-in-grid model for the evaluation of particulate matter contribution of industrial point and volume sources : application to refinery sources in the Paris region.** Raffort, V., Kim, Y., Donnat, L., Juery, C., Seigneur, C. et Duclaux, O.. Int. J. Environment and Pollution, Vol. 57, 238 :248, 2015.
- Acte de conférence : **Development of a plume-in-grid model for evaluation of particulate matter contribution of an industrial point and volume sources : application to refinery sources in the Paris region.** Raffort, V., Kim, K., Donnat, L., Juery, C., Seigneur, C., Duclaux, O.. 16<sup>th</sup> International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes (HARMO), 2014.

- Acte de conférence : **Evaluation of a Plume-in-Grid modeling approach at an industrial site in southeastern France.** Raffort, V., Roustan, Y., Duclaux, O., Foucher, P.-Y., Deliot, P., Fraces, M., Huet, T., Sarrat, C., Legorgeu, C., Argmengaud, A., Piga, D., Lapeyrie, S., Temime, D., Durand, A., Wortham, H., Juery, C., Courtier, G.. International Conference on Aerosol Cycle (ICAC) 2017.
- Acte de conférence : **Sensitivity Analysis of Ambient Particulate Matter to Industrial Emissions Using a Plume-in-Grid Approach : Application in the Greater Paris Region.** Raffort, V., Kim, Y., Donnat, L., Juery, C., Roustan, Y., Seigneur, C., Duclaux, O. International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application (ITM) 25, p 297-302, 2016.



## Annexe A

# Sensitivity analysis of organic matter and secondary organic aerosol formation in the context of EURODELTA-Trends - Supplementary materials

This chapter contains supplementary materials for **Sensitivity analysis of organic matter and secondary organic aerosol formation to gas phase chemistry and aerosol modules, in the context of the EURODELTA-Trends experiment.**

Tableau A.1 – ASOA-25 temporal correlations among all models

Model	Polyphemus	EMEP	CHIM	MATCH	MINNI	CMAQ	WRFC
Polyphemus	1.	0.03	0.03	0.74	0.71	0.13	-0.19
EMEP	0.03	1.	0.95	0.37	0.48	0.59	0.34
CHIM	0.03	0.95	1.	0.24	0.48	0.59	0.39
MATCH	0.74	0.37	0.24	1.	0.85	0.54	-0.1
MINNI	0.71	0.48	0.32	0.85	1.	0.34	0.11
CMAQ	0.13	0.59	0.58	0.54	0.34	1.	-0.01
WRFC	-0.19	0.34	0.39	-0.10	0.11	0.01	1.

Tableau A.2 – BSOA-25 temporal correlations among all models.

Model	Polyphemus	EMEP	CHIM	MATCH	MINNI	CMAQ
Polyphemus	1.	0.94	0.96	0.96	0.79	0.85
EMEP	0.94	1.	0.97	0.97	0.84	0.82
CHIM	0.96	0.97	1.	0.97	0.84	0.81
MATCH	0.94	0.97	0.97	1.	0.83	0.87
MINNI	0.79	0.84	0.84	0.83	1.	0.54
CMAQ	0.85	0.82	0.81	0.87	0.54	1.

Tableau A.3 – Sim-EDT performance statistics in comparison to Sim-EMEP, at 5 individual EMEP stations ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Station	Configuration	Observation	Simulation	Correlation	RMSE
FI17	Sim-EDT	2.08	0.62	-0.02	2.39
	Sim-EMEP		1.34	0.63	1.31
IT04	Sim-EDT	7.79	2.78	0.31	8.15
	Sim-EMEP		3.51	0.31	7.70
IT08	Sim-EDT	5.92	2.48	0.20	4.62
	Sim-EMEP		3.05	0.33	4.11
NL09	Sim-EDT	2.59	1.26	0.25	2.29
	Sim-EMEP		1.72	0.77	1.50
SE12	Sim-EDT	2.12	0.76	0.16	2.16
	Sim-EMEP		1.31	0.78	1.36

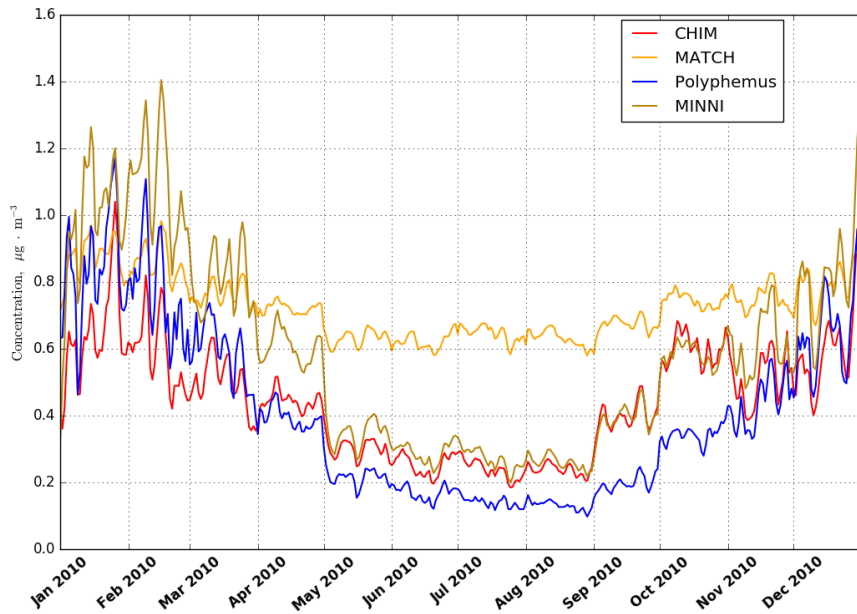


FIGURE A.1 – POA concentrations averaged over the whole simulation domain, for CHIM, MATCH, Polyphemus and MINNI

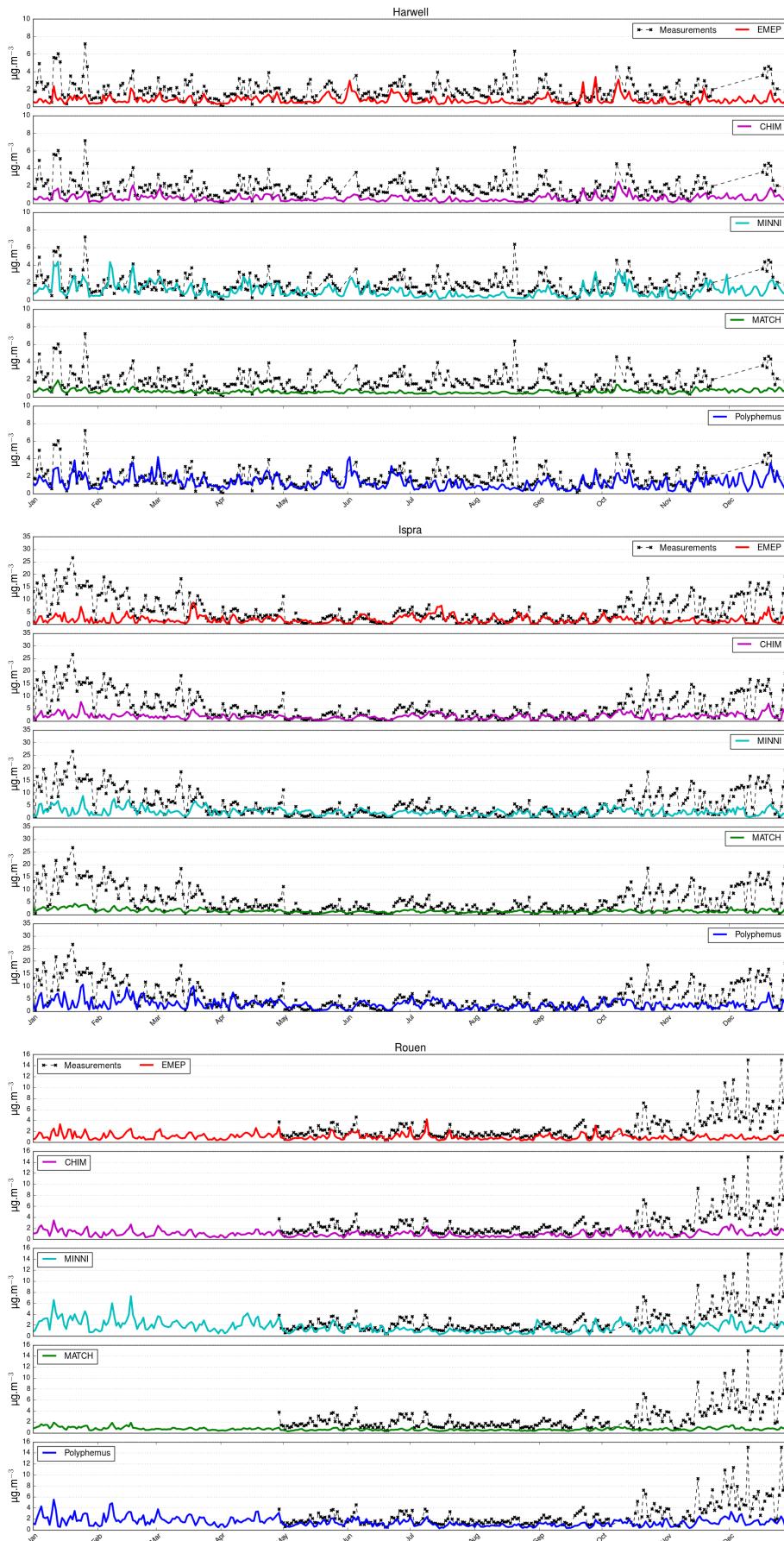


FIGURE A.2 – Comparison of OC modeled by EMEP, CHIM, MINNI, MATCH and Polyphemus at the stations of Harwell, Ispra and Rouen.

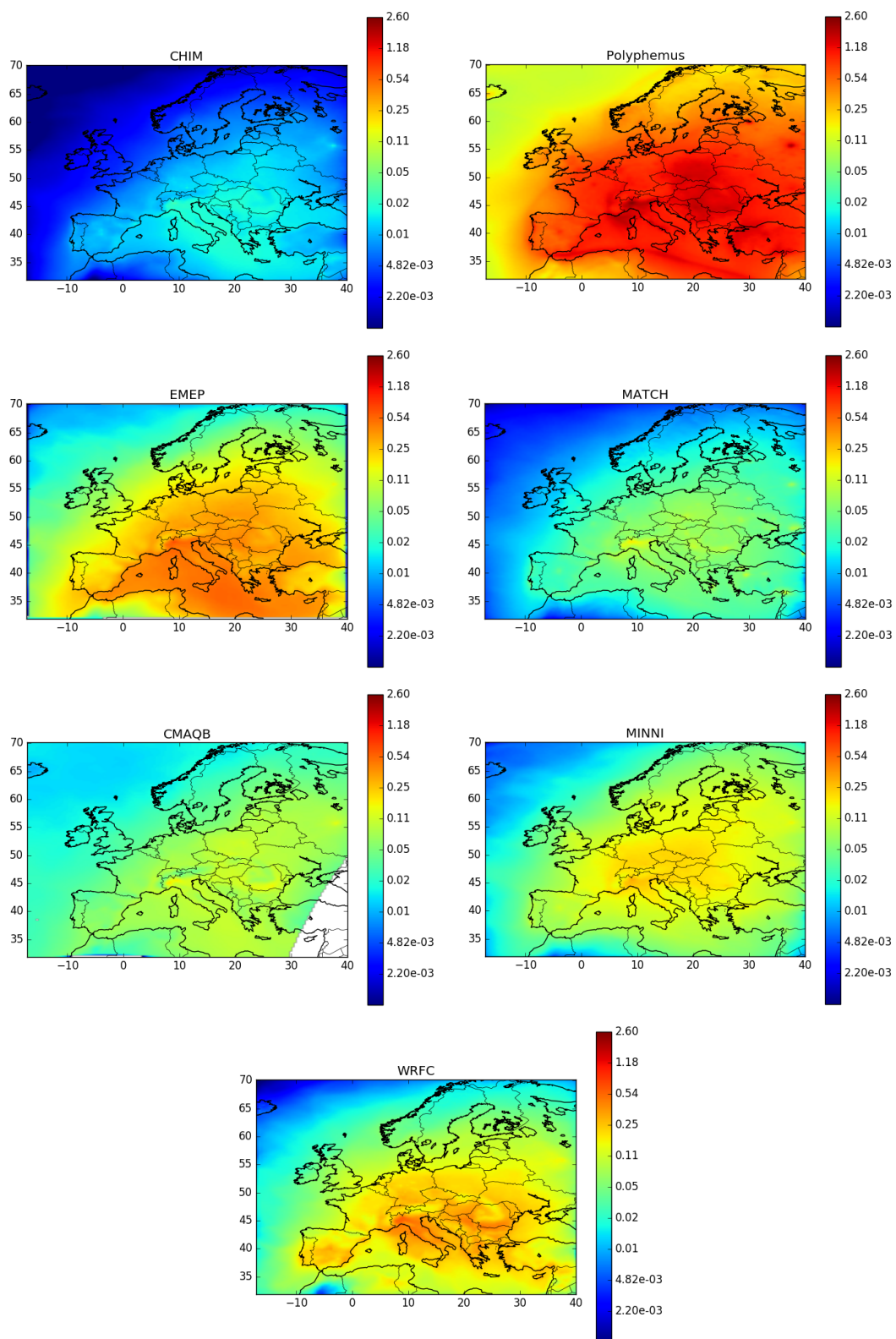


FIGURE A.3 – ASOA-25 concentrations averaged over the whole simulation period, for all models ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

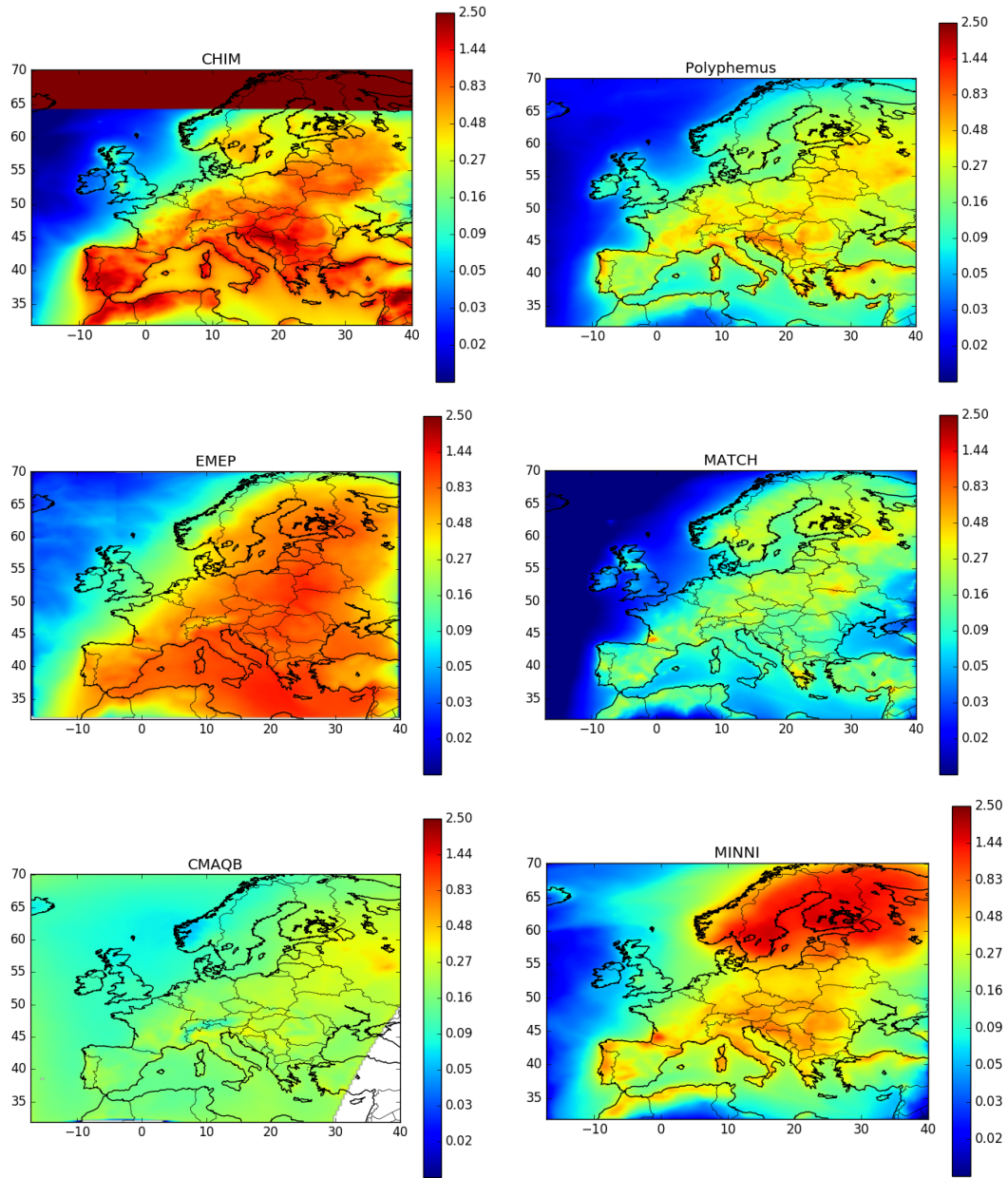


FIGURE A.4 – BSOA-25 concentrations averaged over the whole simulation period, for all models ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )



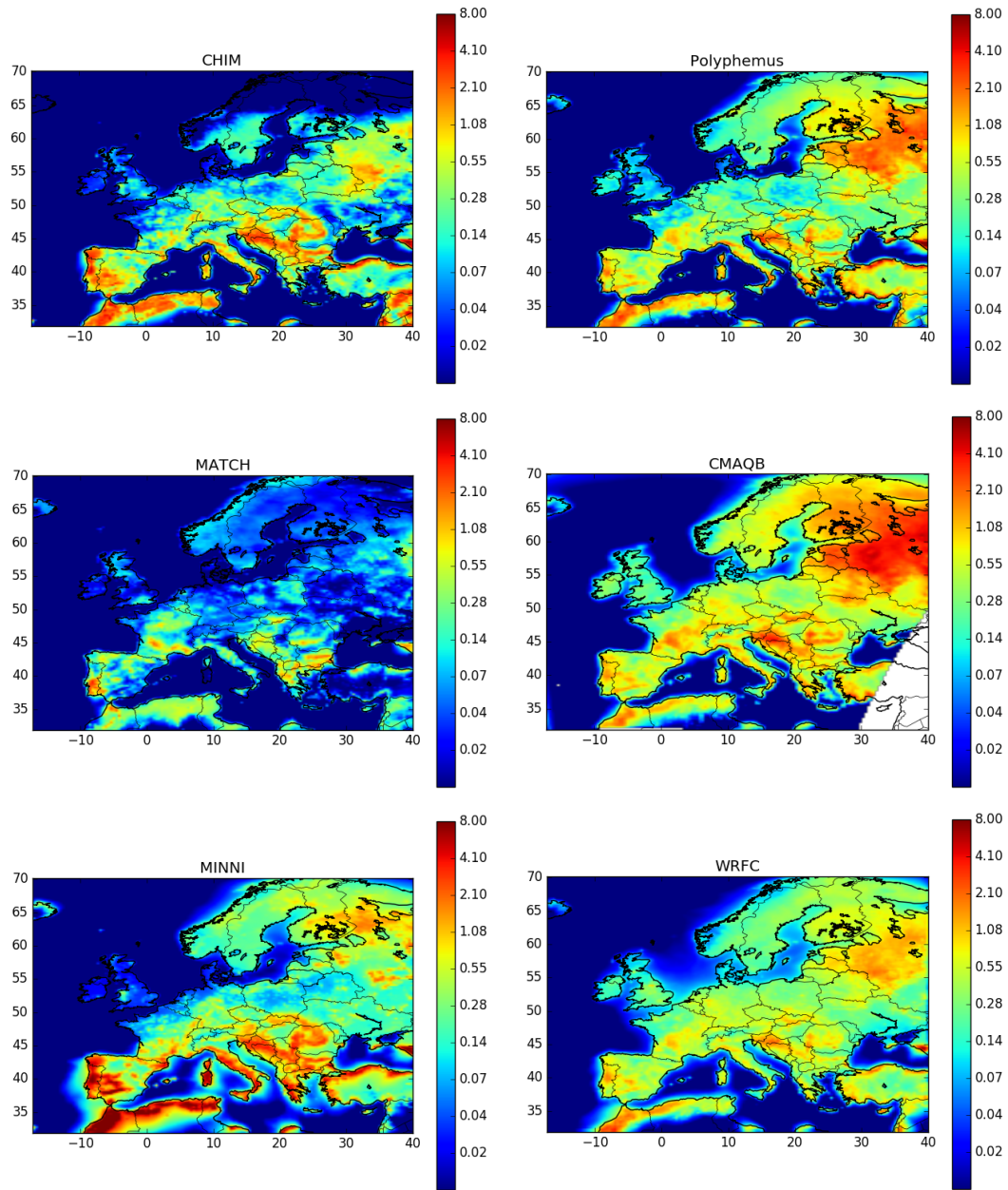


FIGURE A.5 – Isoprene concentrations averaged over the whole simulation period, for all models ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

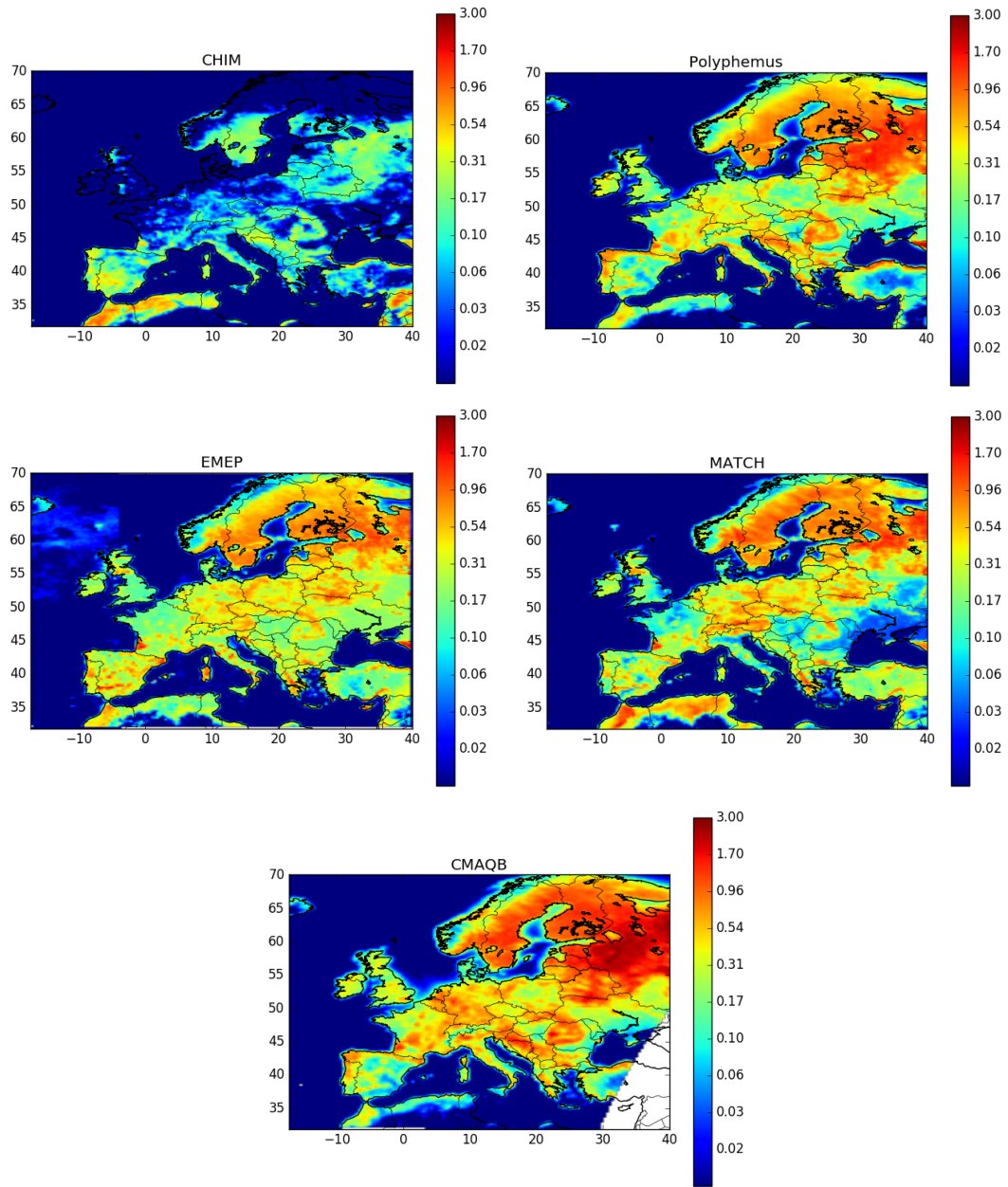


FIGURE A.6 –  $\alpha$ -pinene concentrations averaged over the whole simulation period, for all models ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

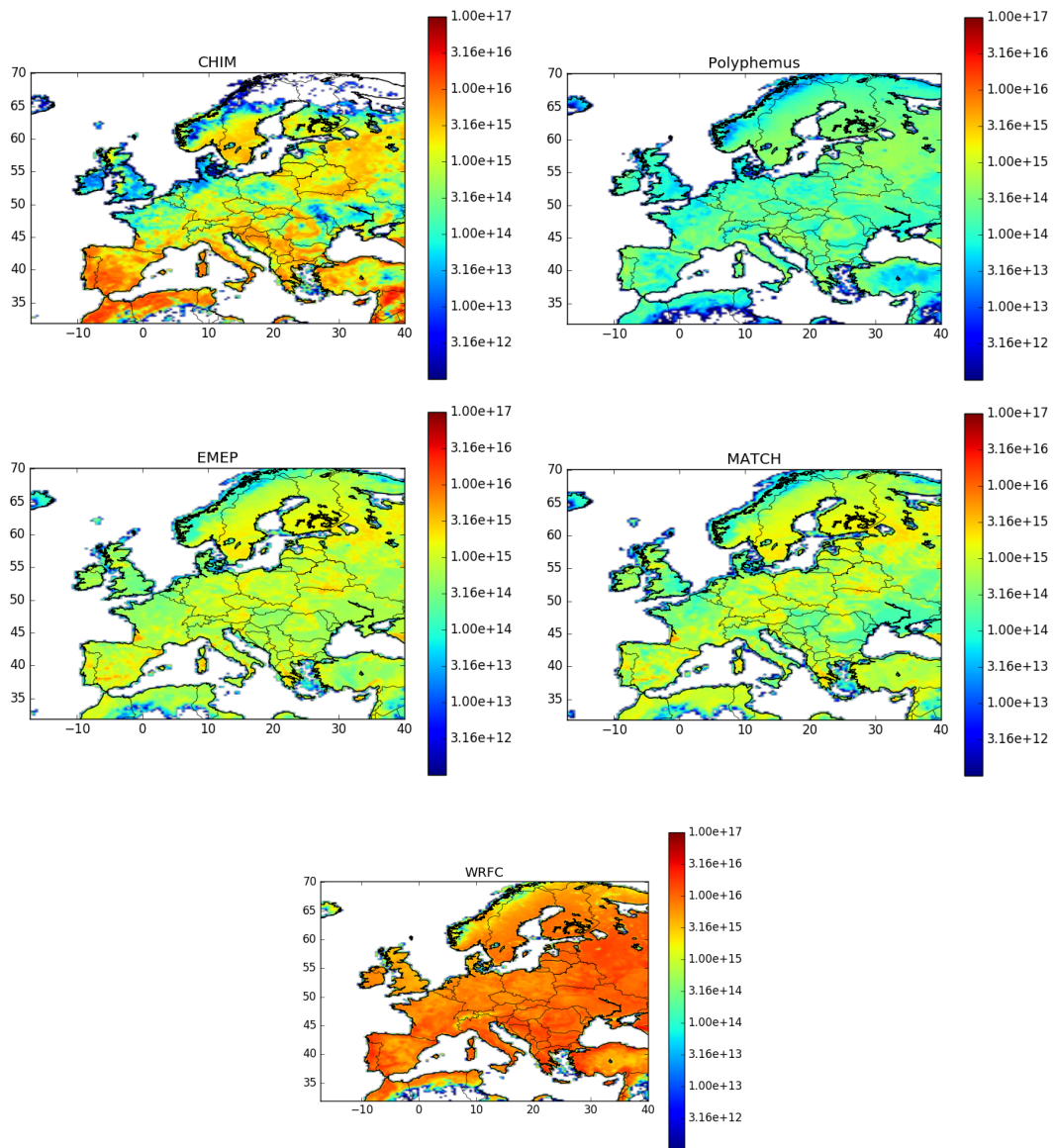


FIGURE A.7 –  $\alpha$ -pinene daily emission averaged over the whole simulation period. WRF emissions correspond to the total of non-Isoprene biogenic precursors. ( $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ )



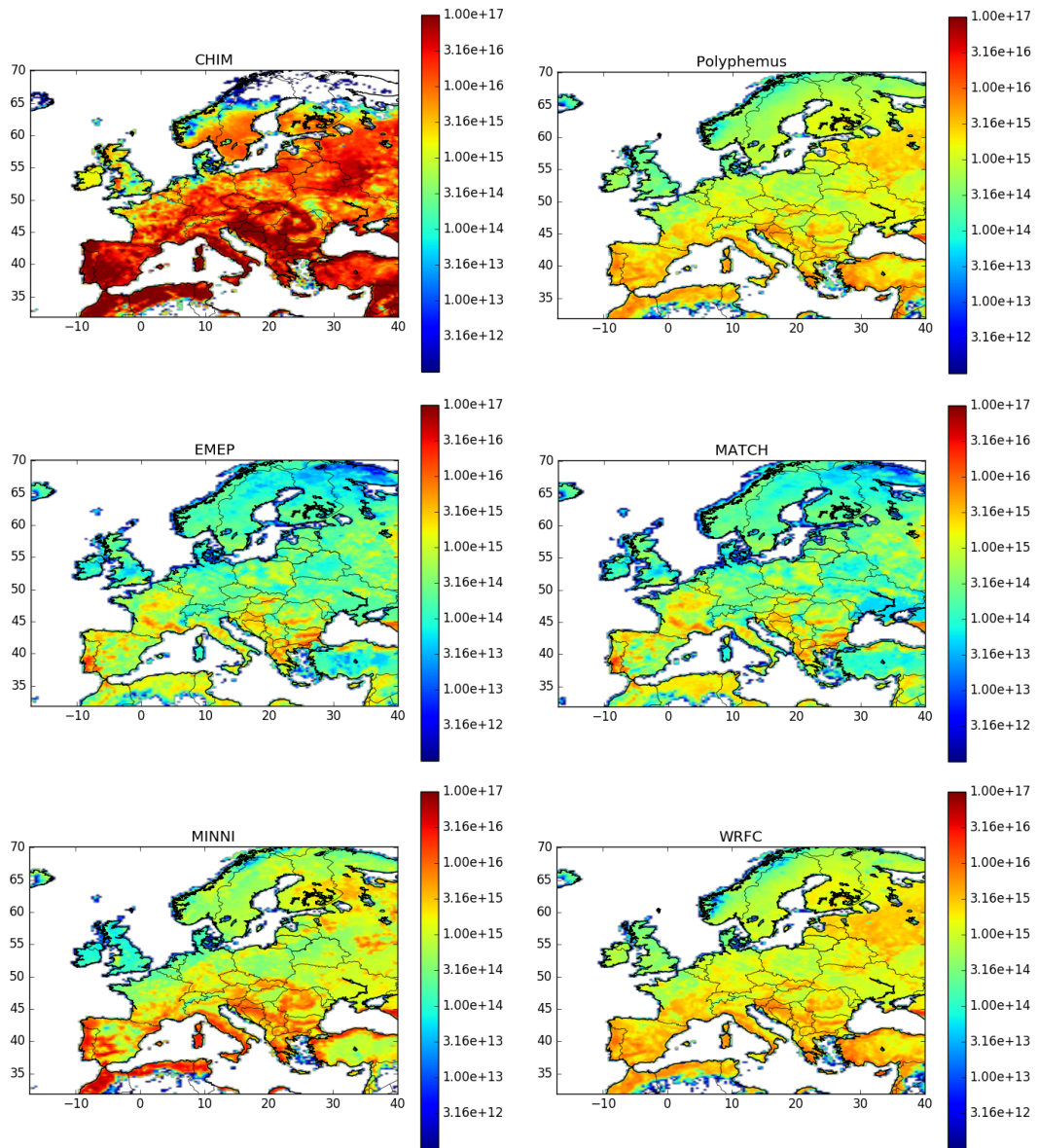


FIGURE A.8 – Isoprene daily emission averaged over the whole simulation period (molecules.cm<sup>-2</sup>)

## Annexe B

# Comparaison des résultats des modèles « Plume-in-Grid » et eulérien de Polyphemus aux mesures de la campagne TEMMAS d'hiver

Cette annexe présente les figures de comparaison des concentrations massiques et du nombre de  $PM_{10}$ , ainsi que la composition chimique modélisée de  $PM_{10}$ , aux mesures réalisées par le LCE à la plate-forme Massalya.

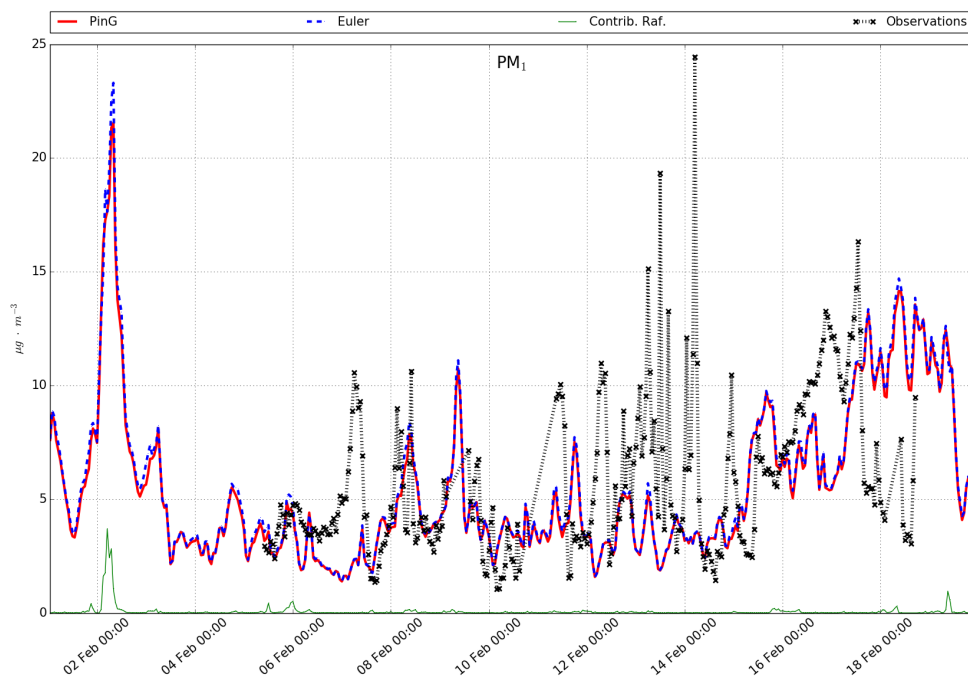


FIGURE B.1 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation des  $PM_{10}$ , en comparaisons aux mesures de l'AMS ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

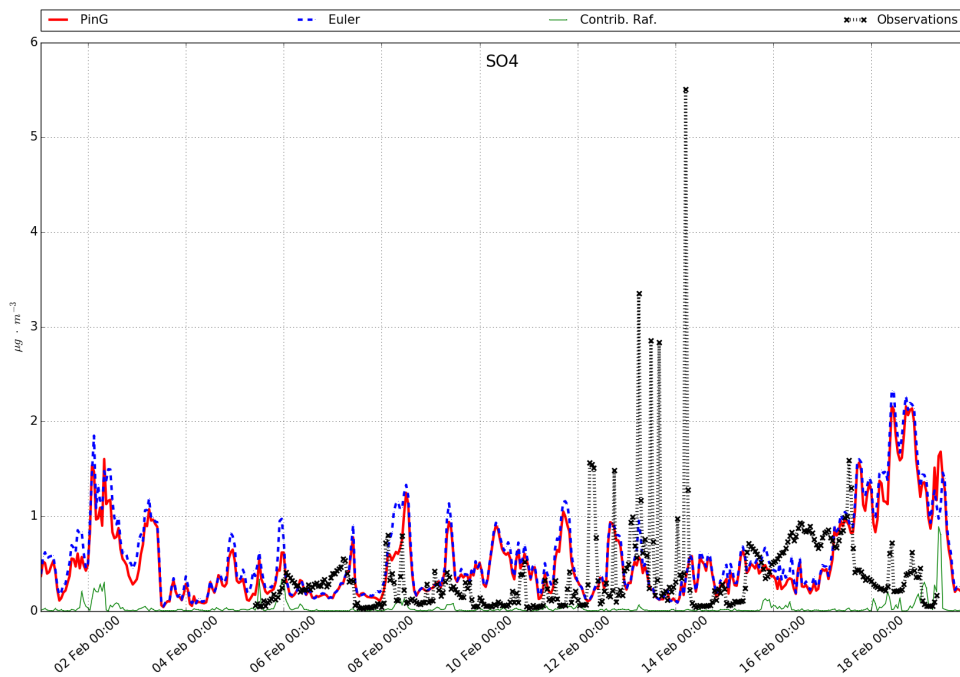


FIGURE B.2 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation du sulfate, en comparaisons aux mesures de l'AMS ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

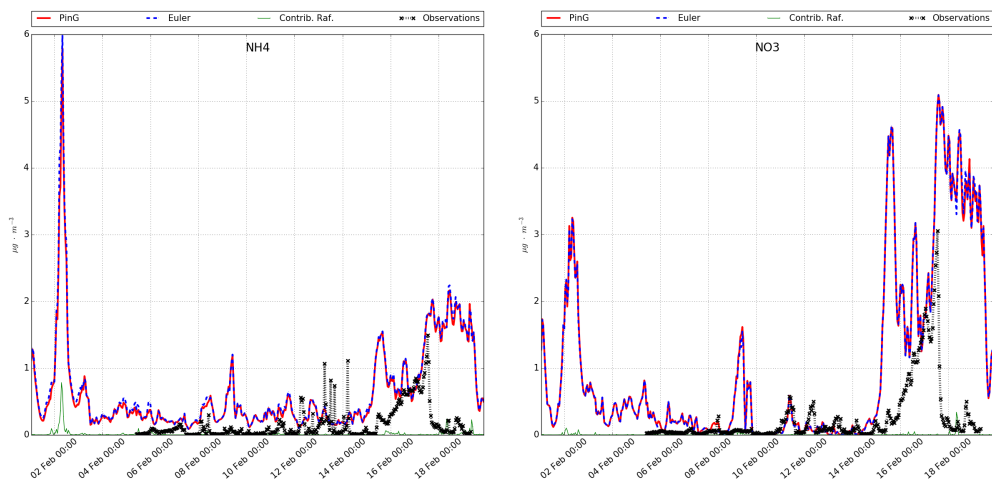


FIGURE B.3 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation de l’ammonium (figure de gauche) et du nitrate (figure de droite), en comparaisons aux mesures de l’AMS ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

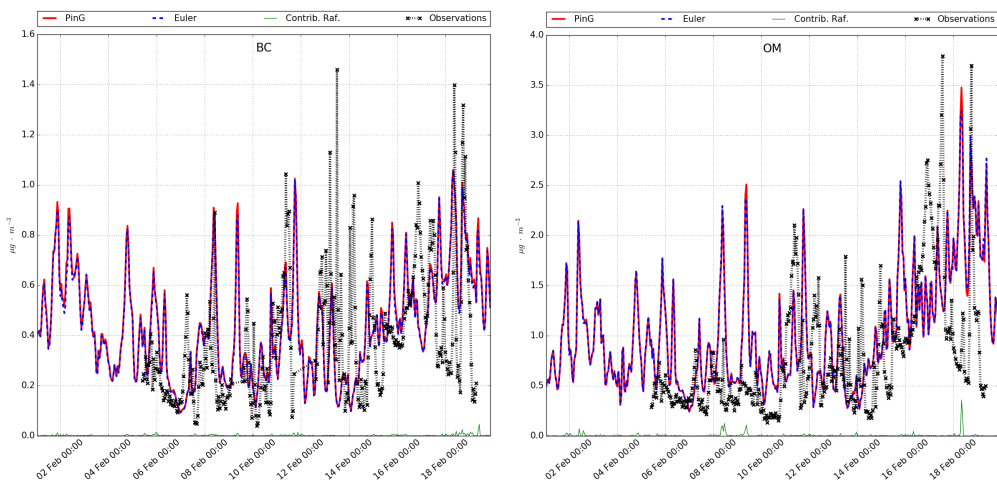


FIGURE B.4 – Résultats des simulations PinG et eulérienne pour la modélisation du carbone suie (figure de gauche) et de la matière organique (figure de droite), en comparaisons aux mesures de l’AMS et du Maap. ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

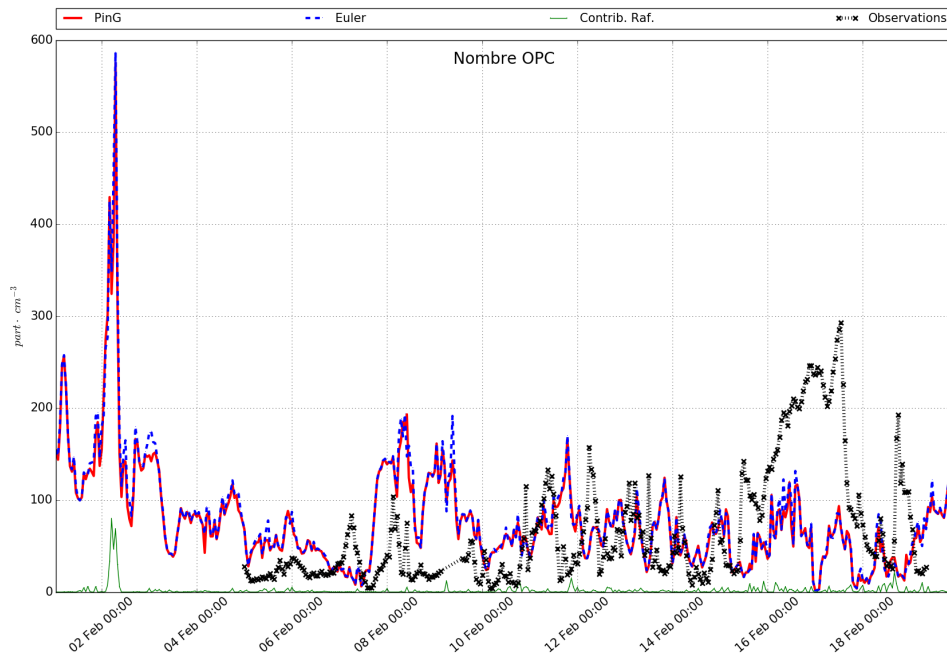


FIGURE B.5 – Concentrations en nombre des particules de diamètre compris entre 0,265 et 32  $\mu\text{m}$  modélisées par les modèles PinG et eulérien, en comparaison aux mesures de l'OPC ( $\text{part. cm}^{-3}$ ).

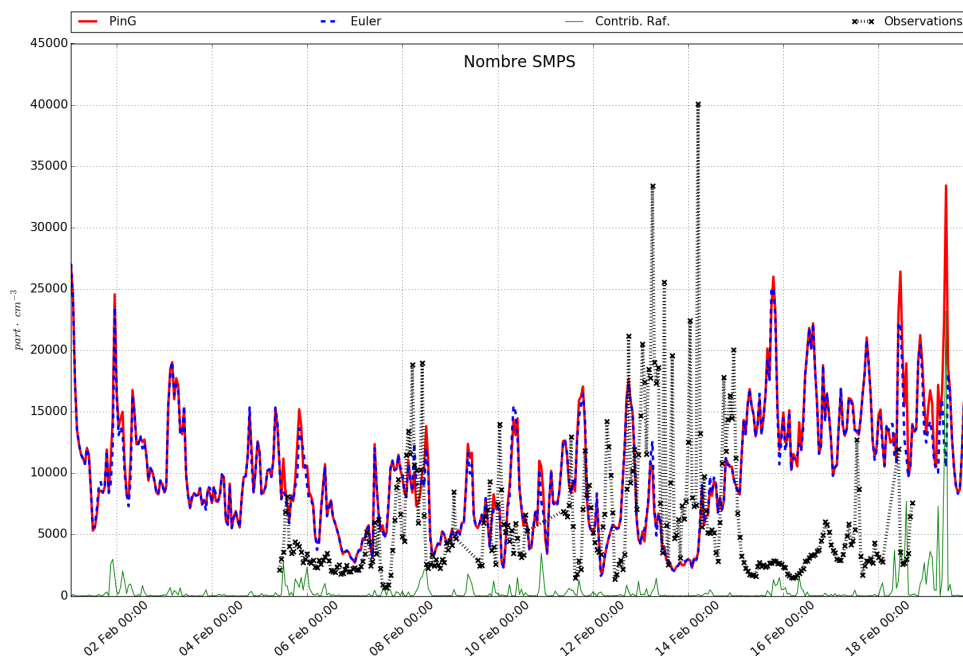


FIGURE B.6 – Concentrations en nombre des particules de diamètre compris entre 15 et 685 nm modélisées par les modèles PinG et eulérien, en comparaison aux mesures du SMPS ( $\text{part. cm}^{-3}$ ).

# Bibliographie

Ackermann, I. J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F. S., Shankar, U. "Modal aerosol dynamic model for Europe : development and first applications." *Atmospheric Environment* 32, 1998 : 2981-2999, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00006-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00006-5).

Amann, M., Bertok, I., Borken-Kleefeld, J., Cofala, J., Heyes, C., Höglund-Isaksson, L., Klimont, Z., Nguyen, B., Posch, M., Rafaj, P., Sandler, R., Schöpp, W., Wagner, F., Winiwarter, W. "Cost-effective control of air quality and greenhouse gases in Europe : Modeling and policy applications." *Environmental Modelling and Software* 26, 2011 : 1489-1501.

Andersson-Sköld, Y., Simpson, D. "Secondary organic aerosol formation in Northern Europe : a model study." *J. Geophys. Res.*, 106, 7357-7374, 2001.

Amann, M., Borken-Kleefeld, J., Cofala, J., Heyes, C., Klimont, Z., Rafaj, P., Purohit, P., Schoepp, W., Winiwarter, W. Future emissions of air pollutants in Europe - Current legislation baseline and the scope for further reductions. Laxenburg, Austria : IIASA, 2012.

Beltman, J. B., Hendricks, C., Tum, M., Schaap, M. "The impact of large scale biomass production on ozone air pollution in Europe." *Atmos. Environ.* 71, 2013 : 352-363.

Bergström, R., Dernier van der Gon, H. A. C., Prévôt, A. S. H., Yttri, K. E., Simpson, D. "Modeling of organic aerosols over Europe (2002-2007) using a volatility basis set (VBS) framework : application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol." *Atmos. Chem. Phys.* 12, 2012 : 8499-8527, doi :10.5194/acp-12-8499-2012.

Bergström, R., Hallquist, M., Simpson, D., Wildt, J., and Mentel, T. F. "Biotic stress : a significant contributor to organic aerosol in Europe." *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13643-13660, doi :10.5194/acp-14-13643-2014, 2014.

Bessagnet, B., Menut, L., Cruci, G., Hodzic, A., Guillaume, B., Lioussé, C., Moukhtar, S., Pun, B., Seigneur, C., Schulz, M. "Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe-focus on secondary organic aerosols." *J. Atmos. Chem.*, 61, 2008 : 175-202, doi :10.1007/s10874-009-9129-2.

Bessagnet, B., Pirovano, G., Mircea, M., Cuvelier, C., Aulinger, A., Calori, G., Ciarelli, G., Manders, A., Stern, R., Tsyro, S., Garcia Vivanco, M., Thunis, P., Pay, M. T., Colette, A., Couvidat, F., Meleux, F., Rouil, L., Ung, A., Aksoyoglu, S., "Baldasano, J. M., Bieser, J., Briganti, G., Cappeletti, A., D'Isodoro, M., Finardi, S., Kranenburg, R., Silibello, C., Carnevale, C., Aas, W., Dupont, J. C., Fagerli, H., Gonzalez, L., Menut, L., Prévôt, A. S. H., Roberts, P., White, L. ." Presentation of the Eurodelta III inter-comparison exercise - Evaluation of the chemistry

transport models performances on criteria pollutants and joint analysis with meteorology, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2016 : 1-61, 10.50194/acp-2015-736.

Binkowski, F. S., Shankar, U. "The Regional Particulate Matter Model : 1. Model description and preliminary results." *J. Geophys. Res.* 100, doi : 10.1029/95JD02093, 1995

Binkowski, F. S. The aerosol portion of Models-3 CMAQ. In *Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling system. Part II : Chapter 9-18.* New-York City : National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, 1999.

Boutahar, J., Lacour, S., Mallet, V., Quélo, D., Roustan, Y. and Sportisse, B. "Development and validation of a fully modular platform for numerical modelling of air pollution : POLAIR,." *Int. J. Environ. Pollut.*, 22, 17-28, 2004.

Boylan, J. W., Russell, A., G. "PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models." *Atmos. Environ.*, 40, 2006 : 4946-4959, doi :10.1016/j.atmosenv.2005.09.087.

Briant, R. and C. Seigneur and M. Gadrat and C. Bugajny. Evaluation of roadway Gaussian plume models with large-scale measurement campaigns *Geosci. Model Dev.* vol. 6, 445-456, doi :10.5194/gmd-6-445-2013 (2013)

Byun, D. W., Schere, K. L. "Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System." *Appl. Mech., Rev.*, 59, 2006 : 51-77.

Carlton, A. and Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Mathur, R., Roselle, S. J., Weber, R. J. G. "CMAQ model performance enhanced when in-cloud SOA is included : Comparison of OC predictions with measurements." *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2008 : 8798-8802.

Carlton, A. G., Bhave, P. V., Napelenok, S. L., Edney, E. O., Sarwar, G., Pinder, R. W., Pouliot, G. A., Houyoux, M. "Model representation of secondary organic aerosol in CMAQv4.7." *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2010 : 8553-8560.

Carter, W. P. L. "Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene." *Atmospheric Environment*, 30, 1996 : 4275-4290, [http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00088-X](http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(96)00088-X).

Chang, W. L., Griffin, R. J., Dabdub, D. "Partitioning phase preference for secondary organic aerosol in an urban atmosphere." *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* 107(15), 2010 : 6705-6710.

Chang, J. et Hanna, S. (2004). Air quality model performance evaluation. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 87 :167-196.

Ciarelli, G., Aksoyoglu, S., Crippa, M., Jimenez, J.-L., Nemitz, E., Sellegri, K., Äijälä, M., Carbone, S., Mohr, C., O'Dowd, C., Poulain, L., Baltensperger, U., Prévôt, A. "Evaluation of European air quality modelled by CAMx including the volatility basis set scheme." *Atmos. Chem. Phys.* 15, 6503-6519, doi : 10.5194/acp-15-6503-2015, 2015.

Colette, A., Andersson, C., Manders, A., Mar, K., Mircea, M., Pay, M.-T., Raffort, V., Tsyro, S., Cuvelier, C., Adani, M., Bessagnet, B., Bergström, R., Briganti, G., Butler, T., Cappelletti, A., Couvidat, F., D'Isodoro, M., Doumbia, T., Fagerli, H. "Granier, C., Heyes, C., Klimont, Z., Ojha, N., Otero, N., Schaap, M., Sindelarova, K., Stegehuis, A., Roustan, Y., Vautard, R., van Meijgaard, E., Vivanco, M. G., Wind, P. : Eurodelta-Trends, a multi-model experiment of air quality hindcast in Europe over 1990-2010. Geoscientific Model Development Discussion, 2017.

Couvidat, F., Debry, E., Sartelet, K., and Seigneur, C. "A hydrophilic/hydrophobic organic (H2O) model : Model development, evaluation and sensitivity analysis." *J. Geophys. Res.*, 117, D10304, doi :10.1029/2011JD017214, 2012.

Couvidat, F., Sartelet, K. "The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP) model : a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach." *Geosci. Model Dev.*, 8, 2015 : 1111-1138.

Couvidat, F., Sartelet, K., Seigneur, C. "Investigating the impact of aqueous-phase chemistry and wet deposition on organic aerosol formation using a molecular surrogate modeling approach." *Environ. Sci. Technol.*, 47, 2013 : 914-922.

Couvidat, F., Bessagnet, B., Garcia-Vivanco, M., Real, E., Menut, L., Colette, A. "Development of an inorganic aerosol model (Chimere 2017 $\beta$ v1.0) : seasonal and spatial evaluation over Europe." *Model Development Discussion*, 2017.

Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., and Tombette, M. "Technical Note : A new Size REsolved Aerosol Model (SIREAM)." *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1537-1547 doi : 10.5194/acp-7-1537-2007, 2007.

Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Basalmo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M. "Geer, A. J.; Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Holm, E. V., Isaksen, L., Källberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J. J., Park, B. K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J. N." Vitard, F. : The ERA-Interim reanalysis : configuration and performance of the data assimilation system, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137, 2011 : 553-597.

Denier van der Gon, H. A. C., Bergström, R., Fountoukis, C., Johansson, C., Pandis, S. N., Simpson, D., and Visschedijk, A. J. H. "Particulate emissions from residential wood combustion in Europe – revised estimates and an evaluation." *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6503-6519, doi :10.5194/acp-15-6503-2015, 2015.

Donahue, N., Robinson, A., Stanier, C., Pandis, S. "Coupled Partitioning, Dilution and Chemical Aging of Semivolatile Organics." *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2006 : 2635-2643.

EPA, US. "Fifth edition. Compilation of air pollutant Emission Factors, Volume 1 : Stationary point and area sources." 2009.

Emmons, L. K., S. Walters, P. G. Hess, J.-F. Lamarque, G. G. Pfister, D. Fillmore, C. Granier, A. Guenther, D. Kinnison, T. Laepfle, J. Orlando, X. Tie, G. Tyndall, C. Wiedinmyer, S.



L. Baughcum, and S. Kloster : Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geosci. Model Dev.*, 3, 43-67, 2010

Favez, O. Programme CARA : Bilan des travaux 2014-2015. France : INERIS, 2015.

Fountoukis, C., Nenes, A. "ISORROPIA II : a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for  $K^+$ - $Ca^{2+}$ - $Mg^{2+}$ - $NH_4^+$ - $Na^+$ - $SO_4^{2-}$ - $NO_3^-$ - $Cl^-$ - $H_2O$  aerosols." *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2012 : 4639-4659.

Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., and Legrand, M. "Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe : primary/secondary, natural/anthropogenic, fossil/biogenic origin." *J. Geophys. Res.*, 112, D23S04, doi :10.1029/2006JD008094, 2007.

Genberg, J., Hyder, M., Stenström, K., Bergström, R., Simpson, D., Fors, E., Jönsson, J. Å., Swietlicki, E. "Source apportionment of carbonaceous aerosol in southern Sweden." *Atmos. Chem. Physics*, 11, 11387-11400, 2011.

Grell, G. A., Peckham, S. E., Schmitz, R., McKeen, S. A., Frost, G., Skamarock, W. C., Eder, B. "Fully coupled "online" chemistry within the WRF model." *Atmospheric Environment*, 39, 2005 : 6957-6975, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>.

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., Geron, C. "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)." *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2006 : 3181-3210.

Guenther, A., Jiang, X., Heald, C., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L., Wang, X. "The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1) : an extended and updated framework for modeling biogenic emissions." *Geosci. Model Dev.*, 5, 1471-1492, doi :10.5194/gmd-5-1471-2012, 2012.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrman, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prevot, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Sz-migielski, R., Wildt, J. "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol : current and emerging issues." *Atmos. Chem. Physics*, 9, 5155-523, 2009

Hanna, S. R., Lu, Z., Frey, H. C., Wheeler, N., Vukovich, J., Arunachalam, S., Fernau, M. et Hansen, D. A. (2001). Uncertainties in predicted ozone concentrations due to input uncertainties for the UAM-V photochemical grid model applied to the July 1995 OTAG domain. *Atmos. Env.*, 35(5) :891903.

Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M., Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H., Weber, R. J. "A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models." *Geophys. Res. Lett.*, 32, 2005 : L18809, doi :10.1029/2005GL023831.

Henze, D. K., Seinfeld, J. H., Ng, N. L., Kroll, J. H., Fu, T.-M., Jacob, D. J., Heald, C. L. "Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons : high-

vs. low-yield pathways." *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2008 : 2405-2420, doi :10.5194/acp-8-2405-2008.

Hildebrandt, L., Donahue, N. M., Pandis, S. N. "High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 2009 : 693-733.

Horowitz, L. W., Walters, S., Mauzerall, D. L., Emmons, L. K., Rasch, P., J., Granier, C., Tie, X., Lamarque, J.-F., Schultz, M., Tyndall, G., Orlando, J. J., Brasseur, G. P. "A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of MOZART, version 2." *J. Geophys. Res.* 108(D24), 2003 : 4784, doi :10.1029/2002JD002853.

Jacob, D., Petersen, J., Eggert, B., Alias, A., Christensen, O., Bouwer, L., Braun, A., Colette, A., Déqué, M., Georgievski, G., Georgopoulou, E., Gobiet, A., Menut, L., Nikulin, G., Haensler, A., Hempelmann, N., Jones, C., Keuler, K., Kovats, S., Kraner, N., Kotlarski, S., Kriegsmann, A., Martin, E., Meijgaard, E., Moseley, C., Pfeifer, S., Preuschmann, S., Radermacher, C., Radtke, K., Rechid, D., Rounsevell, M., Samuelsson, P., Somot, S., Soussana, J.-F., Teichmann, C., Valentini, R., Vautard, R." Weber, B., Yiou, P. : EURO-CORDEX : new high-resolution climate change projections for European impact research, *Regional Environmental Change*, 2013 : 1-16.

Junker, C., Liousse, C. "A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997." *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2008 : 1195-1207, doi :10.5194/acp-8-1195-2008.

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., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R. "Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J. : Organic aerosol and global climate modelling : a review." *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2005 : 1053-1123, doi :10.5194/acp-5-1053-2005.

Karamchandani, P., Santos, L., Sykes, I., Zhang, Y., Tonne, C. and Seigneur, C. "Development and evaluation of a state-of-the-science reactive plume model." *Environ. Sci. Technol.*, 34, 870-880, doi :10.1021/es990661v., 2000.

Karamchandani, P., Seigneur, C., Vijayaraghavan, K. et Wu, S. (2002). Development and application of a state-of-the-science plume-in-grid model. *J. Geophys. Res.*, 107(D19)

Karamchandani, P., Vijayaraghavan, K., Yen, S., Seigneur, C. et Edgerton, E. (2006). Plume-in-grid modeling for particulate matter. *Atmos. Env.*, 40(38) :72807297

Karamchandani, P., Vijayaraghavan, K. and Yarwood, G. "Sub-grid scale plume modeling." *Atmosphere*, 2, 389-406, doi :10.3390/atmos2030389, 2011.

Kim, Y., Couvidat, F., Sartelet, K., Seigneur, C. "Comparison of different gas-phase mechanisms and aerosol modules for simulating particulate matter formation." *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2011b : 1218-1226.

Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C. "Comparison of two gas-phase chemical kinetic mechanisms of ozone formation over Europe." *J. Atmos. Chem.*, 62, 2010 : 89-119, doi :10.1007/s10874-009-9142-5.

Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C. "Formation of secondary aerosols over Europe : comparison of two gas-phase chemical mechanisms." *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2011a : 583-598, doi :10.5194/acp-11-583-2011.

Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C., Charron, A., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., Marchand, N., Polo, L. "Effect of measurement protocol on organic aerosol measurements of exhaust emissions from gasoline and diesel vehicles." *Atmos. Environ.*, 140, 2016 : 176-187.

Kim, Y., Seigneur, C. and Duclaux, O. "Development of a plume-in-grid model for industrial point and volume sources : application to power plant and refinery sources in the Paris region." *Geosci. Model Dev.*, 7, 569-585, doi :10.5194/gmd-7-596-2014, 2014.

Klimont, Z., Hoeglund-Isaksson, L., Heyes, C., Rafaj, P., Schoepp, W., Cofala, J., Purohit, P., Borken-Kleefeld, J., Kupiainen, K., Kiesewetter, G., Winiwarter, W., Amann, M., Zhao, B., Wang, S., Bertok, I., Sander, R. "Global scenarios of air pollutants and methane : 1990-2050." in prep. (in prep), 2016a.

Klimont, Z., Kupiainen, K., Heyes, C., Purohit, P., Cofala, J., Rafaj, P., Schoepp, W. "Global anthropogenic emissions of particulate matter." in prep., 2016b.

Koebler, R., Seufert, G. Novel Maps for Forest Tree Species in Europe, A changing Atmosphere. Torino, Italy : 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, 2001.

Korsakissok, I. and Mallet, V. "Comparative study of Gaussian dispersion formulas within the Polyphemus Platform : evaluation with Prairie Grass and Kincaid Experiments." *J. Appl. Meteor. Climatol.*, 48,2459-2473, 2009.

Korsakissok, I. and Mallet, V. "Development and application of a reactive plume-in-grid model : evaluation over Greater Paris,." *Atmos. Chem. Phys.*, 10,8917-8931, doi :10.5194/acp-10-8917-2010,2010a, 2010.

Korsakissok, I. and Mallet, V. "Subgrid-scale treatment for major point sources in an Eulerian model : a sensitivity study on the European Tracer Experiment (ETEX) and Chernobyl cases,." *J. Geophys. Res.*, 115, D03303, doi : 10.1029/2009JD012734, 2010b, 2010.

Kotlarski, S., Keuler, K., Christensen, O. B., Colette, A., Déqué, M., Gobiet, A., Goergen, K., Jacob, D., Lüthi, D., van Meijgaard, E., Nikulin, G., Schär, C., Teichmann, C., Vautard, R., Warrach-Sagi, K., Wulfmeyer, V. "Regional climate modeling on European scales : a joint standard evaluation of the EURO-CORDEX RCM ensemble." *Geosci. Model Dev.*, 7, 2014 : 1297-1333.

Kroll, J., Ng, N., Murphy, S., Flagan, R., Seinfeld, J. "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation." *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2006 : 1869-1877, doi :10.1021/es0524301.

Langner, J., Bergström, R., Pleijel, K. European scale modeling of sulphur, oxidized nitrogen and photochemical oxidants. Model development and evaluation for the 1994 growing season. Norrköping, Sweden : Swedish Met. and Hydrol. Inst., 1998.

Legrand, M., Puxbaum, H. "Summary of the CARBOSOL project : Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe." *J. Geophys. Res.*, 112, 2007 : D23D01, doi :10.1029/2006JD008271.

Mallet, V. et Sportisse, B. (2006). Uncertainty in a chemistry-transport model due to physical parameterizations and numerical approximations : An ensemble approach applied to ozone modeling. *J. Geophys. Res.*, 111 :D01302.

Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, E., Korsakissok, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., Foudhil, H. "Technical note : The air quality modeling system Polyphemus." *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2007 : 5479-5487, doi :10.5194/acp-7-5479-2007.

Mar, K. A., Ojha, N., Pozzer, A., Butler, T. M. "Ozone air quality simulations with WRF-Chem (v3.5.1) over Europe : model evaluation and chemical mechanism comparison." *Geosci. Model Dev.*, 9, 2016 : 3699-3728, 1.5194/gmd-9-3699-2016.

Matsugana, A., Docherty, K. S., Lim, Y. B., Ziemann, P. J. "Composition and yields of secondary organic aerosol formed from OH radical-initiated reactions of linear alkenes in the presence of NO<sub>x</sub> : Modeling and measurements." *Atmos. Environ.* (Atmos. Environ.), 43), 2009 : 1349-1357.

Meijgaard, E. v., van Ulft, L. H., Lenderink, G., de Roode, S. R., Wipfler, L., Boers, R., and Timmermans, R. M. A. : Refinement and application of a regional atmospheric model for climate scenario calculations of Western Europe, *KvR 054/12*, 44, 2012.

Meng, R.Z., Karamchandani, P., and Seigneur, C. "Simulation of stack plume opacity." *J. Air Waste Manage Assoc.*, 50.869-874, 2000.

Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Mongre, J. L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., Vivanco, M. G. "CHIMERE 2013 : a model for regional atmospheric composition modelling." *Geosci. Model Dev.*, 6, 2013 : 981-1028.

Mircea, M., Grigoras, G., D'Isodoro, M., Righini, G., Adani, M., Briganti, G., Ciancarella, L., Cappelletti, A., Calori, G., Cionni, I., Cremona, G., Finardi, S., Larsen, B. R., Pace, G., Perrino, C., Piersanti, A., Silibello, C., Vitali, L., Zanini, G. "Impact of grid resolution on aerosol predictions : a case study over Italy." *Aerosol and Air Quality Research*, 2016 : 1253-1267, doi :10.4209/aaqr.2015.02.0058.

Morino, Y., Tanabe, K., Sato, K., Ohara, T. Secondary organic aerosol model intercomparison based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 2014 : 13489-13505.

Morris, R., Yarwood, G., Emery, C., Koo, B. et Wilson, G. M. (2003). Development of the CAMx one-atmosphere air quality model to treat ozone, particulate matter, visibility and air toxics and application for State Implementation Plans (SIPs). AWMA specialty conference, Guideline on air quality models : The path forward, available at [http://www.camx.com/publ/pdfs/AWMA\\_AQGuidelines03\\_Paper9\\_CAMx.pdf](http://www.camx.com/publ/pdfs/AWMA_AQGuidelines03_Paper9_CAMx.pdf)

Mozurkewich, M. "Effect of competitive adsorption on polar stratospheric cloud reactions." *Geophys. Res. Lett.* 20, doi : 10.1029/93GL00475, 1993.

Murphy, B. N., Pandis, S. N. "Simulating the formation of semivolatile primary and secondary organic aerosol in a regional chemical transport model." *Environ. Sci. Technol.*, 43(13), 2009 : 4722-4728.

Nenes, A., Pandis, S. N., and Pilinis, C. "ISORROPIA : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols." *Aquat. Geochem.*, 4, 123-152, doi :10.1023/A :1009604003981, 1998.

Odum, J. R., Hoffmann, F., Bowmas, D., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. "Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields." *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1996 : 2580-2585, doi :10.1021/es950943.

Pio, C. A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., Schock, M. "Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe." *J. Geophys. Res.*, 112, 2007 : D23S02, doi :10.1029/2006JD008038.  
Polichetti, G., Cocco, S., Spinali, A., Trimarco, V., and Nu nziata, A. : Effects of particu- late matter (PM 10, PM 2.5 and PM 1) on the cardiovascular syst em, *Toxicology*, 261, 1–8, 2009.

Pozzoli, L., Janssens-Maenhout, G., Diehl, T., Bey, I., Schultz, M. G., Feichter, J., Vignati, E., Dentener, F. "Re-analysis of tropospheric sulfate aerosol and ozone for the period 1980-2005 using the aerosol-chemistry-climate model ECHAM5-HAMMOZ." *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2011 : 9563-9594, doi :10.5194/acp-11-9563-2011.

Pun, B. "Development and initial application of the sesquiversion of MADRID." *J. Geophys. Res.*, 113, 2008 : D12212, doi :10.1029/2008JD009888.

Pun, B., Seigneur, C., Lohman, K. "Modeling secondary organic aerosol via multiphase partitioning with molecular data." *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2006 : 4722-4731.

Pun, B., Wu, S.-Y., Seigneur, C., Seinfeld, J. H., Griffin, R. J., Pandis, S. N. "Uncertainties in modeling secondary organic aerosols : three-dimensional modeling studies in Nashville/western Tennessee." *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2003 : 3647-3661.

Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrus, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitzemberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A. "Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M. Wiedensohler, A., Raes, F. : "A European aerosol phenomenology - 3 : Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.*, 44, 2010 : 1308-1320.

Robertson, L., Langner, J., Engardt, M. "An Eulerian Limited-Area Atmospheric Transport Model." *Journal of Applied Meteorology*, 38, 1999 : 190-210.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., Pandis, S. N. "Rethinking organic aerosols : Semivolatile emissions and photo-chemical aging." *Science*, 315, 2007 : 1259-1262, doi :10.1126/science.1133061.

Russell, A. G., and R. Dennis (2000), NARSTO critical review of photochemical models and modeling, *Atmos. Environ.*, 34, 2283-2324,10.1016/S1352-2310(99)00468-9.

Sartelet, K. N., Debry, E., Fahey, K., Roustan, Y., Tombette, M. and Sportisse, B. "Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system : Part I-Model-to-data comparison for 2001,." *Atmos. Environ.*, 41, 6116-6131, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.04.024, 2007.

Sartelet, K., Couvidat, F., Roustan, Y., Seigneur, C. "Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America." *Atmos. Environ.*, 53, 2012 : 131-141.

Sartelet, K., Couvidat, F., Seigneur, C., and Roustan, Y. "Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America." *Atmos. Environ.*, 53, 131-141, 2012.

Sarwar, G., Luecken, D., Yarwood, G., Whitten, G., Z., Carter, W. P. L. "Impact of an updated carbon bond mechanism on predictions from the CMAQ modeling system : Preliminary assessment." *J. Appl. Meteorol. Climatol.*, 47, 2008 : 3-14, doi :10.1175/2007JAMC1393.1.

Sauter, F., Van der Swaluw, E., Manders-Groot, A., Wichink Kruit, R., Segers, A., Eskes, H. LOTOS-Euros v1.8 Reference guide. Utrecht, The Netherlands : TNO, 2012.

Saxena, P., Hildemann, L., McMurry, P. H., Seinfeld, J., H. "Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles." *J. Geophys. Res.*, 100, 1995 : 18,755-18,770, doi :10.1029/95JD01835.

Schaap, M., Timmermans, R. M. A., Roemer, M., Boersen, G. A. C., Builtjes, P., Sauter, F., Velders, G., Beck, J. "The LOTOS-EUROS model : description, validation and latest developments." *International Journal of Environment and Pollution*, 32, 2008 : 270-290.

Schaap, M., Manders, A. M. M., Hendriks, E. C. J., Cnossen, J. M., Segers, A. J. S., Denier van der Gon, H., Jozwicka, M., Sauter, F. J., Velders, G. J. M., Matthijsen, J., and Builtjes, P. J. H. : Regional Modelling of Particulate Matter for the Netherlands Netherlands Research Program on Particulate Matter, 2009.

Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S., Ebel, A. "Modelling the formation of secondary organic within a comprehensive air quality model system." *J. Geophys. Res.*, 106, 2001 : 28275-28293.

Seaton, A., Godden, D., MacNee, W., and Donaldson, K. : Particulate air pollution and acute health effects, *The Lancet*, 345, 176-178, 1995.

Seigneur, C., Lohman, K., Vijayaraghavan, K., Jansen, J., and Levin, L. "Modeling atmospheric mercury deposition in the vicinity of power plants,." *J. Air. Waste Manag. Assoc.*, 56, 743-751, 2006.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.,. *Atmospheric Chemistry and Physics, from air pollution to*

climate change. New York, USA : John Wiley and Sons, I., 1998.

Simpson, D., Benedictow, A., Berge, H., Bergström, R., Emberson, L. D., Fagerli, H., Flechard, C. R., Hayman, G. D., Gauss, M., Jonson, J. E., Jenkin, M. E., Nyiri, A., Richter, C., Semeena, V. S., Tsyro, S., Tuovinen, J. P., Valdebenito, A., Wind, P. "The EMEP MSC-W chemical transport model - technical description." *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2012 : 7825-7865.

Simpson, D., Guenther, A., Hewitt, C., Steinbrecher, R. "Biogenic emissions in Europe 1. Estimates and uncertainties." *J. Geophys. Res.*, 100, 1995 : 22875-22890.

Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M. A. K., Owen, S., Pierce, T. E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrason, L., Öquist, M. G. "Inventorying emissions from Nature in Europe." *J. Geophys. Res.*, 104, 1999 : 8113-8152.

Simpson, D., Yttri, K. E., Klimont, Z., Kupiainen, K., Caseiro, A., Glencsér, A., Pio, C., Puxbaum, H., Legrand, M. "Modeling carbonaceous aerosol over Europe : analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns." *J. Geophys. Res.*, 112, 2007 : D23S14, doi :10.1029/2006JD008158.

Skamarok, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Huang, X.-Y., Wang, W., and Powers, J. G. A description of the Advanced Research WRF version 3. NCAR technical note-475. available at [http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/arw\\_v3.pdf](http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/arw_v3.pdf), 2008.

Solazzo, E., Bianconi, R., Pirovano, G., Matthias, V., Vautard, R., Moran, M. D., Appel, K. W., Bessagnet, B., Brandt, J., Christensen, J. H., Chemel, C., Coll, I., Feirreira, J., Forkel, R., Francis, X. V., Grell, G., Grossi, P., Hansen, A. B., Miranda, A. I., Nopmongkol, U., Prank, M., Sartelet, K., Shaap, M., Silver, J. D., Sokhi, R., S., Vira, J., Werhahn, J., Wolke, R., Yarwood, G., Zhang, J., Rao, S. T., Galmarini, S. (2012) : Operational model evaluation for particulate matter in Europe and North America in the context of AQMEII. *J. Atmos. Environ.* 53. 75-92

Stegehuis, A. I., Vautard, R., Ciais, P., Teuling, A. J., Miralles, D. G., Wild, M. "An observation-constrained multi-physics WRF ensemble for simulating European mega heat waves." *Geosci. Model Dev.*, 8, 2015 : 2285-2298, 10.5194/gmd-8-2285-2015.

Stockwell, W. R., Middleton, P., Chang, J. S., Tang, X. "The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling." *Journal of Geophysical Research : Atmosphere*, 95, 1990 : 16343-16367, 10.1029/JD095iD10p16343.

Terrenoire, E., Bessagnet, B., Rouil, L., Tognet, F., Pirovano, G., Létinois, L., Beauchamp, M., Colette, A., Thunis, P., Amann, M., Menut, L. "High-resolution air quality simulation over Europe with the chemistry transport model CHIMERE." *Geosci. Model Dev.*, 8, 2015 : 21-42.

Thunis P., E. Georgieva, S. Galmarini (2010) : Procedure for Air Quality Models Benchmarking. Institute for Environment and Sustainability, Joint Research Center.

Tolbert, P. E., Mulholland, J. A., Macintosh, D. L., Xu, F., Daniels, D., Devine, O. J., Carlin, B. P., Klein, M., Butler, A. J., Nordenberg, D. F., et al. : Air quality and pediatric emergency room visits for asthma and Atlanta, Georgia, *American journal of epidemiology*, 151, 798-810, 2000.

Turpin, B., J., Lim, H.-J. "Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations : Revisiting common assumptions for estimating organic mass." *Aerosol. Sci. Technol.*, 35, 2001 : 602-610, doi :10.1080/02786820119445.

Twomey, S. : The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds, *Journal of the atmospheric sciences*, 34, 1149–1152, 1977.

Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R., Molina, M. J. "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution : Rapid and higher than expected." *Geophys. Res. Lett.*, 33, 2006 : L17811, doi :10.1029/2006GL026899.

Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M., and Whitten, G. Update to the carbon bound chemical mechanism : CB05 final report to the US EPA, RT-0400675, available at : [http://www.camx.com/publ/pdfs/CB05\\_Final\\_Report\\_120805.pdf](http://www.camx.com/publ/pdfs/CB05_Final_Report_120805.pdf). 2005.

Yttri, K. E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J. N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M. C., Forster, C., Hanssen, J. E., Hansson, H. C., Jennings, S. G., Maenhaut, W., Putaud, J. P., and Tørseth, K. : Elemental and organic carbon in PM<sub>10</sub> : a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5711-5725, doi :10.5194/acp-7-5711-2007, 2007.

Yuan, H., Dai, Y., Xiao, Z., Ji, D., Shangguan, W. "Reprocessing the MODIS Leaf Area Index Products for Land Surface and Climate Modelling." *Remote Sensing of Environment*, 155, 2011, 1171-1187, doi :10.1016/j.rse.2011.01.001.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., 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. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Worsnop, D. R. " Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere mid-latitude, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 2007 : L13801, doi :10.1029/2007GL029979.

Zhang, Y., Saterlet, K., Wu, S.-Y., Seigneur, C. : Application of WRF/Chem-MADRID and WRF/Polypheumus in Europe, Part 1 : Model description, evaluation of meteorological predictions, and aerosol-meteorology interactions. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 6807-6843, 2013