



HAL
open science

Développement du service d'observation PAES : pollution atmosphérique à l'échelle synoptique, bilan de l'ozone dans la troposphère libre

Amandine Chevalier

► **To cite this version:**

Amandine Chevalier. Développement du service d'observation PAES: pollution atmosphérique à l'échelle synoptique, bilan de l'ozone dans la troposphère libre. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00193744

HAL Id: tel-00193744

<https://theses.hal.science/tel-00193744>

Submitted on 4 Dec 2007

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.

UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité :

Physique - Chimie de l'Atmosphère

Présentée et soutenue publiquement par

Amandine CHEVALIER

le 24 octobre 2007

Titre :

**DÉVELOPPEMENT DU SERVICE D'OBSERVATION PAES :
POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE À L'ÉCHELLE SYNOPTIQUE,
BILAN DE L'OZONE DANS LA TROPOSPHÈRE LIBRE**

Jury :

Serge Chauzy	Président
Gérard Ancellet	Rapporteur
Paolo Laj	Rapporteur
Hervé Delbarre	Examineur
Pierre Pernot	Examineur
Robert Delmas	Directeur de thèse
François Gheusi	Co-Directeur de thèse

Merci !

Je souhaite profiter de ces quelques lignes pour adresser des remerciements tous particuliers à tous les gens qui ont contribué, de près ou de loin, au travail réalisé lors de ma thèse, de ceux qui ont motivé mon goût pour la cause environnementale (et en particulier celle de la qualité de l'air), à ceux qui m'ont accompagné scientifiquement, matériellement, affectivement pendant la thèse.

Mes premiers remerciements s'adressent à Robert Delmas et à François Gheusi, qui ont, l'un et l'autre, encadré mes travaux de thèse. Merci de m'avoir offert la possibilité de découvrir pendant la thèse une vision très complète des problèmes de pollution atmosphérique, me faisant mener des activités très variées : campagnes de terrain (PIC 2005), base de données (PAES), modélisation (Mésos-NH). Merci pour votre appui scientifique. J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury, pour leur présence, et l'évaluation du travail réalisé : Gérard Ancellet, Serge Chauzy, Hervé Delbarre, Robert Delmas, François Gheusi, Paolo Laj et Pierre Pernot. Enfin, je voudrais aussi remercier chaleureusement Valérie Simon (ENSIACET), qui m'a fortement sensibilisée à la cause de l'air avant de m'engager dans cette thèse.

Un grand merci au "Service après vente PAES" : François, Gilles, Jean-Marc, Paul, Robert et Yves. J'ai beau avoir travaillé sur PAES pendant trois ans, je ne mesure toujours pas à quel point le travail, réalisé dans l'ombre, est important. Merci aussi aux équipes du LAMP à Clermont qui oeuvrent pour la même cause, en particulier Jean-Marc et Paolo.

Merci à toute l'équipe PIC 2005, du Laboratoire d'Aérodynamique (Toulouse et Lannemezan), du Service d'Aéronomie (Paris) et du Laboratoire de Physique Chimie Atmosphérique (Dunkerque) pour cette campagne dans la bonne humeur : Augustin, Bernard, Céline, Christoforos, Fabienne (merci spécial pour ta disponibilité et ton aide), François & François, Frédérique, Gérard, Gilles, Hervé, Jean-Marc, Jean-Pierre, Jérôme, Juan, Marc, Marie, Marie, Patrick, Paul, Robert, Thierry et Yves.

La première étape de la thèse consiste à dompter mon ordinateur ! Je ne remercierai jamais assez Laurent, Jérémy, Serge, Juan et Didier, pour leur efficacité, leur patience et surtout...le temps passé en ma compagnie (enfin, moi, mon ordinateur, mes scripts, mon fortran, mes problèmes de bashrc...) ! Après toutes ces épreuves techniques, j'ai pu aborder la modélisation...Mésos-NH, MOCAGE. Merci à François, Jacqueline, Jean-Pierre, Juan, Patrick pour toute l'aide fournie avec Mésos-NH (et diaprolog !), et à Anne Dufour, Françoise Cheroux, Nicolas pour les données et l'aide fournie avec MOCAGE. Et avant, merci à Yves Goddérès (LMTG) de m'avoir initié et donné goût à la modélisation.

Merci à toute l'équipe O3P. Merci particuliers à Carlos, Céline, Jean-Luc, Jean-Pierre, Régina et Valérie pour leurs conseils et leur collaboration. Merci aux "tuyaux théasrds"

au sein de O3P, et avec les autres équipes : Jérôme, Marc, Marielle, Nath', Nicolas, Oliv'.
Merci aussi à une ancienne O3P : Claire Sarrat.

Une thèse, c'est aussi avant tout un laboratoire d'accueil, un financement et un suivi.
Merci à Robert Delmas puis à Frank Roux qui m'ont accueillie au Laboratoire d'Aérodynamique
et merci plus généralement à tout le personnel du LA. Merci aussi à Nathalie Poisson,
ma référente ADEME au cours de ma thèse. Merci à tous ceux et celles qui font tourner
la logistique, particulièrement à Gisèle, Karine, Martie-Isabelle, Monique et Serge. Enfin,
merci aux membres de mon comité de thèse, François, Nathalie, Paolo, Robert, de m'avoir
suivie et orientée sur mes travaux de thèse.

Merci à l'ADEME (Nathalie Poisson, Souad Boualala, Patrice Coddeville), aux diffé-
rents laboratoires suisses que j'ai pu contacter, et à Carlos de m'avoir fourni ma nourriture
spirituelle (les données MERA et celles des différents réseaux européens!)

Enfin, merci à Marielle et Antoine pour la relecture de mon manuscrit, et à Valérie
pour la répétition de thèse.

Une pensée chaleureuse pour tous les thésards, post-docs et stagiaires du labo, particu-
lièrement les copains les plus proches : Ana, Carlos, Damien, Dorothée, Eugénie, Jérôme,
Marc, Marielle, Marine, Nath', Nicolas, Oliv', Steph', Sylvain.

Merci à tous ceux qui ont animé le tea-time à la cafétéria : Carlos, Claire, Corinne &
Corinne, Damien, Marc, Marielle, Michel, Nath', Oliv', Valérie, Véronique.

Merci à ceux qui m'ont accompagnée jusqu'à la thèse : Anthony, Aurélie, Béné, Claire,
Damien, Emilie et les copains d'avant ! Merci aussi à tous les copains de Toulouse extérieurs
au LA qui m'ont accompagnée pendant la thèse : Alice, Jean-Pierre, Nico et bien sur aussi
Aurélie et Anthony ! Un grand merci enfin à Carole (LMTG). Coucou enfin à Céline, Patrick
(LPCA) et Christoforos (SA), en souvenir de Vienne...

Remerciements spéciaux à Jérôme et Marielle, mes super co-bureaux, pour leur aide
quotidienne, leur bonne humeur et surtout leurs qualités vocales inégalables et inégalées.

Je remercie ma famille (au sens large) qui m'a sensibilisée à l'environnement dès mon
plus jeune âge. En souvenir de crépuscules automnaux en compagnie du cerf sur des airs
de brame (et pas Brahms), ou de longues discussions animées sur "comment vivre le plus
écologiquement possible", merci à Antoine, Bronya, Catherine, Chloé, Christine, Colin, Do-
minique, Emilie, Guillaume, Guy, Jo, Manue, Marc, Michel, "Papy", Paul, Sophie, Thomas,
Véro ... et les autres.

Pensée toute particulière enfin pour Toupie, les poissons...et Antoine bien sur !



Problématique

Chaque jour, chacun d'entre-nous respire en moyenne 14 000 litres d'air, notre exposition au milieu atmosphérique est permanente. La qualité de l'air est donc essentielle et sa dégradation a des conséquences directes sur les organismes.

La composition chimique de l'atmosphère a résulté, depuis les origines de la Terre, des échanges continus entre les différents réservoirs terrestres : l'océan, la biosphère, l'atmosphère et la lithosphère. Ces cycles sont aujourd'hui largement perturbés par les activités humaines si l'on en croit les premières conclusions du Groupe Intergouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat (GIEC) qui s'est réuni le 2 février 2007 à l'occasion de la parution du quatrième rapport du GIEC. Les scientifiques du GIEC jugent en effet avec une probabilité supérieure à 90%, que l'essentiel du réchauffement climatique de ces cinquante dernières années est imputable à des activités humaines et en particulier à l'utilisation de combustibles fossiles et à l'augmentation consécutive des gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote, ozone et halocarbones lourds). L'augmentation de l'effet de serre, si médiatisée, est une conséquence directe d'une pollution de l'atmosphère à l'échelle mondiale.

Les sources de pollution de l'air sont multiples. Elles peuvent être d'origine naturelles (volcans, pollens, etc.) et appartiennent alors aux cycles de la vie et de la matière, ou provenir des activités humaines. Les impacts de l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère sous l'action de l'homme sont nombreux (changement climatique, trou de la couche d'ozone, modifications de la capacité oxydante de l'atmosphère, altération des écosystèmes, impacts sanitaires, corrosion des matériaux).

La pollution de l'atmosphère a donc des impacts multiples et de multiples causes ; il faut l'analyser et la surveiller à toutes les échelles, de l'échelle locale (zones urbaine et/ou industrielle) à l'échelle globale. Les mécanismes de formation ou de destruction de certains de ces gaz traces impliqués dans la pollution photo-chimique, notamment de l'ozone, sont complexes et ne peuvent s'analyser que sur un éventail d'échelles, allant de local à synoptique (plusieurs centaines de km). Les précurseurs de ces polluants dits secondaires peuvent être transportés sur des distances considérables et produire, loin des sources, des pics de pollution dont l'impact à l'échelle régionale est encore peu connu. La caractérisation de ces polluants est donc nécessaire afin d'être capable de mieux prendre en compte, dans les modèles numériques actuels, à la fois les processus physico-chimiques et météorologiques de grande échelle. Elle passe par les réseaux de mesure au sol, aériens ou satellitaires. Avant 2004 (année de début de thèse), un seul réseau de mesure au sol permettait, en France, d'accéder aux données d'ozone, loin des sources directes de pollution : le réseau MERA (Mesure de Retombées Atmosphériques), coordonné par l'ADEME, constitué de stations rurales appartenant aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air

(AASQA) régionales. A partir de juin 2004, PAES (Pollution Atmosphérique à l'Echelle Synoptique) est venu compléter ce dispositif de surveillance de la pollution de fond déjà existant, renforçant MERA avec des mesures d'ozone et de ses principaux précurseurs (monoxyde de carbone et oxydes d'azote) dans des stations d'altitude.

L'objectif de cette thèse était donc l'aide à la mise en place du service d'observation PAES et visait l'exploitation scientifique des premières séries de données produites via l'analyse de données et la modélisation numérique. Elle a reposé sur deux volets principaux :

- Un volet technique a consisté à la participation au déploiement complet de l'instrumentation dans l'ensemble des stations du réseau, et à la contribution à la mise en place de la base de données.

- Un volet scientifique a consisté à l'exploitation des séries de données d'ozone, et de ses précurseurs (particulièrement le monoxyde de carbone), incluant des séries antérieures à 2004, ainsi que des mesures d'autres stations en Europe, dans le but d'étudier le bilan de l'ozone dans la troposphère libre.

Le manuscrit est constitué de trois parties distinctes :

- La première partie est consacrée aux contextes de l'étude et se compose de trois chapitres. Le premier traite de la pollution atmosphérique en général ainsi que les raisons de la création du service d'observation PAES. Le second chapitre présente PAES, le troisième la campagne PIC 2005, ainsi que des notions scientifiques relatives et nécessaires à la compréhension du sujet.

- La seconde partie est consacrée à l'exploitation scientifique et à la valorisation du travail d'observation réalisé avec la base de données PAES.

- La troisième et dernière partie analyse les résultats obtenus pendant la campagne de terrain PIC 2005.

Table des matières

I	De la pollution atmosphérique à PAES	1
1	Il était une fois la pollution atmosphérique	3
1.1	Mise en évidence historique et caractérisation de la pollution atmosphérique	4
1.1.1	Effet de serre additionnel	5
1.1.2	Trou de la couche d’ozone	6
1.1.3	Pollution photochimique	8
1.1.4	Pluies acides	10
1.2	Les différentes échelles de la pollution	11
1.3	Réglementations relatives à la qualité de l’air	13
1.3.1	A l’échelle internationale	13
1.3.2	A l’échelle européenne	14
1.3.3	A l’échelle nationale	15
1.4	Gestion de la qualité de l’air en France	16
1.4.1	Les institutions	16
1.4.2	Les réseaux de surveillance de la qualité de l’air	18
1.4.3	Les outils d’alerte	19
1.5	Conclusion : vers la naissance de PAES	21
2	Ozone troposphérique et PAES	23
2.1	L’ozone troposphérique et ses précurseurs	24
2.1.1	Formation et destruction de l’ozone dans la troposphère	24
2.1.2	Evolution photo-chimique d’une masse d’air	27
2.1.3	Les précurseurs naturels et anthropiques de l’ozone	30

2.2	Présentation du service d'observation PAES	33
2.2.1	Dispositif de mesure	34
2.2.2	La base de données	36
2.3	Conclusions : motivations pour la campagne PIC 2005	38
3	Orographie et chimie de l'ozone : la campagne PIC 2005	39
3.1	Dynamique de montagne	41
3.1.1	Influence dynamique du relief et des vallées	41
3.1.2	Influence thermique du relief et des vallées	41
3.2	Influence de l'orographie sur la variabilité de la composition de l'atmosphère en zone montagneuse	44
3.3	La campagne PIC 2005	45
3.3.1	Situation géographique	46
3.3.2	Instrumentation	46
3.3.3	Périodes d'observations Intensives (POI)	49
3.3.4	Pistes de travail	54
II	Ozone et précurseurs	59
4	Observation de l'ozone en France et en Europe de l'ouest par MERA et PAES	61
4.1	Introduction	62
4.2	Tendances de l'ozone troposphérique en Europe de l'ouest	63
4.3	Influence de l'altitude sur les niveaux de fond et la variabilité de l'ozone	65
4.4	Article	69
4.4.1	Abstract	69
4.4.2	Introduction	70
4.4.3	Description of the observation networks and datasets	72
4.4.4	Trends in tropospheric ozone	77
4.4.5	Influence of altitude on ozone levels and variability	80
4.4.6	Conclusions	88

4.5	Conclusion	90
5	Observations du monoxyde de carbone en France et en Europe de l'ouest - Tendances	91
5.1	Introduction	92
5.2	Article	94
5.2.1	Abstract	94
5.2.2	Introduction	95
5.2.3	Description of the observation networks and datasets	98
5.2.4	Spatial and temporal representativity of surface station	102
5.2.5	CO trends over Western Europe since the 1980s and link to source decrease	110
5.2.6	Conclusions	116
5.3	Conclusion	118
III	PIC 2005	121
6	Observations et climatologie pendant PIC 2005	123
6.1	Paramètres chimiques	125
6.1.1	Variations diurnes moyennes d'ozone	125
6.1.2	Variations diurnes moyennes de CO, des particules et d'humidité spécifique	127
6.2	Paramètres météorologiques - Climatologie	128
6.2.1	Climatologie pyrénéenne	128
6.2.2	Climatologie de PIC 2005	128
6.3	Journées à caractères spécifiques	132
6.3.1	Journées typiques de brise	132
6.3.2	Foehn	132
6.3.3	Entrées maritimes	132
6.3.4	Pics de pollution à l'ozone au PDM les jours de brise	133
6.4	Conclusion	135

7	Cycle diurne de l’ozone inversé au PDM en période de brise : modélisation du mécanisme	137
7.1	Simulations en configuration semi-idéalisée	138
7.2	Statistiques sur la campagne : in-situ vs. modélisation	142
7.3	Conclusion	145
8	Etude numérique du 23 juin 2005	147
8.1	Observations	148
8.1.1	Pic d’ozone en journée au PDM et CRA	148
8.1.2	Arguments en faveur d’un transport rapide de la plaine vers le Pic du Midi	149
8.2	Dispositifs numériques	151
8.2.1	Méso-NH	151
8.2.2	MOCAGE	153
8.3	Contexte météorologique et validation du modèle	153
8.4	Dynamique à petites échelles : brises	155
8.5	Interprétation des masses d’air au CRA et au PDM	157
8.5.1	Masses d’air au CRA	157
8.5.2	Masses d’air au PDM	165
8.6	Conclusions et bilan de l’épisode de pollution	174
	Conclusions et perspectives	175
	A Le modèle Méso-NH	181
	Références bibliographiques	187

Première partie

De la pollution atmosphérique à PAES

Chapitre 1

Il était une fois la pollution atmosphérique

Sommaire

1.1	Mise en évidence historique et caractérisation de la pollution atmosphérique	4
1.1.1	Effet de serre additionnel	5
1.1.2	Trou de la couche d'ozone	6
1.1.3	Pollution photochimique	8
1.1.4	Pluies acides	10
1.2	Les différentes échelles de la pollution	11
1.3	Réglementations relatives à la qualité de l'air	13
1.3.1	A l'échelle internationale	13
1.3.2	A l'échelle européenne	14
1.3.3	A l'échelle nationale	15
1.4	Gestion de la qualité de l'air en France	16
1.4.1	Les institutions	16
1.4.2	Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air	18
1.4.3	Les outils d'alerte	19
1.5	Conclusion : vers la naissance de PAES	21

Leguay [1999] dresse un portrait édifiant de la pollution au Moyen-Âge, des habitudes de vie et du peu d'hygiène qui régnait alors. Outre la pollution olfactive, le sulfate d'aluminium et de potassium, les vapeurs de soufre et le plomb sont autant d'éléments de pollution chimique qui souillaient l'air des villes. Dès la fin du XVIII^{ème} siècle, plusieurs scientifiques ont attiré l'attention sur le fait que la pollution atmosphérique n'est pas un problème local circonscrit aux milieux industrialisés et/ou fortement urbanisés et qu'il existe des risques à plus grande échelle, en répercussion des pollutions locales.

À partir des années 1930, les principaux événements de pollution (pollution de la vallée de la Meuse en 1930, pollution au smog de Londres en 1952, nuage brun d'Asie régulièrement observé depuis 1999, dépérissement forestier attribué aux dépôts acides, émergence de la pollution photo-oxydante estivale) ont révélé l'impact de nos activités sur la composition de l'air à l'échelle régionale voire continentale. L'avertissement concernant le trou dans la couche d'ozone dans les années 1980 et l'accent mis sur les ruptures des grands équilibres de l'atmosphère lié au réchauffement climatique dans les années 1990 ont contribué à donner une dimension planétaire aux phénomènes de pollution de l'air. Enfin, les principaux accidents de type chimique (Seveso en 1976, Bhopal en 1984, Tchernobyl en 1986, etc.) ont permis de donner naissance au concept de développement durable, avec la prise de conscience du besoin d'une gestion à long-terme de l'environnement global et en particulier de la qualité de l'air que nous respirons.

Les phénomènes de pollution atmosphérique sont caractérisés par une grande diversité spatiale et peuvent se manifester sous diverses formes, depuis le voisinage direct des sources jusqu'à une échelle planétaire. La première partie de ce chapitre est consacrée à la mise en évidence historique et à la caractérisation de ces différents phénomènes. La seconde partie traitera des échelles de la pollution atmosphérique. Une troisième partie sera consacrée aux réglementations actuelles concernant la qualité de l'air. Enfin, les principaux réseaux de surveillance de la qualité de l'air aux échelles mondiale, européenne et française seront présentés.

1.1 Mise en évidence historique et caractérisation de la pollution atmosphérique

La nature chimique du gaz atmosphérique a été identifiée au milieu du XVIII^{ème} siècle. Auparavant, seules des propriétés physiques étaient reconnues à l'air. Les chimistes Joseph Priestley (1733-1804) en Angleterre et Carl Scheele (1742-1786) en Suède identifièrent l'oxygène sous sa forme moléculaire comme composant de l'air atmosphérique à cette époque là. Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) déterminera les proportions relatives entre dioxygène (21%) et diazote (78%) dans l'air. Si l'argon et l'hélium sont ajoutés à ces deux constituants majeurs, 99.9% de la composition de l'air est expliquée, et pourtant, l'ensemble de ces gaz n'a aucun effet direct sur le climat. Ce sont simplement les autres constituants,

qui représentent à peine 0.1% de la composition de l'air, qui confèrent à la Terre le climat que nous lui connaissons.

Aujourd'hui, quatre phénomènes principaux caractérisent la pollution atmosphérique. Ils sont énumérés ci-dessous, de l'échelle la plus globale à l'échelle régionale.

1.1.1 Effet de serre additionnel

De Saussure (1740-1799) est à l'origine de l'analogie entre le vitrage d'une serre et l'enveloppe atmosphérique du globe. Il expérimente en 1780 un dispositif de caisses en verre, équipées de thermomètres, sur les cimes des montagnes et dans les vallées, pour montrer l'effet du rayonnement solaire sur la température de l'air. Le physicien André Monchot (1825-1912) écrira à ce sujet dans "La Chaleur solaire et ses applications", en 1869 : "La Terre n'est, à vrai dire, qu'une vaste serre chaude relativement aux espaces célestes".

En 1824, le physicien Fourier (1772-1830) publie "Remarques générales sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires". Comparant la Terre avec son enveloppe atmosphérique à la boîte vitrée de M. de Saussure, il conclue que "la température est augmentée par l'interposition de l'atmosphère, parce que la chaleur trouve moins d'obstacles pour pénétrer l'air, étant à l'état de lumière, qu'elle n'en trouve pour repasser dans l'air lorsqu'elle est convertie en chaleur obscure" (rayonnement infrarouge tellurique).

L'analyse et l'identification des propriétés radiatives des gaz atmosphériques ont commencé en 1860 avec le physicien irlandais Tyndall (1820-1893). Tyndall associe les observations et réflexions de De Saussure et de Fourier avec l'analyse des propriétés optiques et radiatives des gaz et des vapeurs. Il publie en 1861 une importante étude sur la théorie de l'effet de serre et conclue que cet effet est essentiellement dû à la vapeur d'eau. Selon lui, toute variation de la quantité de vapeur d'eau, doit se traduire par un changement climatique. Il rassemblera ses contributions dans ce domaine dans son livre "Contributions to Molecular Physics in the Domain of Radiant Heat. A series of memoirs published in the 'Philosophical transactions' and 'Philosophical magazine' with additions." (New York : D. Appleton and Company, 1873).

Le suédois Arrhénius (1859-1927), prix Nobel en 1903, publie "On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground" en 1896 (Philosophical Magazine). Il montre qu'au même titre que l'eau gazeuse, le CO₂ peut absorber de grandes quantités de chaleur. Il émet l'hypothèse que la combustion du charbon, du pétrole et du gaz peut entraîner un rejet de CO₂ assez important pour réchauffer la Terre. Il estime que le doublement de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère peut provoquer une hausse des températures allant de 4 à 6 ° C. Il en conclue que l'activité industrielle de l'humanité civilisée pourrait être une solution technique pour repousser la prochaine ère glaciaire! Il lie en fait définitivement la dérive anthropogénique de l'effet de serre et l'utilisation

industrielle des combustibles fossiles (charbon et hydrocarbures). Arrhénius est donc le premier à situer le problème dans le cadre du cycle du carbone.

A partir de l'année internationale de la Géophysique, en 1957-1958, l'étude de carottage des glaces de l'Antarctique et la mesure systématique de la teneur en CO_2 dans l'atmosphère commencent. A l'observatoire de Mauna Loa dans l'île d'Hawaï, au centre du Pacifique Nord, le géochimiste Charles David Keeling (1928-2005) observe les variations saisonnières et l'augmentation annuelle moyenne du CO_2 dans l'atmosphère. Ces données permettent de mettre en évidence la corrélation entre la température de l'air et la teneur en dioxyde de carbone. La "théorie climatique du gaz carbonique" commence à être prise au sérieux, un siècle après les travaux de Tyndall.

Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ozone (O_3). Ces gaz sont à la fois naturels et anthropiques. Les gaz à effet de serre industriels purement anthropiques, incluent les halocarbones lourds (les chlorofluorocarbones (CFC) et hydrochlorofluorocarbures HCFC comme le fréon, le perfluorométhane) et l'hexafluorure de soufre (SF_6).

1.1.2 Trou de la couche d'ozone

En 1840, plus d'un demi siècle après la découverte de l'oxygène dans l'air par Priestley et Scheele, le chimiste allemand Christian Schönbein (1799-1868) attribuera l'odeur caractéristique produite lors d'une décharge électrique au gaz baptisé ozone (du grec "ozein", sentir), sans toutefois pouvoir caractériser la molécule. Auguste de La Rive (1801-1873) et Jean-Charles de Marignac (1817-1894) suggérèrent que l'ozone est une forme d'oxygène. En 1865, Jean-Louis Soret identifia définitivement la molécule d'ozone comme étant constituée de trois atomes d'oxygène.

La propriété de l'ozone d'absorber fortement le rayonnement solaire ultraviolet a été démontrée en laboratoire dès la fin du XIX^{ème} siècle. Cette propriété optique sera exploitée pendant l'entre deux guerres pour déterminer la répartition de l'ozone dans l'atmosphère. C'est à cette époque qu'est confirmée la présence d'une couche d'ozone entre 20 et 30 km d'altitude.

En 1920, Dobson (1889-1976) commence à étudier l'ozone stratosphérique et son fonctionnement en mesurant régulièrement la concentration d'ozone dans l'atmosphère. En 1927, il met au point la première version du spectrophotomètre d'ozone dit aujourd'hui "Dobson". Cette dernière mesure avec précision les intensités relatives de la lumière solaire à différentes longueurs d'onde dans le spectre UV.

Sydney Chapman (1888-1970) propose en 1929 un cycle éponyme expliquant l'équilibre de la couche d'ozone : la création de l'ozone est initiée par la dissociation du dioxygène par le rayonnement solaire très énergétique, créant deux atomes d'oxygène libres ; les atomes ainsi dissociés forment de l'ozone lors d'une collision avec du dioxygène ; les molécules

d'ozone peuvent elles-mêmes être photodissociées en dioxygène et atome d'oxygène, qui peuvent l'un et l'autre à nouveau réagir.

A partir de 1950 et plus particulièrement de 1957 (année internationale de la Géophysique), la colonne d'ozone est mesurée régulièrement, au sol, à la station d'Halley Bay, dans l'Antarctique, dans le cadre d'un programme de surveillance de l'ozone à l'échelle de la planète. Les observations réalisées mettent en évidence certaines lacunes dans le cycle de Chapman, des désaccords existant entre les mesures et les concentrations d'ozone calculées à partir des seules réactions faisant intervenir la chimie de l'oxygène. Il sera peu à peu établi que de nombreuses espèces chimiques participent à la destruction catalytique de l'ozone stratosphérique : les premiers cycles catalytiques de destruction de l'ozone ont été identifiés au début des années 1950 et impliquent les radicaux hydrogénés H, OH et HO₂ [Bates et Nicolet, 1950]. L'importance des oxydes d'azote dans l'équilibre de l'ozone à l'échelle globale a été mise en évidence au début des années 1970 [Crutzen, 1970; Johnston, 1971]. Paul Crutzen (1933-), Mario Molina (1943-) et Frank Sherwood (1927-) établissent à partir de 1974 (et seront récompensés sur ces travaux par le prix Nobel en 1995) l'importance des ChloroFluoroCarbones (CFC) et des halons (composés chimiques halogénés bromés) comme sources de radicaux chlorés (et bromés) dans la stratosphère et l'implication de ces espèces dans la destruction catalytique de l'ozone [Molina et Rowland, 1974; Wofsy et al., 1975]. Ces composés très stables montent lentement vers la stratosphère où ils catalysent la destruction de l'ozone. En effet, au contact des ultraviolets, ces gaz libèrent leur atome de chlore par photolyse. A cause de leur faible réactivité, ils persistent longtemps et leur action n'est neutralisée qu'après des dizaines d'années.

Ce ne sera qu'en 1985 que l'équipe du British Antarctic Survey, qui mesure depuis 18 ans la couche d'ozone au-dessus du pôle Sud, apporte la première preuve visible de l'appauvrissement de la couche d'ozone. Chaque année, de septembre à novembre, la couche d'ozone au-dessus de l'Antarctique s'appauvrit gravement (jusqu'à 60%). Les recherches montrent alors que l'amincissement de la couche d'ozone a des effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine : cancer de la peau, baisse des activités du secteur agricole primaire. C'est dans ce contexte que la convention de Vienne fut adoptée pour la protection de la couche d'ozone, en 1985. Elle visait à encourager les pays signataires à établir une coopération de recherche scientifique, d'observation systématique de l'ozone stratosphérique, de relevé exact de la production de CFC et à échanger ces informations. Le protocole de Montréal fut adopté deux ans plus tard, en 1987, imposant un remplacement complet des CFC dans leurs applications technologiques à l'horizon 1996 pour les pays industrialisés et 2010 pour les pays en voie de développement. Suite aux travaux de l'expédition scientifique de 1986 en Antarctique, Solomon et al. [1986] démontrent que les teneurs en chlore sont nettement supérieures aux normales dans les régions les plus affectées par la disparition de l'ozone.

Vingt ans après la convention de Vienne et le protocole de Montréal, de nombreuses incertitudes subsistent sur la reconstitution d'une couche d'ozone normale. Le protocole de Montréal est un succès car l'augmentation du chlore dans l'atmosphère a été jugulée, mais il est encore présent en trop grande quantité et sa régulation est lente du fait d'un temps de

vie très long. L'épaisseur de la couche d'ozone ré-augmente peu à peu, mais le trou d'ozone se produit toujours à chaque printemps au dessus de l'Antarctique. Enfin, le réchauffement climatique pourrait avoir un impact négatif sur le trou d'ozone [Hauglustaine, 2007].

Quand la couche d'ozone s'amincit, les ultraviolets pénètrent plus directement sur terre. C'est l'un des processus accélérateur du smog photochimique, stimulant ainsi la production de polluants photochimiques, et en particulier l'ozone troposphérique, recensé aussi comme un gaz à effet de serre. Toutes ces pollutions sont en fait liées.

1.1.3 Pollution photochimique

Les problèmes de qualité de l'air urbain liés à l'utilisation du charbon dans les villes telles que Londres sont très bien documentés dès la Révolution Industrielle (XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècle). Pendant les périodes brumeuses, les niveaux de pollution augmentent rapidement et les smogs urbains se forment (le mot smog est l'association de "smoke" (fumée) et "fog" (brouillard), néologisme utilisé par Harold Des Vieux pour la première fois en 1905). Ceux-ci ont souvent interrompu les activités des villes en perturbant le trafic, mais plus gravement, ont été responsables d'une augmentation du taux de mortalité. Les effets de cette pollution sur les bâtiments et la végétation sont également devenus évidents. Dès 1875, le Royaume-Uni s'est doté de lois assujettissant les industriels à des contrôles plus sévères. Le Grand Smog de Londres (Great London Smog) de 1952, qui a entraîné 4000 décès supplémentaires dans la ville, a mené à l'introduction des " Clean Air Acts " de 1956 et de 1968. Ces lois ont permis l'établissement de politiques sur les grandes cheminées afin d'aider à disperser les polluants atmosphériques industriels, loin des zones d'habitation. Depuis, d'autres normes ont régulièrement été introduites pour améliorer la qualité de l'air. Les années 90 ont vu le début de smogs d'hiver et d'été se produisant régulièrement, non plus simplement provoqués par la pollution provenant de la fumée mais par des réactions chimiques se produisant entre la pollution (principalement automobile) et la lumière du soleil. Un nouveau type de smog est né, qualifié de smog photochimique, défini comme un mélange de polluants atmosphériques hautement réactifs et à forte capacité oxydante (oxydes d'azote, ozone troposphérique, composés organiques volatils (COV), nitrate de peroxyacétyle (PAN) et aldéhydes).

La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est l'ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants gazeux ou particuliers (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, PAN) à partir de polluants primaires, les précurseurs (oxydes d'azote, monoxyde de carbone et composés organiques volatils), et d'énergie apportée par le rayonnement Ultra Violet solaire. Cette pollution est très présente autour des grandes agglomérations, notamment au cours des mois d'été, mais cette pollution s'exporte aussi à l'échelle régionale, voire synoptique. Parmi les polluants photochimiques, l'ozone (en plus d'être un important gaz à effet de serre anthropique) est l'un des plus importants.

Les premières estimations des teneurs en ozone dans l'air ambiant furent effectuées dès la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, à l'aide de méthodes très qualitatives mises au point par Christian Schönbein et André Houzeau, à cause de son rôle présumé (mais révélé par la suite inexistant) dans le contrôle des épidémies. La France fût pionnière dans la mesure de l'ozone (en Europe en tous les cas). L'ozone fut en effet mesuré pour la première fois dès la fin du XIX^{ème} siècle à l'Observatoire de Paris Montsouris et au Pic du Midi de Bigorre dans les Pyrénées (Fig. 1.1 et 1.2). La relation entre l'ozone et les oxydes d'azote a été mise en évidence dans les années 1970 par Paul Josef Crutzen, prix Nobel de Chimie 1995.



FIG. 1.1 – Observatoire du Parc Montsouris (1869)

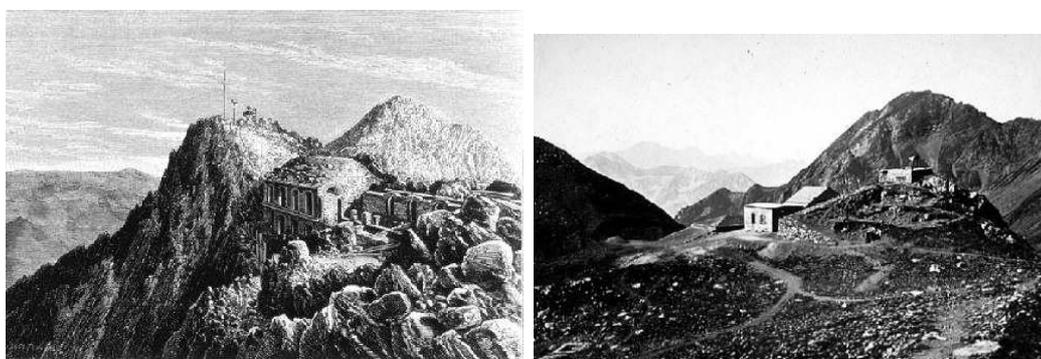


FIG. 1.2 – A gauche : Observatoire du Pic du Midi en 1878. A droite : Col du Sencours, en contrebas du Pic du Midi, où étaient effectuées les premières mesures météorologiques et chimiques à la fin du XIX^{ème} siècle.

Il s'agit d'un gaz aux propriétés oxydantes très fortes ayant des répercussions sur la santé humaine et animale, la végétation et les matériaux. Peu soluble, il pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Il provoque toux, altération pulmonaire ainsi que des irritations oculaires. Ses effets sur les plantes sont variables : ralentissement de la croissance, lésions caractéristiques. Les effets cliniques se traduisent par l'apparition de

petites taches nécrotiques réparties sur la surface des feuilles. Les plants de tabac sont souvent utilisés pour caractériser une pollution à l'ozone. *Gregg et al.* [2003] décrit l'effet de l'ozone sur des plants de coton. Enfin, l'ozone accentue le pouvoir acidifiant des oxydes d'azote et du dioxyde de soufre en accélérant leur oxydation en nitrates et sulfates, ce qui accélère également la dégradation des matériaux tels que le caoutchouc et les peintures.

Les effets nocifs de l'ozone constatés sur l'homme, les végétaux et les matériaux ont incité les pouvoirs publics à soumettre l'ozone à une réglementation complexe qui prend en compte les phénomènes d'accumulation à court terme et à moyen terme. Le seuil d'information de la population est de $180 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne horaire, le seuil d'alerte de $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne horaire pendant 3 heures. Les objectifs qualité pour la protection de la santé sont évalués à $110 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur 8 heures glissantes et à $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne horaire ou $65 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur 24 heures pour la protection de la végétation.

1.1.4 Pluies acides

Le phénomène de pluies acides est connu depuis longtemps et s'est accentué lors de la révolution industrielle. En effet, en 1872, le chimiste anglais Robert Angus Smith (1817-1884) publie un ouvrage intitulé "Air et pluies : les débuts de la climatologie chimique" où le terme de pluies acides est employé pour la première fois après l'étude de la ville industrielle de Manchester et de ses environs, atteints de pluies acidifiées par les émissions soufrées des centrales à charbon. En 1968, le suédois Svante Oden (1924-1986) démontre le caractère transfrontalier des pluies acides. Dans les années 1970, les pluies acides ont contribué à de nombreux dommages forestiers, particulièrement en Europe et Amérique du Nord.

Les pluies acides sont un terme générique qui décrit toutes les formes de précipitations (pluie, neige, brouillard, grêle, poussières, etc) aux propriétés acidifiantes vis-à-vis des écosystèmes. Elles résultent de la dispersion dans l'atmosphère de polluants comme le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azotes ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), essentiellement produits par les transports, les engrais azotés agricoles, l'acide chlorhydrique (incinération des matières plastiques), ainsi que leurs produits de transformation (sulfates, nitrates en atmosphère sèche ou acide sulfurique et nitrique en atmosphère humide).

Cette pollution acide a des effets directs sur la végétation, par les feuilles ou par le sol (modification des équilibres chimiques entre les différentes couches de sol causant l'appauvrissement du contenu du sol en oligo-éléments qui nourrissent la végétation). Cette pollution est aussi à l'origine de la diminution de l'alcalinité des lacs et des cours d'eau, favorisant la désorption de métaux tels que l'aluminium, et augmentant la toxicité de cette eau, pour la faune, la flore et l'homme. Enfin, les dépôts azotés liés aux pluies acides sont responsables des phénomènes d'eutrophisation, dont la principale conséquence est la diminution de la biodiversité et de la qualité de l'eau en tant que ressource, l'excès de nutriment favorisant le développement non contrôlé d'algues, rendant le milieu anoxique.

CO₂, H₂, O₃, CH₄, NO_x, SO₂, CFC ont été identifiés comme étant responsables des principaux problèmes de pollution atmosphérique évoqués ci-dessus. Leurs propriétés physiques et chimiques, ou plus simplement leurs réactivités, conditionnent leurs impacts et les échelles caractéristiques des pollutions associées.

1.2 Les différentes échelles de la pollution

La distribution des constituants mineurs dans l'atmosphère dépend de deux paramètres : le temps de résidence des constituants dans l'atmosphère (Fig. 1.3a) et les durées caractéristiques des échanges horizontaux et verticaux au sein de l'atmosphère (Fig. 1.3b). Le temps de résidence des constituants trace dans l'atmosphère est conditionné par l'efficacité des puits, qui sont essentiellement le dépôt de surface et les réactions chimiques. L'instabilité thermique verticale, la rotation de la Terre et l'inhomogénéité de la distribution de l'énergie sur Terre provoquent des déséquilibres dynamiques et thermodynamiques responsables des mouvements horizontaux et verticaux dans l'atmosphère. Ainsi, l'inversion du gradient de température au niveau de la tropopause la transforme en une barrière dynamique où échanges verticaux entre la troposphère et la stratosphère sont très réduits, mais existent à toutes les latitudes. Au contraire, dans la troposphère, mélanges verticaux et horizontaux sont intenses, et particulièrement au sein de la couche limite atmosphérique où les conditions météorologiques sont influencées de manière significative par l'état de la surface terrestre (ex : sol nu, montagne, lac, végétation). Son épaisseur varie de quelques centaines de mètres à plusieurs kilomètres en fonction de la vitesse du vent, de la rugosité et de l'albédo des sols, de l'ensoleillement variable suivant les lieux et l'heure de la journée, de la température, de l'humidité, etc.

Les phénomènes relatifs à la pollution atmosphérique se déclinent globalement selon trois échelles d'espace et de temps :

- Le niveau local (pollution de proximité) dont l'échelle de temps est de l'ordre de quelques heures ou en dessous : il s'agit principalement de problèmes de pollution urbaine ou industrielle liés à la qualité de l'air dans les grandes villes ou les zones densément peuplées, où les sources de pollution liées à l'activité humaine sont nombreuses et variées. Le polluant est présent à proximité de ses sources. Les polluants concernés sont le SO₂, les NO_x, les COV, l'ozone, les poussières, etc. Le principal risque associé à ces polluants touche la santé humaine et le vieillissement prématuré des matériaux. Ces espèces présentent une forte réactivité, leurs distributions spatiales dépendent très largement des sources et sont très influencées par les dépôts.

- Le niveau régional (pollution à longue distance) dont l'échelle de temps est de l'ordre du jour à quelques mois : les polluants concernés ont une durée de vie suffisamment importante pour, une fois émis dans la couche limite, être évacués vers la troposphère libre où ils peuvent ensuite être transportés sur des distances considérables. La pollution est alors

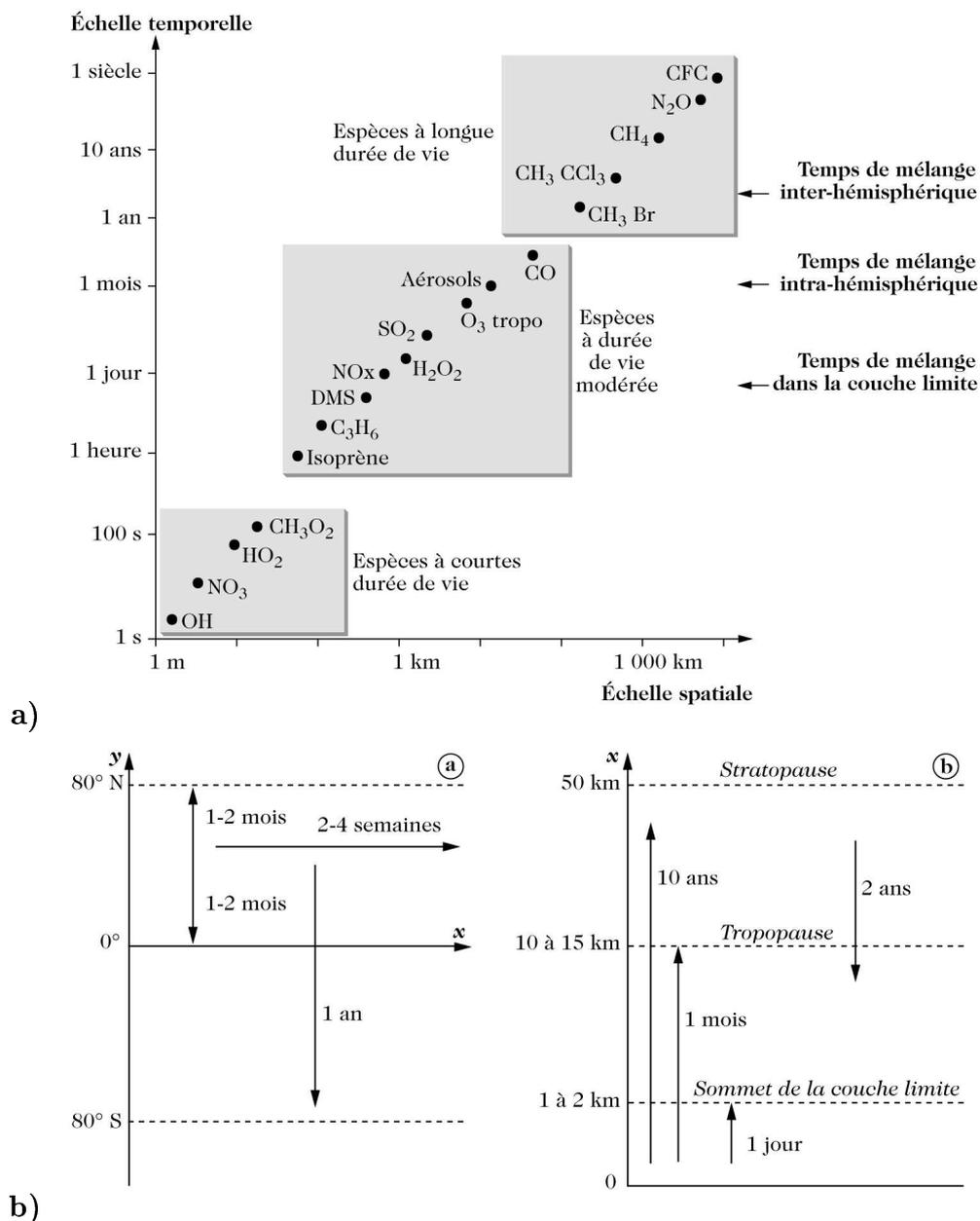


FIG. 1.3 – Distribution et variabilité spatiale des éléments trace de l’atmosphère : a) temps de vie et échelles spatio-temporelles de quelques espèces chimiques de l’atmosphère (d’après Seinfeld et Pandis [1997] et Wayne [2000]), b) échelles caractéristiques de transport vertical et horizontal dans l’atmosphère (d’après Jacob [1999]).

sensible à des distances de quelques centaines à un millier de kilomètres de la source émettrice. Cette pollution concerne le SO_2 , les NO_x , le NH_3 , l'ozone troposphérique, le PAN. Ces gaz sont principalement responsables des pollutions à longue distance (pluies acides, phénomènes d'eutrophisation ou pollution photochimique), qui ont des effets dévastateurs sur les écosystèmes.

- Le niveau global (pollution planétaire) dont l'échelle de temps est de l'ordre de l'année ou plus : la durée de vie des gaz concernés excède le temps caractéristique des transports horizontaux zonaux et méridiens, ainsi que verticaux. La pollution concerne alors l'échelle globale, et toute l'atmosphère sur sa verticale. Les gaz concernés sont les CFC, le CO_2 , le CH_4 , le N_2O (protoxyde d'azote). Leur principal impact concerne la modification du climat. Pour ces espèces, les distributions spatiales sont quasi-homogènes, avec un faible gradient inter-hémisphérique malgré une concentration des sources dans l'hémisphère nord.

Ce n'est qu'à partir des années 1950-1970 que le grand public a pris conscience, via les alertes de la communauté scientifique, que les rejets atmosphériques locaux pouvaient mettre en péril l'ensemble de l'équilibre atmosphérique. La médiatisation grandissante des années 1980 des dangers entrevus à l'échelle globale a exercé une pression non négligeable sur les pouvoirs publics et les instances internationales pour mettre en oeuvre des politiques de restriction d'émissions de polluants visant l'amélioration de la qualité de l'air. La section suivante recense les réglementations françaises, directives européennes et traités internationaux élaborés dans ce sens.

1.3 Réglementations relatives à la qualité de l'air

1.3.1 A l'échelle internationale

Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance : Convention de Genève (1979)

Dans les années 1970-1980, le phénomène des pluies acides constitua un souci environnemental majeur en raison de ses répercussions sur les écosystèmes aquatiques et forestiers, notamment en Europe et Amérique du Nord. Les mesures initiées pour lutter contre cette pollution vont alors fortement marquer le paysage réglementaire. Les pluies acides seront notamment à l'origine, sous les auspices de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies (CEE - NU), de la Convention de Genève de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance. Cette convention est le premier traité multilatéral dans le domaine de la prévention de la pollution atmosphérique prenant en compte la pollution à longue distance. Cette convention comporte plusieurs protocoles portant sur les émissions de SO_2 , de NO_x , de COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques), de NH_3 (ammoniac), de métaux lourds et de POP (Polluants Organiques Persistants).

Différents protocoles et dispositifs sont nés de cette convention, avec des objectifs distincts :

- EMEP, 1979, programme financé pour la surveillance de la pollution de fond dans le cadre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance
- Helsinki, 1985 (soufre)
- Sofia, 1988 (NO_x)
- Genève, 1991 (COV)
- Oslo, 1994 (soufre II)
- Aahrus, 1998 (polluants organiques persistants et métaux lourds)
- Göteborg, 1999 (SO₂, NO_x, COV, NH₃), destiné à traiter divers aspects de la pollution (eutrophisation, pluies acides et ozone)

Convention de Vienne (1985) pour la protection de la couche d'ozone et Protocole de Montréal (1987)

La Convention de Vienne a été signée et ratifiée en 1985 sous l'égide du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) suite au constat, dans les années 1970-80, de l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique, qui protège la surface de la terre du rayonnement ultra-violet, et à la mise en évidence progressive du rôle des émissions des chlorofluorocarbures (CFC), des hydrofluorocarbures (HCFC) et des halons. Cette convention peu contraignante a été complétée et renforcée par le Protocole de Montréal en 1987 et par ses amendements successifs dont l'objectif final est l'élimination des substances appauvrissant la couche d'ozone afin de la restaurer en 50 ans.

Convention de Rio (1992) sur les changements climatiques et protocole de Kyoto (1997)

La Convention, adoptée à Rio en juin 1992, dans le cadre du Sommet de la Terre a été la première entente internationale à reconnaître à la fois les problèmes environnementaux causés par les émissions de gaz à effet de serre et le besoin de solutions à l'échelle mondiale. Cette convention fut adoptée par plus de 150 pays. Une série de protocoles a été signée dans le cadre de cette convention. Celui signé à Kyoto, le 10 décembre 1997, est le plus emblématique car il fixe les premiers objectifs quantitatifs de réduction d'émission de gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012.

1.3.2 A l'échelle européenne

Dans le but d'abaisser encore les émissions et d'améliorer globalement la qualité de l'air en Europe, l'Union Européenne a pris des mesures et mis en chantier des directives dans divers domaines :

- La directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) du 24 septembre 1996 vise à prévenir et à réduire la pollution provenant des installations relevant de certaines activités industrielles (énergétique, minérale, chimique, production et transformation

des métaux, gestion des déchets, etc.). Les directives filles fixent les valeurs limites de différents polluants connus ou "découverts" depuis : oxydes d'azote, particules en suspension, CO, benzène, métaux lourds (As, Cd, Hg, Ni), plomb, composés aromatiques polycycliques (HAP), poussières ... La directive du 12 février 2002 fixe tout particulièrement des objectifs à long-terme et des valeurs cibles de seuil d'alerte et d'information à atteindre d'ici 2010 pour l'ozone, plus sévères que celles de la directive de 1992. Elle préconise aussi la surveillance de divers précurseurs organiques de l'ozone, tels que les COV.

- La directive NEC (National Emission Ceilings) du 23 octobre 2001 fixe des plafonds d'émissions nationaux pour chaque Etat membre pour quatre types de polluants : SO₂, NO_x, NH₃ et COVNM tous secteurs confondus. Les Etats membres doivent établir un programme national de réduction progressive des émissions de ces polluants afin de respecter au plus tard en 2010 les plafonds fixés. Cette directive découle de l'adoption par l'Union Européenne du protocole multi-polluants/multi-effets mis en place au sein de la CEE-ONU en 1999 pour limiter les polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone.

1.3.3 A l'échelle nationale

Le droit de l'environnement, en constante évolution, est constitué de législations d'origines et d'époques différentes. Il a été décidé en 1992 de lui assurer un accès plus aisé et une cohérence dans le cadre du « Code de l'Environnement ». Trois livres du "Code de l'Environnement" concernent les polluants atmosphériques.

- Un livre définit particulièrement la TGAP (Taxe Générale sur les Activités Polluantes) : dès 1985, une taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique avait été instaurée selon le principe pollueur/payeur, afin d'agir sur les émissions d'oxyde de soufre, responsables des pluies acides, dans une démarche analogue à celle de la Convention de Genève. La mesure portait sur des objectifs de réduction des rejets et le développement d'activités de surveillance et de recherche. Au fil des ans, cette taxe a été étendue à d'autres polluants (NO_x, HCl, COVNM) et tout cela est aujourd'hui intégré dans la TGAP, depuis 1999.

- Un second livre décrit la loi LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie), mise en place en 1996, dans le but de renforcer la surveillance et la prévention de la pollution de l'air. Elle concerne à la fois les émissions de gaz à effet de serre mais aussi les gaz et particules à l'origine des épisodes de pollution à l'échelle régionale. Elle définit le cadre juridique qui consiste "à prévenir, à surveiller, à réduire ou à supprimer les pollutions atmosphériques, à préserver la qualité de l'air et, à ces fins, à économiser et à utiliser rationnellement l'énergie". Elle impose donc aux régions et aux grandes agglomérations, par l'intermédiaire des AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air), de surveiller continuellement les concentrations en polluants et d'informer la population en cas de franchissement de seuil.

- Un troisième fait référence à l'ICPE (Installations Classées pour la Protection de

l'Environnement), série de législations qui découle de réglementations du XIX^{ème} siècle, portant sur la prévention des pollutions d'origine industrielle.

De nombreux décrets affinent les objectifs de qualité à atteindre pour chaque type de polluants, adaptant les normes européennes sur la qualité de l'air.

La réglementation et le contrôle des activités polluantes sont les premières étapes dans le processus d'amélioration de notre cadre de vie. Ces dispositions doivent nécessairement s'accompagner d'activités d'observation permettant d'évaluer leurs effets et l'efficacité des mesures. La prochaine section décrit les principales institutions françaises concernées par la gestion de la qualité de l'air en France ainsi que les principaux services d'observation actuellement en service pour effectuer un suivi à long-terme de la composition chimique de l'atmosphère.

1.4 Gestion de la qualité de l'air en France

1.4.1 Les institutions

Voici les principales institutions ayant une mission globale sur l'Environnement, toutes disciplines confondues, y compris l'air :

- ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), établissement public à caractère industriel et commercial, placé sous la tutelle conjointe des ministères en charge de l'Ecologie et du Développement durable, de l'Industrie et de la Recherche. Cette agence est en charge de susciter, animer, coordonner, faciliter ou réaliser des opérations ayant pour objet la protection de l'environnement et la maîtrise de l'énergie. L'ADEME a notamment la charge de la loi LAURE, décrite dans le paragraphe précédent, ainsi que la coordination technique du dispositif de surveillance de la qualité de l'air mis en oeuvre en France. L'ADEME soutient enfin des programmes de recherche et de développement technologique dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

- AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), chargé de l'évaluation des risques sanitaires liés à la pollution de l'air, de l'eau et des sols.

- DDASS/DRASS, Directions Départementales / Régionales de l'Action Sanitaire et Sociale, chargées dans le domaine social et médico-social de la mise en oeuvre des politiques nationales, de la définition et de l'animation des actions départementales et régionales.

- DDD (Délégation au Développement Durable) chargée de la mise en oeuvre, du suivi et de l'évaluation de la stratégie nationale de développement durable.

- DIREN, Directions Régionales de l'ENvironnement, chargées de conduire des politiques en faveur de l'environnement intégrées dans toutes les autres politiques régionales.

- DPPR (Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques) en charge de prévenir et limiter les risques d'origine humaine ou naturelle.

- DRIRE, Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement, chargées du contrôle des activités industrielles et de l'application réglementaires pour les installations polluantes.

- IFEN (Institut Français de l'ENvironnement), service du ministère de l'écologie, en charge de la réalisation de synthèse sur l'état de l'environnement et de son évolution, dans les domaines de l'air, mais aussi de l'eau, de la faune et de la flore, des déchets, et de l'environnement marin et côtier.

- IGE (Inspection Générale de l'Environnement) en charge d'une mission permanente de contrôle, d'évaluation, d'analyse et de conseil pour la mise en oeuvre des politiques de l'environnement.

- INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle du ministère de l'Ecologie et du Développement durable, chargé d'évaluer et prévenir les risques accidentels ou chroniques sur les installations industrielles.

Voici en particulier les institutions dont les missions sont orientées pollution / qualité de l'air :

- AASQA (Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air), responsables des stations de mesures de pollution en zone urbaines et/ou industrialisées. Ces réseaux mesurent les principaux polluants pointés par la LAURE (oxydes de soufre, d'azote, ozone, particules et plomb). Les échelles concernées sont locales et documentent la qualité de l'air à un niveau urbain, périurbain dans le meilleur des cas. Cette stratégie de focalisation sur les zones urbaines et/ou industrielles a une origine historique. Lors de la mise en place de la loi LAURE, la sensibilité des scientifiques et du public était moins portée sur les pollutions de fond, à grande échelle.

- APPA (Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique), association scientifique et technique qui œuvre pour une meilleure connaissance et prévention des phénomènes de pollution atmosphérique et de leurs effets sur la santé et l'environnement.

- CITEPA (Centre InTerprofessionnel d'Etude de la Pollution Atmosphérique), chargé des inventaires des émissions de pollution de l'air pour le compte des pouvoirs publics en France.

- MIES (Mission Interministérielle de l'Effet de Serre), chargée de coordonner l'action de la France dans sa lutte contre les émissions de gaz à effet de serre tant au niveau national que dans les instances européennes et internationales.

Ces institutions à caractère scientifique et/ou politique sont des traits d'union entre analyse scientifique de l'évolution de la qualité de l'air et sensibilisation publique et politique pour, dans le second cas, l'aide à la décision. Elles s'appuient donc sur l'exploitation des nombreux outils de la surveillance de la qualité de l'air, décrits dans le paragraphe ci-dessous et assurent un rôle important dans la prévention et l'information de la population.

1.4.2 Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air

De nombreux services d'observation de la pollution de l'air troposphérique et stratosphérique existent. L'inventaire ci-dessous, non exhaustif, recense les réseaux internationaux pouvant fournir des données à divers points du globe, en particulier en Europe et en France :

- AERONET (AErosol RObotic NETwork, aeronet.gsfc.nasa.gov) est destiné à la surveillance des aérosols dans l'atmosphère.

- EMEP (European Monitoring and Evolution Program, www.emep.int/), mis en place lors de la convention de Genève en 1979, était à l'origine destiné au suivi des polluants acides en Europe. Le programme est désormais étendu à d'autres polluants.

- GAW (Global Atmosphere Watch, www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html) suit la composition de l'atmosphère et de son changement global à l'échelle mondiale.

- IDAF (Igac / Débits / AFrique, medias.obs-mip.fr/idaf/) a pour objectif de déterminer les dépôts atmosphériques secs et humides, et pouvoir ensuite remonter aux mécanismes naturels et anthropiques qui les régulent à l'échelle du continent africain.

- NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change : www.ndsc.ncep.noaa.gov/) a pour objectif l'étude de l'évolution de la composition de la stratosphère et de la haute troposphère et notamment des concentrations d'ozone.

- SHADOZ (Southern Hemisphere ADditional OZonesondes, croc.gsfc.nasa.gov/shadoz/), a pour objectif de valider les mesures satellites par les mesures réalisées par des radiosondages réguliers effectués à partir du sol et des lâchers de ballons dans les zones des tropiques et sub-tropique sud.

- WDCGG (World Data Centre for Greenhouse Gases, gaw.kishou.go.jp/wdcgg.html) fournit les concentrations en principaux gaz à effet de serre sur des centaines de stations réparties sur tout le globe, ainsi que leurs précurseurs.

Les stations des cinq réseaux AERONET, GAW, WDCGG, NDACC et SHADOZ ont une couverture mondiale. EMEP ne concerne que l'Europe. Ci dessous sont décrits les ORE/SO (Observatoires de Recherche en Environnement / Services d'Observation) qui constituent la contribution française à ces réseaux internationaux :

- MERA (MEsures des Retombées Atmosphériques) est la contribution française au réseau EMEP. MERA a été créé pour compléter l'observation réalisée avec les AASQA, sur des échelles plus grandes, de régionales à nationales. Les stations de MERA ont été placées loin des sources locales de pollution, afin de documenter la pollution de fond à l'échelle du territoire et l'évolution "chimique" des masses d'air à l'échelle synoptique. Ce réseau est coordonné par l'ADEME.

- RAMCES (Réseau Atmosphérique de Mesure des Composés à Effet de Serre : www.ipsl.jussieu.fr/services/Observations/fr/RAMCES.htm) a pour objectif scientifique la description des cycles biogéochimiques des principaux gaz à effet de serre additionnel (CO₂, CH₄, N₂O, SF₆) et la quantification des bilans de carbone à l'échelle régionale grâce au suivi à long terme des concentrations atmosphériques de ces composés et à une modélisation inverse du transport atmosphérique. RAMCES est la contribution française au WDCGG.

- NDACC-France

A cette liste peuvent aussi se rajouter des ORE/SO indépendants de tout réseau international :

- MOZAIC (Measurements of OZone and water vapour by in-service AIRbus airCRAFT : www.aero.obs-mip.fr/mozaic/), opérationnel depuis 1994, permet de réaliser à bord de 5 avions de ligne Airbus A340 des mesures automatiques d'ozone, de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone et de NO_y dans la troposphère et la stratosphère.

- BEAM (Biophysicochimie de l'Eau Atmosphérique et Modifications anthropiques : www.obs.univ-bpclermont.fr/atmos/mesuresyst.htm) a pour objectif la compréhension des processus d'évolution de l'eau atmosphérique (aérosols / nuages / précipitations) sous l'influence des activités humaines en observant l'eau atmosphérique et les paramètres atmosphériques associés, en cours de création.

- CESOA (CyclE du SOufre dans les zones Australes, cesoa.ore.fr/), permet l'étude du cycle atmosphérique du soufre en relation avec le climat aux moyennes et hautes latitude de l'hémisphère Sud.

1.4.3 Les outils d'alerte

La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996 (LAURE) a permis de renforcer de manière très importante le dispositif de surveillance et d'évaluation de la qualité de l'air en France ; toutes les grandes agglomérations sont dotées de sites de mesure. Par ailleurs la loi sur l'air a permis de renforcer les obligations réglementaires en vue de diminuer les émissions polluantes liées à l'usage de l'automobile ou aux sources fixes.

L'été, les épisodes de pollution photochimique, principalement à l'ozone, défraient régulièrement la chronique. Lorsque ensoleillement, températures élevées et sources de pollution s'associent, il n'est pas rare que le seuil d'information voire le seuil d'alerte soit atteint. Mais est-il possible de prévoir ces pics de pollution à l'échelle locale et régionale ? Afin d'appréhender la distribution spatiale de la pollution, et sensibiliser la population aux risques de pollution, des partenariats se sont créés entre instances politiques, associations, collectivités et entreprises pour fournir des bulletins de la qualité de l'air ou fournir des prévisions. En complément, un effort de recherche a été nécessaire pour améliorer ou mettre au point des outils et développer des moyens permettant de mieux caractériser les phénomènes de pollution. Parmi ces moyens, figurent les outils de modélisation de la pollution atmosphérique : CHIMERE (IPSL et LISA, Paris), Méso-NH (LA et CNRM, Toulouse), MOCAGE (CNRM, Toulouse), LMDZ-INCA (LMD/LSCE, Paris)... Ces modèles permettent en effet de mieux connaître les interactions entre les émissions polluantes, les conditions météorologiques, et les niveaux de pollution mesurés en zone urbaine ou rurale.

Le programme ESCOMPTE (Expérience sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions, *Durand et Cros* [2004]) a été mis en place avec pour objectif majeur de constituer une base de données très détaillée des épisodes de pollution photochimique, en vue de contribuer au développement et à la validation des modèles cités auparavant. Cette pollution se manifestant de manière préférentielle en été et dans les régions ensoleillées où l'activité humaine est importante, la région de Marseille-l'Etang de Berre-le golfe de Fos a hébergé le programme ESCOMPTE, entre le 5 juin et le 13 juillet 2001. Il s'inscrit dans la continuité des efforts de recherche nationaux en matière de pollution de l'air menés par les pouvoirs publics au travers des programmes PRIMEQUAL/PREDIT (Programme de Recherche Inter-organisme pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'échelle Locale - Programme de REcherche et D'Innovation dans les Transports terrestres) et du PNCA (Programme National de Chimie Atmosphérique) mis en œuvre par l'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers). Le Ministère de la Recherche, le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, le CNRS/INSU, l'ADEME, Météo-France, le CNES (Centre National d'Etudes spatiales) et le Comité de Coordination Régional (CCR) des réseaux de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur sont autant d'organismes qui ont soutenu la campagne ESCOMPTE.

Dans la continuité d'ESCOMPTE, la France est dotée depuis 2003 d'une plateforme nationale de prévision (PREV'AIR), mise en oeuvre par l'INERIS pour le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Les résultats et la présentation de la méthodologie PREV'AIR sont mis en ligne sur www.prevair.org. Ce modèle est construit autour d'un modèle de chimie (modélisation des réactions) et de transport des polluants. Les conditions de forçage du modèle sont les émissions de polluants au niveau du sol (cadastre des émissions) et la météorologie. Dans le même objectif, le bulletin de l'air BULD'AIR présente chaque jour à 17 h l'état de la qualité de l'air (l'indice ATMO) dans les principales agglomérations

françaises et donne une prévision pour le lendemain. Ce bulletin est réalisé par le département Air de l'ADEME, à partir des données transmises par les Associations Agréées de la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

1.5 Conclusion : vers la naissance de PAES

Ce chapitre a permis de recenser les principales formes de pollution atmosphérique et leurs échelles. La prise de conscience réelle, à partir des années 1970, que la pollution atmosphérique n'est pas simplement un problème circonscrit aux villes et aux industries, a exercé une pression importante sur les pouvoirs politiques, à l'échelle nationale, européenne, et internationale, conduisant à des politiques de réduction des émissions visant l'amélioration de la qualité de l'air. De nombreuses institutions travaillent dans cet objectif, s'appuyant sur des réseaux de surveillance ou sur des outils de modélisation pour anticiper l'évolution spatiale de la pollution. Cette surveillance s'effectue sur deux types de pollution : la pollution particulaire et la pollution gazeuse. Dans cette thèse, il ne s'agit que de pollution gazeuse.

Parmi les polluants gazeux évoqués dans ce chapitre, l'ozone revêt des propriétés tout à fait particulières, qui rendent son étude intéressante et importante. A la fois bénéfique à la vie sur Terre dans la stratosphère, il devient nocif pour notre environnement et notre santé dans la troposphère. Il est impliqué dans les problèmes de pollution atmosphérique à toutes les échelles, et de par ses propriétés chimiques et physiques, il est impliqué dans trois des quatre problèmes de pollution majeurs relevés dans ce chapitre. A l'échelle planétaire, il est en effet soumis à une destruction intempestive dans la stratosphère. Dans la troposphère, il participe à l'effet de serre additionnel anthropique et en tant que principal polluant d'origine photochimique, il fait partie d'un des principaux problèmes de pollution à longue distance. Enfin, à l'échelle locale, il est souvent pointé du doigt lors des phénomènes de smog ou des fameux "pics de pollution à l'ozone" propres à chaque grande agglomération en période estivale, pics accrus lors d'épisodes de canicules.

Le trou dans la couche d'ozone est une préoccupation majeure depuis les années 1980, du fait de ses conséquences graves sur la santé (augmentation des cancers de la peau, brûlures, disparition du plancton). Sa surveillance est donc bien assurée. A l'échelle locale, la qualité de l'air en ville est aussi devenue au cours des dernières décennies une priorité sanitaire. Sa surveillance est assurée, en France, par les AASQA, et dispose d'un soutien médiatique important, particulièrement l'été, pour alerter la population en cas de dépassement de seuils. Bien que peu médiatisée, la question de la pollution de fond à l'ozone troposphérique et de son transport à grande échelle préoccupe depuis longtemps la communauté scientifique internationale (premières mesures d'ozone au Pic du Midi de Bigorre dès la fin du XIX^{ème} siècle (Fig. 1.2)). A l'époque actuelle, des réseaux de surveillance de la composition de l'atmosphère et de son changement global ont été mis en place dans des coopérations internationales, à l'échelle européenne (EMEP) et mondiales (GAW). Les

principales mesures d'ozone sont réalisées en France dans le cadre de MERA, contribution française d'EMEP. MERA est un réseau créé pour répondre à la problématique des pluies acides à partir des années 1990. Il a aussi été destiné à compléter les observations des AASQA et mesure donc depuis cette époque de plus en plus l'ozone dans ses stations, situées en zone rurale ou de moyenne montagne. Bien que pionnière à la fin du XIX^{ème} siècle avec des données d'ozone obtenues au Pic du Midi, la France ne dispose que de quelques séries de mesure en altitude, plus ou moins longues et discontinues, réalisées de manière indépendante dans quelques stations d'altitude (Pic du Midi de Bigorre, Puy de Dôme, Observatoire de Haute-Provence). Ainsi l'absence de mesures d'ozone, continues et pérennes, en altitude, dans des stations représentatives de la troposphère libre a été la première motivation pour compléter le réseau de couche limite MERA par la création du service d'observation PAES (Pollution Atmosphérique à l'Echelle Synoptique).

Le chapitre 2 décrit la problématique de l'ozone troposphérique et le dispositif PAES mis en oeuvre pour la surveillance de l'ozone troposphérique en France.

Chapitre 2

Ozone troposphérique et PAES

Sommaire

2.1	L’ozone troposphérique et ses précurseurs	24
2.1.1	Formation et destruction de l’ozone dans la troposphère	24
2.1.2	Evolution photo-chimique d’une masse d’air	27
2.1.3	Les précurseurs naturels et anthropiques de l’ozone	30
2.2	Présentation du service d’observation PAES	33
2.2.1	Dispositif de mesure	34
2.2.2	La base de données	36
2.3	Conclusions : motivations pour la campagne PIC 2005	38

La pollution d'origine photochimique et particulièrement la pollution à l'ozone est l'un des grands problèmes de pollution à l'échelle régionale. Elles concernent toutes les grandes villes émettrices de polluants tels que les hydrocarbures et les oxydes d'azote. Les plus connues sont Los Angeles ou Buenos Aires [*Bogo et al.*, 2001], New York [*Kleinman et al.*, 2000], Athènes [*Bogo et al.*, 2001], Milan [*Prévôt et al.*, 1997], Munich [*Fabian et al.*, 1994]. En France, Paris [*Tulet*, 1999] et la région parisienne sont souvent soumises aux pics de pollution à l'ozone estivaux. Bien d'autres régions françaises, comme l'Alsace, et dans une plus forte mesure encore la région de Marseille-Berre, sont régulièrement soumises à des pics de pollution à l'ozone, pouvant largement dépasser les seuils d'alerte, en particulier pendant des épisodes anticycloniques persistants (telle que la vague de chaleur d'août 2003). En effet, la région provençale est régulièrement le siège, pendant l'été, de ce type de pollution, alliant un fort ensoleillement, des températures élevées et des sources importantes de précurseurs chimiques que constituent l'agglomération marseillaise et son trafic routier et les sites industriels qui entourent l'étang de Berre et le golfe de Fos. Dans cette région, en période estivale, le seuil d'information de la population pour l'ozone ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est atteint en moyenne un jour sur quatre voire un jour sur trois certaines années [*Durand et Cros*, 2004]. C'est pourquoi la région de Marseille a été retenue pour la campagne ESCOMPTE. Du fait du caractère synoptique de ce type de pollution, des pics d'ozone peuvent être observés aussi à des centaines voire des milliers de kilomètres des sources de pollution et en particulier en altitude. La chimie de l'ozone est complexe et doit donc s'analyser sur des échelles synoptiques ; ces deux points feront l'objet de ce chapitre.

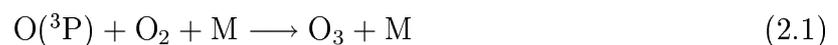
2.1 L'ozone troposphérique et ses précurseurs

2.1.1 Formation et destruction de l'ozone dans la troposphère

Cycle photochimique classique de formation et destruction de l'ozone

L'ozone produit dans la troposphère est majoritairement d'origine photo-chimique, mais est aussi en partie issu du transport depuis la stratosphère. Il est éliminé de la troposphère par dépôt sec en surface et par destruction chimique.

L'ozone n'est formé dans l'atmosphère que par la réaction de l'oxygène moléculaire (dans son état électronique fondamental) avec du dioxygène de l'air en présence d'un troisième composé stable (M) tel que N_2 , O_2 ou toute autre molécule susceptible d'absorber l'excès d'énergie produite et rendre stable la molécule d'ozone ainsi formée (2.1).



A la différence de la stratosphère, les rayons de longueur d'onde inférieure à 300 nm ne peuvent habituellement pas atteindre la troposphère. Cela explique pourquoi la photolyse du dioxygène ne permet pas la production d'oxygène moléculaire.

Dans la troposphère, le dioxyde d'azote (NO_2) est la molécule la plus facilement photolysable. Sa photodissociation est à l'origine de la formation d'ozone dans la troposphère. Le dioxyde d'azote se dissocie produisant du monoxyde d'azote (NO) et de l'oxygène atomique dans son état électronique fondamental, selon la réaction 2.2 :



Le monoxyde d'azote réagit alors rapidement avec l'ozone pour reformer NO_2 , selon 2.3 :



Un équilibre dynamique chimique s'établit entre NO_2 , NO et O_3 , représenté sur la figure 2.1. Ce cycle correspond à un bilan nul ; cela justifie pourquoi le NO et le NO_2 sont souvent regroupés dans une même famille, les NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Les réactions décrites ci-dessus ne conduisent pas à la production nette d'ozone.

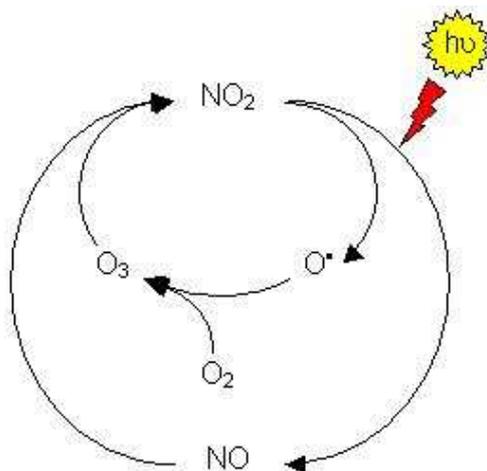


FIG. 2.1 – Mécanismes de formation de l'ozone en atmosphère propre

Mécanisme conduisant à la production nette d'ozone

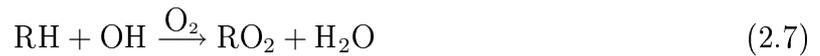
Régénération de NO_2 par NO sans consommer d'ozone

La production nette d'ozone a lieu dès lors que l'équilibre décrit précédemment est rompu et que des réactions ne consommant pas d'ozone permettent de régénérer NO en NO_2 . Ces réactions font intervenir les radicaux hydroperoxyl (HO_2) ou des radicaux peroxy (RO_2), et produisent du NO_2 et de nouveaux radicaux (OH , RO respectivement), sans consommer d' O_3 (2.4 et 2.5) :



Origine des HO₂ et RO₂

Les radicaux organiques peroxy (RO₂, où R sont des chaînes organiques) ou les radicaux hydroperoxy (HO₂), sont directement issus de l'oxydation des composés organiques volatils (COV, écrits RH dans les réactions) ou du monoxyde de carbone (CO), selon les réaction (en bilans nets) :

*Origine des OH*

Le radical hydroxyle provient dans l'atmosphère de la photolyse de l'ozone, de l'oxydation des hydrocarbures et de la photolyse des composés organiques oxygénés.

Bilan

La figure 2.2 représente l'ensemble des processus conduisant à la production nette d'ozone troposphérique.

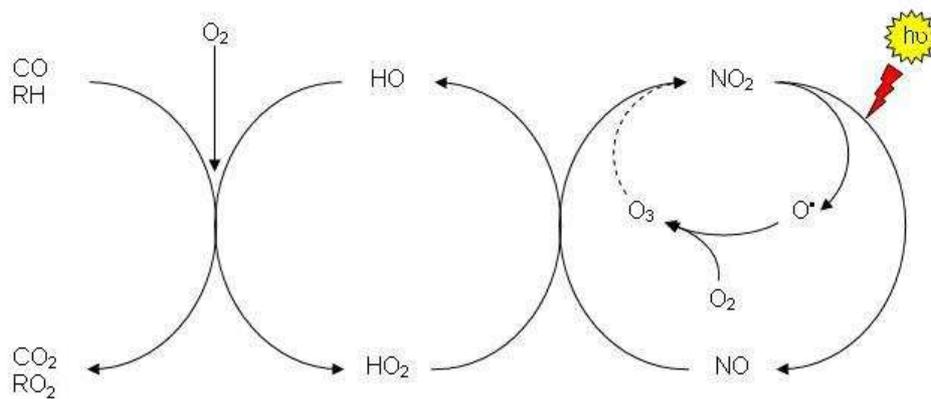


FIG. 2.2 – Mécanismes de formation et d'accumulation de l'ozone en atmosphère polluée

Puits de l'ozone

Le principal puits d'ozone troposphérique est le dépôt sec à la surface. Il est aussi éliminé par la réaction (2.3) et par photo-dissociation (2.8 et 2.9) :



Les relations entre l'ozone et ses précurseurs peuvent être décrites, d'après Sillman [1999] par deux régimes chimiques principaux : le régime sensible aux NO_x (O_3 augmente quand NO_x augmente et ne présente que peu de changement avec l'augmentation en COV) et le régime sensible aux COV (O_3 augmente quand les COV augmentent et diminue quand NO_x augmente). Cela souligne les difficultés rencontrées lors de mise en place de politiques environnementales de réduction d'ozone dans les régions polluées : des réductions en COV ne seront efficaces que dans un régime COV-sensible et les réductions en NO_x ne seront efficaces que dans le cadre de régimes NO_x -sensible. La relation entre l'ozone, les NO_x et les COV est importante à comprendre pour analyser l'évolution des concentrations d'ozone dans une masse d'air. Elle fait l'objet du paragraphe suivant.

2.1.2 Evolution photo-chimique d'une masse d'air

Cette section présente d'une manière schématique l'oxydation progressive d'une masse d'air, initialement caractérisée par des concentrations élevées en précurseurs, telles qu'on peut les trouver en milieu urbain ou industriel, et l'évolution de cette masse d'air au cours du temps et de sa dilution dans la troposphère.

Régimes sensibles aux COV et aux NO_x

La non-linéarité de la chimie de l'ozone en fonction des concentrations en COV et NO_x est représentée sur des isoplèthes donnant le taux de production nette de l'ozone en fonction des concentrations de ses deux précurseurs (Fig. 2.3).

A COV constant, pour de très faibles concentrations en NO_x , la production d'ozone augmente avec la concentration en NO_x . La production d'ozone atteint un maximum, au niveau de la ligne rouge. A fortes concentrations de NO_x , la production d'ozone diminue avec l'augmentation des NO_x . La ligne rouge permet de délimiter les régimes COV- et NO_x -dépendants.

Sous la ligne rouge, une diminution des concentrations de NO_x aboutit à une diminution concentrations d'ozone, alors qu'une diminution des concentrations en COV n'a aucun effet sur les valeurs d'ozone. On dit que la production d'ozone est limitée par la disponibilité des NO_x , et que l'on est dans le régime NO_x -dépendant. Ce régime est généralement caractéristique de zones isolées et peu influencées par les activités humaines.

Au dessus de la ligne rouge, une diminution des concentrations en COV induit une diminution des concentrations d’ozone, tandis qu’une diminution des concentrations en NO_x aboutit même à une augmentation des concentrations en ozone. On est dans le régime COV-dépendant (dit aussi régime NO_x -saturé), comme c’est le cas dans les environnements urbains fortement émetteurs de NO_x .

Il n’existe pas de valeurs universelles du rapport COV/ NO_x discriminant les différents régimes chimiques. Ce type de diagramme est obtenu pour un mélange de NO_x et COV donné et n’est donc caractéristique que d’un seul site. L’intensité des émissions, la dynamique et la nature des composés présents dans les masses d’air sont autant de facteurs qui influent sur les régimes chimiques.

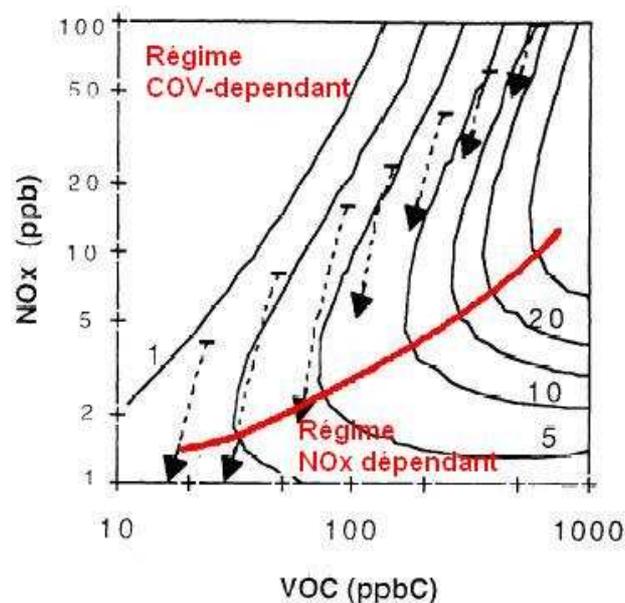


FIG. 2.3 – Isoplèthes représentant la production nette d’ozone (1, 2.5, 5, 10, 15, 20 et 30 ppb/h en trait pleins noirs) en fonction des concentrations en COV (ppbC) et NO_x (ppb) dans des conditions de ciel clair et une météorologie moyenne de journée estivale. Les flèches pointillées montrent l’évolution des concentrations en NO_x et COV pour une masse d’air sur une période de 8H, entre 9H et 17H, avec un rapport initial COV/ NO_x de 6, avec une spéciation typique des centres urbains aux USA. La ligne rouge sépare les régimes COV- et NO_x -dépendants. Référence : *Sillman* [1999].

Ce diagramme illustre bien la relation entre ozone, NO_x et COV, mais ne permet pas la compréhension globale si l’évolution de la masse d’air n’est pas prise en compte à partir de la source d’émission du fait que les concentrations relatives en NO_x et COV varient ainsi selon le type d’environnement. Les concentrations en NO_x , en raison de leur courte

durée de vie, diminuent rapidement lorsqu'on s'éloigne des centres urbains, alors que les concentrations en COV restent importantes en raison de la réactivité moindre de certains composés mais aussi parce que les masses d'air sont alimentées en COV biogéniques dans les zones rurales.

Bilan sur l'évolution de la production d'ozone dans une masse d'air

- A la source :

Les NO_x sont principalement émis sous forme de NO, qui réagissent directement avec l'ozone. A proximité immédiate de la source, l'ozone est rapidement réduit, le NO oxydé en NO_2 , l'équilibre représenté sur la figure 2.1 est atteint, des diminutions de concentrations d'ozone peuvent même être observées (une étude de *Bhugwant et Brémaud* [2001] à Saint Denis de la Réunion, montre, à proximité même des sources de pollution, aux heures de pointe, une forte diminution des concentrations en ozone, de l'ordre de 3 à 5 ppb).

- Dans le proche environnement de la source :

Le proche environnement de la source contient souvent de fortes concentrations en NO_x et une disponibilité de COV variable selon les sources de pollution. Les radicaux ont eu le temps de se former, mais pas suffisamment pour contrecarrer de fortes concentrations en NO_x : il s'agit du régime sensible aux COV. La formation d'ozone dépend très largement des concentrations en CO et COV. Une augmentation en COV ou CO favorise leur oxydation par OH et la formation de radicaux RO_2 et HO_2 , directement responsables de la formation de l'ozone.

- Loin de la source :

Quand la masse d'air "vieillit", loin des sources, la concentration en NO_x décroît. La quantité totale de radicaux a augmenté, via l'action du CO et des COV, il s'agit du régime NO_x -dépendant. OH réagit principalement avec CO et les COV, mais les variations de concentrations en COV dans ce régime n'ont que peu d'impact sur les concentrations d'ozone. Les concentrations en NO sont alors assez faibles, les radicaux se recombinent préférentiellement entre eux pour former des peroxydes ou réagissent avec l'ozone.

Ainsi, les panaches pollués fraîchement émis évoluent de régimes COV-dépendant à des régimes NO_x -dépendant. C'est ce que représentent les flèches en pointillé sur la figure 2.3. Au dessus des zones rurales, ou plus généralement loin des sources directes de pollution, le régime NO_x -dépendant est souvent dominant et les variations en COV, négatives ou positives, n'ont que peu d'influence sur les variations de concentration d'ozone. La différence de régime (sensible aux COV près des sources de pollution et sensible aux NO_x sous le vent de ces émissions) a été mise en évidence par la modélisation 3-D [*Milford et al.*, 1989, 1994; *Sillman et al.*, 1990], qui montraient aussi que les émissions en NO_x , en général, déterminaient la quantité totale d'ozone formée alors que les COV contrôlaient le taux de formation initial de l'ozone. Finalement, la proportion en NO_x et en COV va jouer sur la

distance à la source à laquelle le pic de pollution à l'ozone va se produire. Un exemple probant du transport de l'ozone a été donné lors de la campagne ESQUIF (Etude et Simulation de la Qualité de l'Air en Ile de France) : *Sarrat* [2003] a montré dans le cadre de cette campagne que l'ozone provenant des panaches urbains de Paris a induit des pics de pollution à Rambouillet, dans le sud-ouest de Paris.

2.1.3 Les précurseurs naturels et anthropiques de l'ozone

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ozone troposphérique provient principalement de l'oxydation des principaux précurseurs carbonés (CO, CH₄ et COV dont les hydrocarbures non méthaniques) catalysée par les oxydes d'azote.

Les oxydes d'azote NO_x

Les oxydes d'azote (NO_x = NO + NO₂) sont le plus souvent émis dans l'atmosphère sous forme de monoxyde d'azote NO, par les processus de combustion. Le NO s'oxyde ensuite pour former du dioxyde d'azote (NO₂). Dans la troposphère, 75% des sources sont anthropiques et proviennent de la combustion d'énergies fossiles et de biomasse. Les sources naturelles sont la production par les éclairs (LiNO_x, pour "lightning NO_x"), les intrusions stratosphériques, ou l'émission par les sols ou les océans. Les NO_x sont principalement détruits par la voie chimique. Etant donné leur courte durée de vie dans la troposphère (de 6 heures dans la couche limite à 10 jours au niveau de la tropopause), leur distribution à l'échelle du globe est très hétérogène et reflète en général la localisation des zones d'émission. En altitude, les mesures effectuées seront donc préférentiellement des mesures de NO_y (NO_y = NO + NO₂ + NO₃ + N₂O₅ + PAN + HNO₃ + nitrates organiques). En effet, les formes oxydées du NO_x, et particulièrement l'acide nitrique et le PAN, ont des temps de vie beaucoup plus long que les NO_x. Ils peuvent régénérer, soit par photolyse, soit par réaction avec les radicaux OH, des oxydes d'azote sous une forme plus réactive après avoir été transportés en dehors des zones de production des NO_x; cela leur confère un rôle important dans la chimie de l'atmosphère, comme réservoirs d'oxydes d'azote réactifs.

Le méthane CH₄

Le méthane est essentiellement produit par décomposition bactérienne de la matière organique, la fermentation. Il est aussi en partie produit par pertes ou dégazages d'installations industrielles (charbon, pétrole, gaz) ou la combustion de biomasse. Son principal puits est l'oxydation par les radicaux hydroxyle, responsables à 80% de sa destruction. Une partie du méthane est éliminée de la troposphère par dépôt (5%), une partie est oxydée après transfert dans la stratosphère (8%). Les 7% restant s'accumulent dans la troposphère [IPCC, 2001]. La majeure partie des sources est située dans l'hémisphère nord, mais la durée de vie de ce gaz étant d'environ 11 ans, sa répartition est donc relativement homogène à l'échelle globale [Hauglustaine et al., 2004].

Les composés organiques volatils COV

Les COV ont à la fois des sources naturelles (90%) et anthropiques (10%), d'après *Delmas et al.* [2005]. Les sources naturelles sont particulièrement importantes et correspondent principalement aux émissions d'isoprène et de terpène par la végétation. Les émissions anthropiques, essentiellement situées dans l'hémisphère nord, résultent de la combustion des énergies fossiles, des émissions de gaz naturel, des installations industrielles et chimiques. A ces sources doivent être ajoutées les combustions (naturelles ou non) de biomasse. Leurs principaux puits sont les radicaux OH, permettant leur oxydation en CO puis en CO₂.

Les COV n'ont pas tous la même réactivité et n'ont donc pas tous le même Potentiel de Création de l'Ozone Photochimique (PCOP, concept développé dans le cadre du Protocole de Genève en 1991). La détermination des PCOP repose sur la mise en oeuvre de modèles de chimie-transport et de simulations numériques visant à évaluer la modification de la production d'ozone photochimique découlant d'un changement dans les émissions d'un COV particulier, sur une zone déterminée (le PCOP est défini plus précisément dans le décret 98-373 du 11 mai 1998 portant publication du protocole à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de 1979 relatif à la lutte contre les émissions des composés organiques volatils ou leurs flux transfrontières, fait à Genève le 18 novembre 1991 et signé par la France le 19 novembre 1991, disponible sur www.legifrance.gouv.fr/, J.O n° 113 du 16 mai 1998). La durée de vie des COV s'échelonne de quelques heures à quelques mois. Compte tenu de ces durées de vie relativement courtes et de la répartition très hétérogène des sources, la distribution spatiale des COV dans l'atmosphère est très variable.

Le monoxyde de carbone CO

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz à l'état de trace dans l'atmosphère, mais qui a un rôle important sur la chimie atmosphérique via de nombreuses interactions chimiques. *Prather* [1994] ont montré que le système CO-OH-CH₄ est fortement couplé (voir aussi chapitre 5). De plus, le CO influence indirectement l'effet de serre en interagissant avec des gaz radiativement actifs comme l'ozone (le CO est en effet le troisième composé intervenant dans la formation de l'ozone et il est responsable de 25% de la production totale d'ozone d'après *Coll et al.* [2006]) et le méthane *IPCC* [2001]. Le CO joue donc un rôle clé sur le bilan de l'ozone et plus généralement sur la capacité oxydante de l'atmosphère. Celle-ci est principalement définie par les radicaux hydroxyles (OH) qui sont considérés comme l'agent " détergent " de l'atmosphère du fait de leur forte réactivité chimique (vis-à-vis notamment des HCFC et du méthane). Près de 75% de ces radicaux réagissent avec le monoxyde de carbone, par conséquent les variations de la concentration atmosphérique en CO peuvent agir notablement sur les teneurs en radicaux OH et perturber de façon importante l'équilibre chimique de l'atmosphère [*Haan et al.*, 1996]. Dans ce contexte, l'étude de l'évolution passée et actuelle de la concentration atmosphérique en CO présente un intérêt majeur.

Les observations ont révélé une augmentation des concentrations en CO à l'échelle hé-

misphérique depuis les années 1870. Des analyses de gaz piégés dans les glaces ont montré que les concentrations en CO de l'époque pré-industrielle étaient d'environ 50 à 90 ppb. *Haan et Raymund* [1998] et *Zander et al.* [1989]; *Yurganov et al.* [1999] ont montré une croissance du CO dans l'hémisphère nord de 0.35 ppb/an et de 1-2 ppb/an respectivement sur les périodes 1920-1950 et 1950-1980. A partir des années 1980, *Khalil et Rasmussen* [1994] ont montré une tendance positive de 1 ppb/an jusqu'en 1988, puis une tendance inversée entre 1988 et 1992 de -2.6 ppb/an. Une forte décroissance des niveaux de CO, évaluée à -5.9 ppb/an entre 1991 et 1993, a aussi été notée par *Novelli et al.* [1994]. Les mesures réalisées depuis 1995 continuent à montrer une décroissance globale des concentrations en CO, mais à un taux significativement plus faible [*Mészáros et al.*, 2005; *Novelli et al.*, 2003]. Actuellement, les concentrations oscillent entre 1 et 100 ppm en milieu urbain, et tournent autour des 150 ppb en atmosphère propre, loin des sources directes de pollution, aux moyennes latitudes de l'hémisphère nord. Quelles peuvent être les causes de ces tendances inversées depuis les années 1990 ?

Les émissions du CO ne sont pas directement régulées par les protocoles européens de Göteborg ou Genève, dont le but est l'amélioration de la qualité de l'air en Europe à l'horizon 2010 pour les émissions des NO_x et des composés organiques volatiles. Actuellement, 75% des sources de CO sont liées à l'activité humaine. Ces sources sont principalement liées à la combustion incomplète des matières organiques, aux combustions fossiles dans le cadre du transport et des industries. 45% du CO a une origine photochimique : 400-1000 Tg de CO sont produits par an par l'oxydation du méthane et 200-600 Tg de CO sont relâchés dans l'atmosphère lors de l'oxydation d'hydrocarbures non méthaniques présents dans l'atmosphère, d'origine naturelle ou anthropique. Les feux de biomasse représentent une source importante de CO, la majorité est d'origine anthropique, particulièrement en Afrique [*Sauvage*, 2004]. La majeure partie des sources directes sont situées dans l'hémisphère nord et les régions tropicales. Sa destruction s'effectue par dépôt (12%) et majoritairement par oxydation par les OH atmosphériques (88%), d'après *IPCC* [2001]. Les protocoles européens peuvent donc avoir un effet indirect sur l'évolution du CO dans l'atmosphère.

Compte tenu du fait que le système CO-OH- CH_4 est fortement couplé, il est très difficile d'évaluer les effets d'une action simple (réduire les émissions en CO par exemple) sur le système. Il existe tant d'interactions et de rétroactions sur les différents systèmes chimiques en jeu que la modélisation est nécessaire pour comprendre ces tendances. Les causes des tendances à la baisse du CO lors de la dernière décennie a été analysée par *Zhang et al.* [2001]; *Zhang et Wang* [1999], à partir d'un modèle chimique global 2D (vertical méridien). Ils ont montré que l'amincissement de la couche d'ozone et que la réduction des émissions en CO étaient responsables respectivement de 30 et 70% de la diminution des concentrations en CO. Un résultat intéressant de l'étude stipule aussi que la décroissance des émissions en CO pouvaient contrecarrer significativement la croissance du méthane atmosphérique. Etant donné sa relative courte durée de vie (environ 2 mois), la distribution spatiale du CO présente un caractère hétérogène horizontalement, près des sources et près du sol ; une étude au dessus de l'Europe sera présentée dans ce manuscrit (chapitre 5).

Dans le premier chapitre, nous avons évoqué l'absence de mesures d'ozone réalisées en altitude, loin des sources directes de pollution et donc la nécessité de créer un service d'observation complémentaire de MERA avec des stations plus représentatives de la troposphère libre et donc situées en zones montagneuses. La chimie de l'ozone est complexe et non linéaire. Afin d'établir un bilan correct de l'ozone dans la troposphère libre, il apparaît nécessaire de disposer au sein de ce réseau, des mesures des principaux précurseurs de l'ozone. En particulier, la mesure du CO est indispensable. Le CO ayant une origine presque intégralement anthropique, sa mesure permet de discriminer l'origine stratosphérique de l'origine des basses couches des masses d'air. Le CO est en ce sens un très bon traceur de couche limite. Or, actuellement, aucune mesure du CO n'est disponible en France, en dehors de quelques zones urbaines. Ainsi, PAES (Pollution Atmosphérique à l'Echelle Synoptique) a été créé dans ce cadre, afin d'apporter une contribution française à la mesure en altitude et permettre à la communauté scientifique un accès libre aux données (`paes.aero.obs-mip.fr`).

2.2 Présentation du service d'observation PAES

PAES est un SO (Service d'Observation) labellisé par l'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) et soutenu financièrement par l'ADEME et l'INSU. Il est le fruit d'une collaboration entre :

- l'ASPA (Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace, appartenant au réseau des AASQA)
- trois laboratoires : le Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse (LA), le Laboratoire de Météorologie Physique de Clermont Ferrand (LaMP) et le Service d'Aéronomie de Paris (SA)
- trois observatoires : l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC), l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP) et l'Observatoire Haute-Provence (OHP).

Ce réseau s'appuie sur des stations déjà existantes; il est opérationnel depuis 2004. Sont mesurés l'ozone et ses principaux précurseurs gazeux, ainsi que les principaux paramètres météorologiques (température, pression, humidité, vent, radiation), essentiels à la compréhension des données chimiques. Trois stations ont été labellisées par l'INSU : la station du Pic du Midi (PDM; 2877 m), gérée par l'OMP, dispose d'un observatoire atmosphérique qui a fourni des informations sur l'évolution de l'ozone troposphérique depuis plus d'un siècle. La station du Puy de Dôme (PDD; 1465 m), gérée par l'OPGC, fournit depuis 5 ans environ des données sur la pollution gazeuse et particulaire. La station du Donon (DON; 780 m) est une station du réseau MERA et une station de mesure de bruit de fond pour l'ozone, gérée par l'ASPA, et qui utilise une tour instrumentée de 40 m de haut construite dans le cadre du programme DEFORPA (réseau de points d'observations du "DEpérissage FORêts Pluies Acides", installé en 1989). Ces principales stations sont

représentées en rouge sur la figure 2.4. A ces stations s'ajoute l'Observatoire de Haute-Provence (OHP ; 680 m) qui possède également un observatoire atmosphérique géré par le Service d'Aéronomie de Paris. La mesure de l'ozone est effectuée depuis longtemps dans cet observatoire, par analyseur ozone ou par lidar et ballon sonde. Elle est représentée en jaune sur la figure 2.4. Cette station, opérationnelle comme les trois autres, a fait l'objet de demande de labellisation auprès de l'INSU.

Extensions envisagées de PAES

Des extensions de PAES sont envisagées. La première et la plus importante est la station de Corse. En effet, la zone méditerranéenne est très peu couverte actuellement ; c'est pourtant une zone très sensible à la pollution photochimique par le concours d'un fort ensoleillement estival, de fortes émissions de précurseurs par les grandes agglomérations du pourtour méditerranéen (Marseille, Milan, Barcelone, Rome, ...) et enfin des feux de forêt fréquents.

Initialement, une extension du service d'observation devait se faire à l'observatoire Vallot-Cosmiques, dans le Massif du Mont Blanc à 4230 m, géré par le laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement de Grenoble, mais les difficultés techniques liées à l'environnement de haute montagne ne permettent pas de prévoir, à court terme, le développement de cette station (il va falloir attendre quelques années les effets du réchauffement climatique!).

De plus certaines mesures des propriétés physico-chimiques des aérosols existent déjà au PDM et au PDD, gérées jusqu'à présent indépendamment par les laboratoires. Un réseau homogène de surveillance des aérosols devrait être intégré à PAES, et constituerait la contribution française au projet européen EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research, www.eusaar.net). Cette extension répond au besoin d'un suivi pérenne de la pollution particulaire loin des sources urbaines, dans la mesure où l'influence des aérosols sur le changement global de l'atmosphère et l'évolution du climat est connue mais encore très mal appréhendée [IPCC, 2001]. La partie aérosol de PAES est cependant hors du cadre de cette thèse.

2.2.1 Dispositif de mesure

L'état actuel et les perspectives d'équipement et d'extension du réseau, en ce qui concerne la mesure des gaz, sont résumés dans le tableau 2.1. Toutes les données produites sont automatiquement envoyées vers la base de données où elles sont stockées après traitement. La transmission des données de l'OHP a été dernièrement automatisée, en octobre 2006.

L'équipement des stations en analyseurs ozone, CO, et NO_x / NO_y a fait l'objet, au sein de l'OMP et de l'OPGC, de développements instrumentaux spécifiques. En effet, les analyseurs de gaz commerciaux sont généralement adaptés à la mesure de la pollution

2.2 Présentation du service d'observation PAES



FIG. 2.4 – Stations PAES

			Pic du Midi	Puy de Dôme	OHP	Donon
Altitude			2877 m	1465 m	680 m	780 m
	Paramètres	Instrumentation				
Météo	Vent horizontal	Anémomètre - Capteur à ultra-son	X	X	X	X
	Température	Station Météo - Capteur PT100	X	X	X	X
	Pression	Station Météo - Capteur pression	X	X	X	X
	Rayonnement	Radiomètre	X	X	X	X
	Radiation UV	Pyranomètres	X	X	X	X
Phase	Ozone	UV-absorption	X	X	X	X
	CO	IR-correlation	X	X	X	X
Gazeuse	NO _x /NO _y	Chimiluminescence par réaction du NO avec O ₃ en excès	/X	X/X		X/

TAB. 2.1 – Equipement actuel des stations PAES.

urbaine, où les concentrations rencontrées sont élevées. Loin des sources, les niveaux de pollution sont souvent nettement plus faibles du fait de la dilution des panaches de pollution urbaine et peuvent le cas échéant tomber en dessous des seuils de détection des appareils. La relative difficulté d'accès aux sites d'altitude a aussi nécessité l'adaptation technique des instruments, dans le but d'une utilisation permanente sur du long-terme (en terme de calibration par exemple), et la mise en place de procédures automatiques pour le transfert des données. Par exemple, pour la mesure du CO, l'analyseur a été modifié et possède désormais de bien meilleures caractéristiques : précision de ± 5 ppb pour un temps de réponse de 30 secondes (contre 20 ppb pour un temps de réponse de 60 secondes avec l'analyseur commercial, indiqué ci-après TEI), limite de détection à 10 ppb (contre 40 ppb pour le TEI), dérive nulle du zero grâce à une correction toutes les 30 minutes (dérive de 100 ppb maximum par 24 h avec le TEI), régulation de pression (qui rend l'appareil insensible à l'altitude, dispositif inexistant sur le TEI), pas de sensibilité à la vapeur d'eau [Nédélec et al., 2003]. L'objectif à terme est de remplir un cahier des charges en terme de qualité, permettant à PAES d'intégrer le réseau national MERA et européen EMEP.

Le suivi et l'analyse des données de vent et de chimie (ozone et CO) ont conduit aux déplacements de l'instrumentation fin 2005 au PDM, représentés sur la figure 2.5.

2.2.2 La base de données

PAES est destiné à apporter une contribution française à la mesure en altitude. La philosophie de PAES était donc de donner à la communauté scientifique un accès libre aux données produites. Ces données sont disponibles sur le site paes.aero.obs-mip.fr/, ou à travers le portail ETHER (ether.ipsl.jussieu.fr/public/expethF.html). La base de



FIG. 2.5 – Implantation initiale de l'instrumentation PAES et Météo France au PDM en rouge : vue vers le sud-ouest (Photographies de Thierry Fiedos, <http://francefrom-theair.free.fr/>). En vert : nouvelle implantation de l'instrumentation chimique.

données PAES permet de visualiser rapidement les principaux paramètres cités ci-dessus, ou de télécharger les données correspondantes sous forme de tableaux en format ascii.

A côté de la base de données PAES officielle, correspondant au service d'observation labellisé (PDM, PDD et DON), une base de données étendue est disponible pour la communauté proche de PAES. Elle inclut en particulier les données de l'OHP, ainsi que des données particulières.

2.3 Conclusions : motivations pour la campagne PIC 2005

Ces stations doivent permettre à long terme le suivi du changement global de l'atmosphère. Les premiers résultats de cette surveillance seront détaillés dans la partie II du manuscrit qui porte sur l'observation en France et en Europe de l'évolution de l'ozone et du CO troposphériques.

La situation géographique des stations PAES, en zone montagneuse, est intéressante mais n'est pas sans poser de questions. En effet, pour le suivi du caractère "synoptique" des épisodes de pollution à l'ozone, les stations PAES, situées sur une diagonale sud-ouest / nord-est sur le territoire français est approprié. De plus, elles sont situées, avec l'OHP, dans 4 des grands massifs montagneux français (Pyrénées, Massif Central, Vosges et Alpes), ce qui permettra à long terme la surveillance et la caractérisation des transports de pollution trans-frontaliers. Cependant, la mesure en altitude pose des problèmes qui n'existent pas en stations rurales de couche limite. La hauteur de couche limite étant variable, les stations d'altitude sont situées, en fonction des saisons, de l'heure de la journée, dans la couche limite ou en troposphère libre. Comment savoir si la mesure réalisée est représentative des concentrations de fond de la troposphère ou si elle est influencée par les concentrations observées dans la couche limite et si oui, en quelle proportion? La dynamique de montagne est très complexe et montre que l'observation de la troposphère libre à partir de stations de surface, même de très hautes altitudes, ne va pas de soi. Chaque station d'altitude peut subir l'influence des basses couches par les processus de brises de pente ascendantes, ou simplement même l'influence de leur propre environnement. Ces "perturbations" de la mesure de la concentration de fond troposphérique sont a priori propres à chaque site. Il apparaît donc essentiel, si l'on veut interpréter le signal fourni par une station d'altitude et distinguer ses différentes composantes (globale, synoptique, régionale ou locale), de connaître l'environnement particulier de chaque site et son influence sur les grandeurs mesurées, en fonction de la climatologie propre à chaque site. Ce constat a été à l'origine de la campagne de mesures PIC 2005 autour du Pic du Midi.

Le chapitre suivant fera un bref rappel de la dynamique de montagne et présentera plus en détail les motivations de PIC 2005.

Chapitre 3

Orographie et chimie de l’ozone : la campagne PIC 2005

Sommaire

3.1	Dynamique de montagne	41
3.1.1	Influence dynamique du relief et des vallées	41
3.1.2	Influence thermique du relief et des vallées	41
3.2	Influence de l’orographie sur la variabilité de la composition de l’atmosphère en zone montagneuse	44
3.3	La campagne PIC 2005	45
3.3.1	Situation géographique	46
3.3.2	Instrumentation	46
3.3.3	Périodes d’observations Intensives (POI)	49
3.3.4	Pistes de travail	54

La communauté scientifique nationale et internationale s'est mobilisée depuis de nombreuses années dans le but de mieux comprendre les mécanismes complexes associés à la chimie de l'atmosphère, dans l'espoir d'élaborer des politiques de contrôle visant à limiter la pollution. A l'échelle nationale, deux grands programmes intégrés ont été mis en oeuvre dans le cadre de la lutte contre la pollution atmosphérique locale et régionale : ESQUIF (Etude et Simulation de la QUalité de l'air en Ile de France) à l'échelle de l'agglomération parisienne, et ESCOMPTE (Expérience sur Site pour COntraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions) dans la région de Marseille - Etang de Berre. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, dans le contexte de stations d'altitude, la difficulté est d'estimer dans quelle mesure ces sites sont représentatifs des conditions de fond et de troposphère libre.

Plusieurs programmes de recherche ont été menés sur la thématique de la pollution atmosphérique en zones montagneuses. Les campagnes de terrain telles que VOTALP (Vertical Ozone Transport in the ALPs, *Ambrossetti et al.* [1998]), Pollumet (POLLution and METeorology, [*Neininger et Dommen*, 1996]), ALPTRAC [*Puxbaum et Wagenbach*, 1998] ont étudié les différents aspects de la pollution de l'air en zone montagneuse, au-dessus des Alpes. La campagne ASCOT (Atmospheric Studies Over Complex Terrain, *Clements et al.* [1989]) portait les mêmes objectifs. Pour les stations de montagne, l'estimation du transport horizontal et vertical est indispensable. Il est connu depuis *Whiteman* [1990] que le bilan de chaleur réalisé au-dessus d'une zone montagneuse diffère de celui réalisé au-dessus d'une plaine. Cela a permis de mettre en évidence le rôle important du transport vertical induit par les vents thermiques. La compréhension du développement de la couche limite au-dessus de terrains complexes n'est pas encore totalement complète mais il est désormais reconnu que la dynamique de montagne (avec en particulier l'évolution diurne des vents de pente et de vallée) est un mécanisme important pour le transport de polluants chimiques.

Les processus qui permettent d'amener verticalement de l'air de couche limite (CL) à des altitudes élevées ont une dimension spatiale allant des échelles synoptiques aux échelles de la turbulence. Sur des zones plates, le mélange se produit grâce aux systèmes frontaux (échelle synoptique des dépressions et anticyclones), à la convection nuageuse ou à la turbulence (générée par des processus dynamiques ou thermiques) et il permet de transporter des polluants émis à la surface de la Terre au-dessus de la CL. Au dessus de zones montagneuses, les échanges verticaux augmentent par une turbulence dynamique, des mouvements verticaux liés aux ondes de montagne, une convection humide favorisée, et des phénomènes de brise, générés ou accrus par la présence du relief.

Ce chapitre présentera brièvement dans une première partie les processus de brise, puis le rôle de l'orographie dans la chimie de l'ozone en altitude, avant de présenter la campagne PIC 2005.

3.1 Dynamique de montagne

3.1.1 Influence dynamique du relief et des vallées

Le relief occasionne un obstacle important au flux général de l'atmosphère. Une montagne engendre une zone d'ascendance sur sa face au vent et une face de subsidence sur sa face sous le vent et l'ampleur verticale de ses mouvements varie selon qu'il s'agit d'un relief isolé ou une chaîne de montagne. Le régime d'écoulement dépend également de la stabilité de l'atmosphère en amont du relief, et de la géométrie de celui-ci (hauteur et dimensions transversale et longitudinale à l'écoulement). Selon ces paramètres se distinguent deux principaux régimes d'écoulement : le contournement (priviliégiant les mouvements horizontaux) et le franchissement (priviliégiant les mouvements verticaux). Une littérature très riche existe sur le sujet (par exemple *Baines* [1995]), mais une revue sort largement du cadre de cette thèse.

Les vallées ont aussi une influence directe sur l'écoulement et donc le transport de polluants en altitude. Elles ont pour effet, quand elles sont suffisamment larges, d'orienter ou de dévier l'écoulement dans une direction privilégiée. Ceci est particulièrement vrai en fond de vallée, où le vent est systématiquement orienté suivant son axe, dans l'une ou l'autre direction.

3.1.2 Influence thermique du relief et des vallées

Dans le cadre des programmes MAP (Mesoscale Alpine Program, *Bougeault et al.* [2000]) et VOTALP, *Furger et al.* [2000] ont montré que la structure verticale de l'atmosphère d'une vallée influence les échanges verticaux d'air entre la vallée et les couches au dessus. Les échanges verticaux de polluants entre la couche limite atmosphérique alpine et la troposphère libre en situation de faibles gradients de pression sont fortement liés à la circulation induite thermiquement dans les vallées et principalement les brises de pente [*Lehning et al.*, 1996]. Des calculs de bilans de masse d'air ont estimé la quantité d'air exportée vers la troposphère [*Prévôt et al.*, 2000; *Henne et al.*, 2003]. Le flux net vertical sortant de la couche limite atmosphérique polluée a été estimé de l'ordre de 3 à 6 fois le volume entier de la vallée pendant la phase diurne de vent de pente ascendant [*Prévôt et al.*, 2000]. Le transport vertical par les vents de pente a été estimé suffisant pour compenser la différence entre les flux entrants horizontaux en bas de vallée et les flux sortants en haut. Il a été aussi montré que le transport régional de l'air pollué des pré-Alpes vers les Alpes est un processus clé qui conduit à des concentrations extrêmes d'ozone dans les Alpes, et tout spécifiquement pour des sites d'altitude [*Furger et al.*, 2000].

Les circulations de brise qui se mettent en place dans les régions montagneuses sont la conséquence d'un chauffage différentiel entre le sol le long d'une pente et l'atmosphère à la même altitude. Ces circulations sont d'autant plus marquées que le vent synoptique

est faible [Malardel, 2005]. La figure 3.1 permet de comprendre dans quelle mesure les montagnes participent au transport vertical des polluants. On distingue deux types de brise en fonction de l'orientation du vent par rapport à la vallée : la brise de pente, qui souffle perpendiculairement à l'axe de la vallée, le long des pentes et la brise de vallée qui souffle parallèlement à l'axe de la vallée. Le paragraphe suivant décrit les processus conduisant aux brises de pente. Un processus similaire à celui qui conduit à la mise en place des brises de pente est à l'origine de circulations de brise qui s'installent le long d'une vallée, entre le haut de la vallée et la plaine (on parle alors dans ce cas de brise de vallée et brise de montagne).

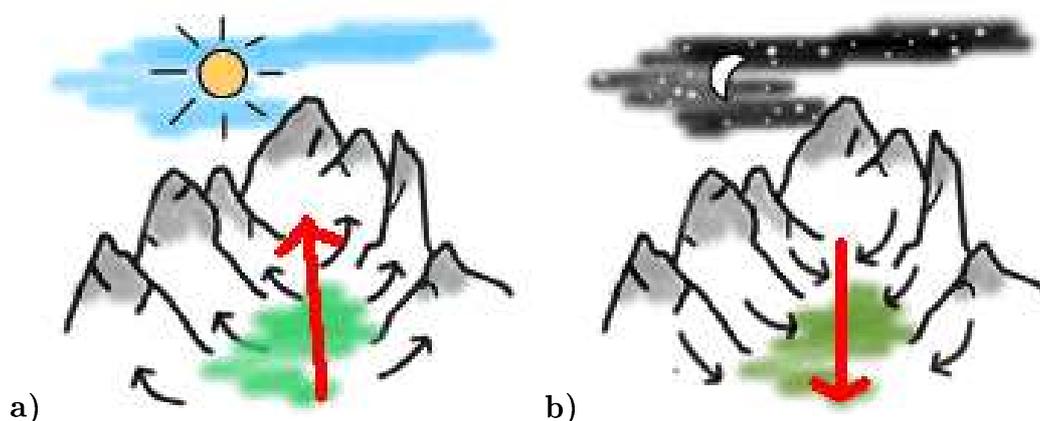


FIG. 3.1 – Brises de pente (noir) et de vallée (rouge) diurne (a) et nocturne (b), adapté de www.avalanche-net.com/meteo/dossiers/vent.php.

Après le coucher du soleil, le refroidissement des versants de la montagne refroidit également l'air en contact avec la surface. Cet air plus froid que son environnement s'écoule vers le bas, créant un vent de pente subsident, également appelé vent catabatique (Fig. 3.2 "Nuit"). La couche d'air soumise à ces vents catabatiques est généralement très mince (2 à 20 m) et les vitesses de vent sont de l'ordre de 1 à 5 m.s^{-1} . La circulation de brise descendante est compensée par une ascendance faible au-dessus de l'axe de la vallée. Au cours de la nuit, l'air plus froid s'accumule dans la vallée et peut former un réservoir d'air froid. En fin de nuit, le bassin est très stratifié et très stable. Au lever du soleil, les pentes exposées au rayonnement solaire se réchauffent plus vite que l'air au-dessus de la vallée. Des vents de pente ascendants ou vents anabatiques démarrent (Fig. 3.2 "Matin"). Le réservoir d'air froid accumulé dans le fond de la vallée s'érode par la surface. Si les conditions d'ensoleillement le permettent, ce réservoir d'air froid disparaît totalement, permettant ainsi à la couche limite convective bien mélangée de se mettre en place (Fig. 3.2 "Après midi").

En conditions de faibles gradients de pression (en général en période anticyclonique), les vallées jouent le rôle de véritables pompes envoyant de grandes quantités d'air dans la moyenne troposphère. Le phénomène de brise de pente et de vallée constituent un méca-

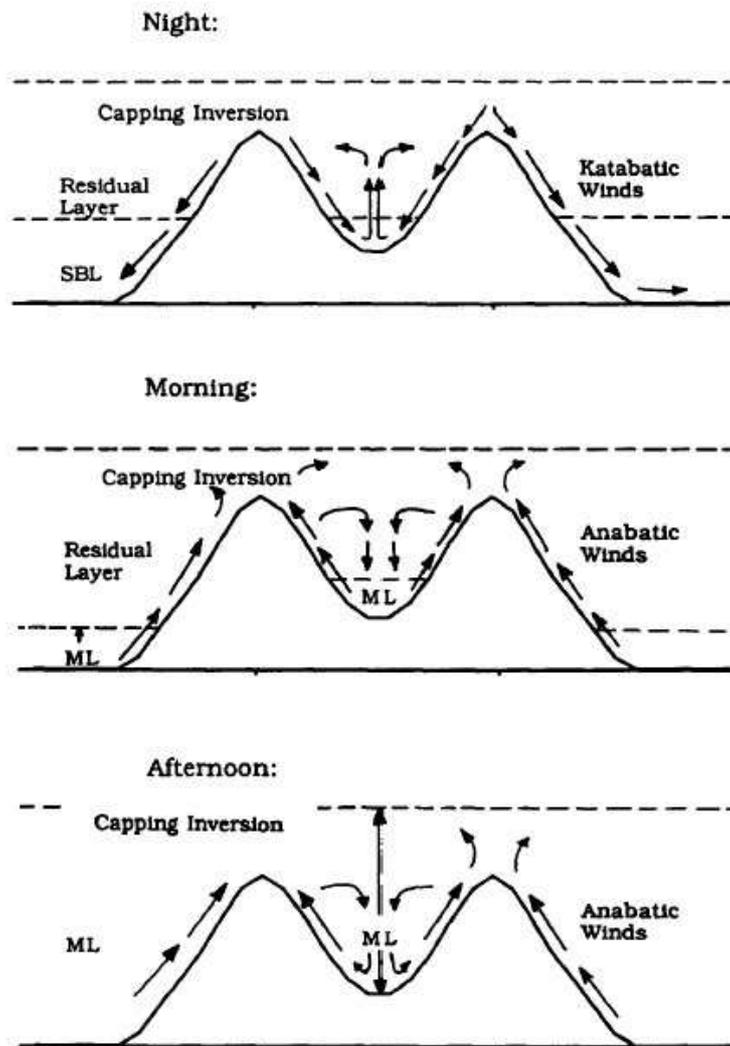


FIG. 3.2 – Evolution idéalisée de la couche limite au dessus d'un terrain montagneux d'après Zaveri et al., 2004. (SBL = Stable Boundary Layer ; ML = Mixed Layer)

nisme important de transport de la CL vers la TL, qui peut affecter la chimie dans les sites d'altitude. Ce processus est à considérer avec d'autant plus d'intérêt que l'étude de Bruno Bénech (2004 - communication personnelle) a montré, à partir d'expériences menées entre 2002 et 2004 dans 5 vallées pyrénéennes (et en particulier la vallée d'Aspe), que la climatologie estivale des situations météorologiques comprend entre 50 et 60 % de journées de brise.

3.2 Influence de l'orographie sur la variabilité de la composition de l'atmosphère en zone montagneuse

Zaveri *et al.* [1995] citent plusieurs études [Fehsenfeld *et al.*, 1983; Galbally *et al.*, 1986; Angle et Sandhu, 1989; Peake et Fong, 1990; Wunderli et Gehrig, 1990; Aneja *et al.*, 1991; Aneja et Li, 1992] qui ont mis en évidence que le cycle diurne des concentrations d'ozone de surface est différent sur des sites montagneux de haute altitude, et en plaine ou en vallée (à basse altitude). Ce résultat a aussi été mis en évidence plus récemment par Sarrat *et al.* [2003]. Typiquement, les zones en basse altitude (plaine) présentent un maximum d'ozone en milieu d'après midi, ce qui correspond à la période de plus grande activité photochimique et au mélange vertical le plus important et un minimum la nuit, quand l'ozone n'est plus produit par la photochimie et qu'il est consommé par les dépôts ou détruit par réactions chimiques avec certains précurseurs (NO_x). Les études citées par Zaveri *et al.* [1995] ont montré que les sites montagneux d'altitude peuvent être sujets à de fortes teneurs en ozone et présenter des cycles diurnes de l'ozone inversés. Zaveri *et al.* [1995] proposent pour expliquer ce phénomène inversé la combinaison de plusieurs processus physiques et chimiques, couplés à des systèmes de vents induits par la topographie : en particulier, ils justifient le cycle inversé de l'ozone et des concentrations en ozone plus élevées la nuit par la descente d'air plus riche en ozone de la moyenne troposphère grâce aux vents catabatiques qui s'établissent la nuit. Ces études ne mettent cependant pas clairement en évidence l'influence de la CL sur la mesure d'ozone en altitude.

Des stations de haute altitude (Jungfraujoch, en Suisse [Forrer *et al.*, 2000]; Mauna Loa, Hawaii [Mendonca, 1969]; Colle Gnifetti, Italie [Lugauer *et al.*, 1998]) sont connues pour être influencées en période estivale, en journée, par des gaz en trace ou des aérosols provenant de la CL (vapeur d'eau et CO [Forrer *et al.*, 2000], gaz azotés [Zellweger *et al.*, 2000], aérosols [Baltensperger *et al.*, 1997; Alexandrova *et al.*, 2003]). Baltensperger *et al.* [1997] et Lugauer *et al.* [1998] montrent qu'au Jungfraujoch, la mesure en altitude des aérosols est influencée par la CL lors de situations anticycloniques favorisant le transport par les brises thermiques. Cet effet a aussi été mis en évidence par Seibert *et al.* [1998] à l'aide de modèles de transport avec utilisation des échelles sous-maille, pour souligner le rôle de la convection et des brises thermiques sur les niveaux de pollution particulière au Jungfraujoch et à Sonnblick. Henne *et al.* [2005] ont montré qu'en moyenne, par temps clair en journée, environ 30 % par heure de la masse de la CL alpine sont ventilés à des

altitudes supérieures à 2500 m en journée. Dans cette étude, les brises thermiques sont la principale source de vapeur d'eau additionnelle en altitude. Aucune étude similaire n'a été réalisée pour l'ozone en altitude. Enfin, l'étude de *Wotawa et al.* [2000] ne considèrent que les valeurs nocturnes afin de s'affranchir délibérément des contaminations possibles des effets des brises de pente.

De nombreuses études sur régime de foehn dans les Alpes [*Campana et al.*, 2005; *Weber et Prévôt*, 2002; *Baumann et al.*, 2001; *Seibert et al.*, 2000] analysent bien l'influence des concentrations d'ozone en plaine (du Pô par exemple) mais seulement sur les niveaux de fond moyens d'ozone observés en vallée. De plus, les épisodes de foehn sont en réalité peu représentés dans la climatologie de montagne; *Weber et Prévôt* [2002] ont en effet montré que dans les Alpes, la fréquence des épisodes de foehn venant du nord était d'environ 4-6% de mai à octobre et de 6-10% de novembre à avril.

Les Pyrénées sont caractérisées par plus de 50 % de journées de brise en été. Quel est l'impact de ces brises et quelle est l'influence de la CL sur la mesure en altitude, au PDM en particulier? Le PDM présente-t-il, comme de nombreuses stations d'altitude citées par Zaveri et al. [1995], un cycle diurne inversé? Les brises peuvent-elles expliquer un tel comportement? La campagne PIC 2005 est la première étude pilote menée sur une des stations PAES, destinée à comprendre la mesure en altitude, à distinguer la part du synoptique et du local dans la mesure de l'ozone en particulier.

3.3 La campagne PIC 2005

PIC 2005 est une étude pilote qui s'inscrit pleinement dans le cadre des activités PAES. Il s'agit dans cette expérience d'utiliser les potentialités du site couplé du Pic du Midi et du Centre de Recherche Atmosphérique de Lannemezan (CRA) pour étudier les échanges couche limite-troposphère libre, en zone de relief complexe de manière évaluer l'influence d'une barrière montagneuse sur les flux de polluants de la couche limite vers la troposphère libre puis leur impact sur la chimie atmosphérique à l'échelle régionale.

L'expérience PIC 2005 s'est déroulée entre le 13 juin et le 7 juillet 2005, en collaboration avec le Service d'Aéronomie (SA, Paris) et le Laboratoire de Physique-Chimie de l'Atmosphère (LPCA, Dunkerque). Le dispositif expérimental déployé visait à associer aux observations réalisées par PAES à la station du Pic du Midi (PDM) des observations analogues ou complémentaires sur des sites environnants proches, en vallée ou à proximité du sommet et en plaine, afin de pouvoir suivre le transport des masses d'air, évaluer les échanges de polluants gazeux entre couche limite et troposphère libre, et enfin de se faire une idée plus précise de la climatologie pendant PIC 2005.

La modélisation numérique a été utilisée, en mode prévision et analyse, afin de fournir une vision complète tri-dimensionnelle des situations météorologiques pendant la campagne.

3.3.1 Situation géographique

Le CRA est situé à 650 m d'altitude dans le piémont Pyrénéen, à 28 km à vol d'oiseau au nord-est du PDM. Il est le site expérimental qui héberge l'instrumentation lourde du Laboratoire d'Aérodologie. Deux sites de montagne à proximité immédiate du PDM (situés à moins de 4 km à vol d'oiseau) ont aussi été instrumentés pour la campagne : la vallée de Lesponne et le col de Sencours, respectivement situés à environ 1100 et 2400 m d'altitude.

La vallée de Lesponne est située au nord-ouest du PDM, et s'oriente sur un axe sud-ouest / nord-est. La vallée est assez étroite et très arborée (feuillus). Une route à faible trafic longe un ruisseau et finit en impasse au hameau du Chiroulet (CHI), à l'endroit où la station météorologique a été installée. La centrale hydroélectrique de l'Aya (AYA) qui héberge l'instrumentation chimique se situe à 1 km en aval du Chiroulet, de l'autre côté du ruisseau. Elle se situe exactement à l'entrée d'une petite vallée qui grimpe droit vers le PDM. L'instrumentation chimique et météorologique n'a pas pu être exactement co-localisée à cause de la configuration du terrain : le site AYA garantissait une bonne protection des appareils ozone et CO, ce que ne pouvait offrir le CHI. En revanche, le site AYA était entouré d'arbres, la mesure météorologique n'y était donc pas possible. Par la suite, on ne distinguera plus les deux sites et AYA et CHI seront dorénavant regroupés sous l'appellation commune CHI.

Le col de Sencours est situé à 500 m en contre-bas du PDM (2877 m), au pied de sa face sud. Historiquement, ce site est intéressant car les premières observations réalisées au PDM entre 1874 et 1910 ont en fait été faites au Col de Sencours. Ce site n'a été utilisé que les 2 et 3 juillet 2005, comme aire de stationnement du lidar ULCO (détails sur ULCO ci après).

Ces sites sont représentés sur la figure 3.3.

3.3.2 Instrumentation

D'un point de vue de la mesure chimique, chacune des trois stations au sol (PDM, CHI et CRA) disposait d'un analyseur ozone et CO. Le PDM mesurait en plus des paramètres chimiques complémentaires : particules et NO_y . Les 3 stations étaient aussi dotées de stations météorologiques complètes VAISALA, fournissant température, pression, humidité relative, vitesse et direction du vent et rayonnement total. Quelques uns de ces instruments sont présentés sur la figure 3.4.

Les observations par télédétection (Fig. 3.5) ont été réalisées majoritairement au CRA, excepté les 2 et 3 juillet où le lidar ULCO était au Col de Sencours :

- Le lidar ALTO est resté basé au CRA pendant toute la campagne et a permis de documenter la distribution de l'ozone entre 1 et 5 km d'altitude, avec une résolution temporelle de quelques minutes et une résolution verticale de quelques centaines de mètres. Il

3.3 La campagne PIC 2005

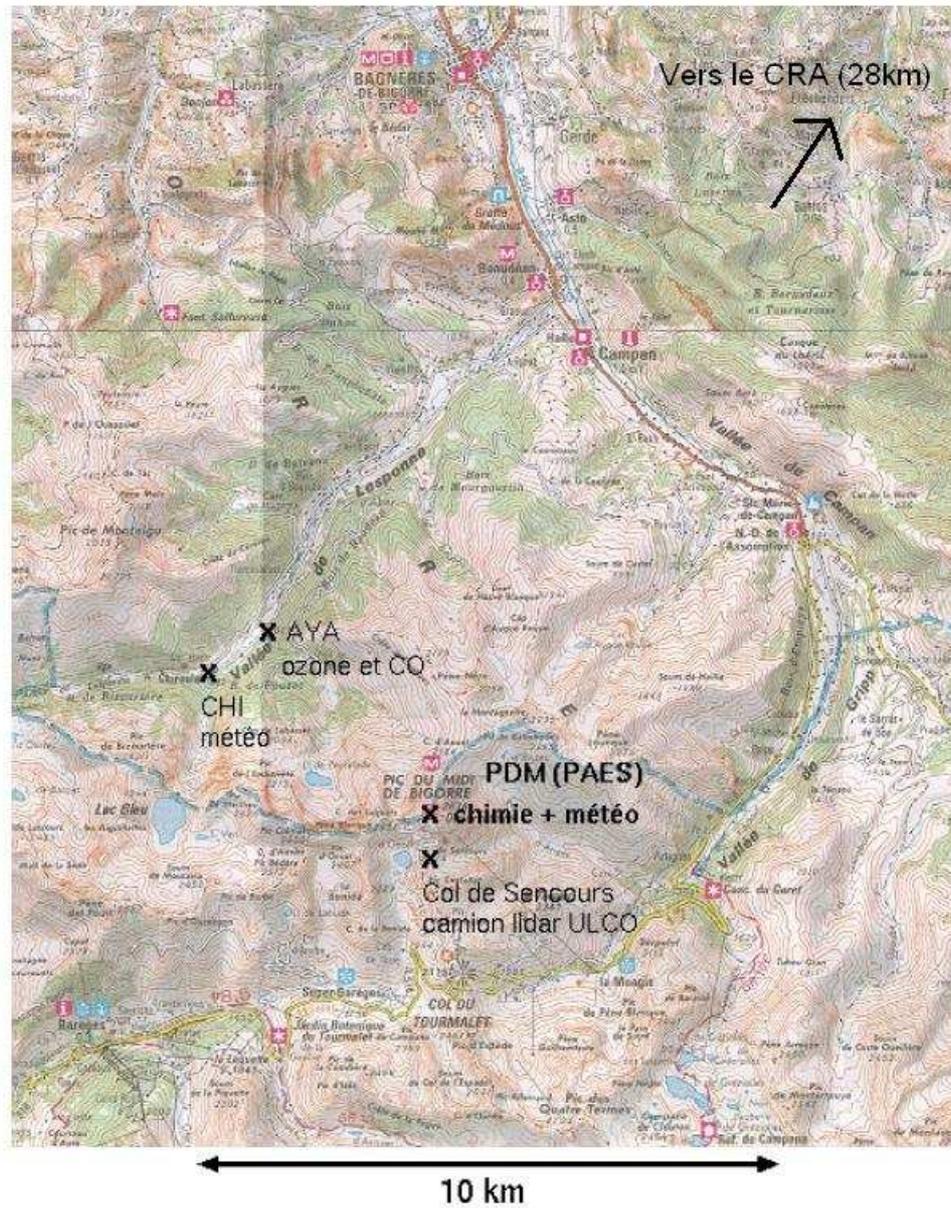


FIG. 3.3 – Carte topographique des environs du PDM ; localisation des sites de mesure voisins : vallée de Lesponne (avec AYA, localisation de la mesure chimique et CHI, localisation de la mesure météorologique) et col du Sencours. (Extrait de la carte de l’Institut Géographique National 1747ET.)

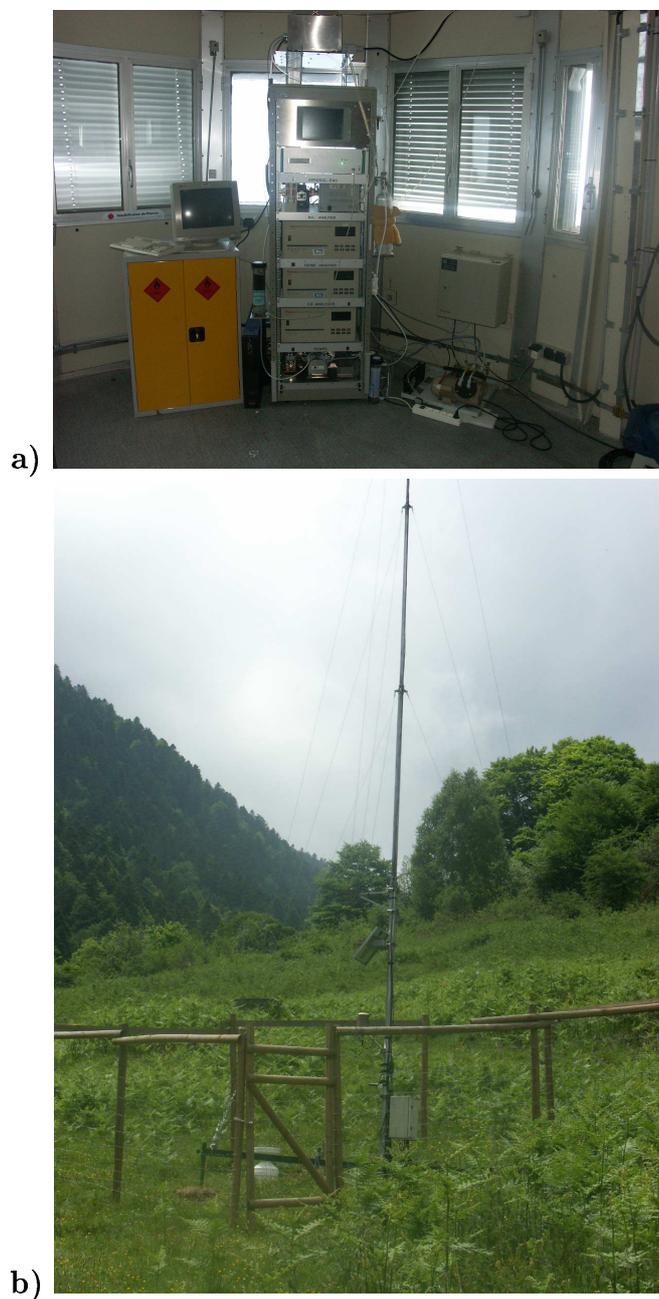


FIG. 3.4 – a) Analyseurs ozone et CO au PDM et b) station météorologique au CHI. Photos de Marc Fourmentin.

s'agit d'un radar optique travaillant dans l'ultra-violet qui mesure le profil vertical de la concentration en ozone par absorption différentielle dans deux longueurs d'onde. Il a été développé par le Service d'Aéronomie de Paris. ALTO peut aussi fournir une estimation en aérosols (distribution des poussières) dans l'atmosphère, en particulier au sein des masses d'air enrichies en ozone, ainsi que l'altitude du sommet de la couche limite.

- Le lidar ULCO du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de Dunkerque est aussi un lidar à absorption différentielle dans l'ultra-violet, qui par sa fonction de balayage, permet d'analyser la structure et la pollution des basses couches. Ce lidar, monté par le LPCA dans un camion, est principalement resté au CRA mais il a aussi été déplacé au Col du Sencours les 2 et 3 juillet pour avoir des profils dans l'environnement proche du PDM.

- Les radars profileurs de vent UHF et VHF installés au CRA en mode continu de surveillance ont aussi été utilisés, afin d'obtenir des profils de vent à cadence rapide depuis les basses couches jusqu'à la basse stratosphère, entre 80 m et 15 km d'altitude, quelles que soient les conditions météorologiques [*Campistron et al.*, 1999; *Jacoby-Koaly et al.*, 2002].

- Un profileur de vent et de température UHF/RASS (système de sondage radio-acoustique) permet de faire des sondages de la dynamique et de la thermodynamique en continu adaptés à l'étude et la surveillance de la CL. Les paramètres mesurés sont les 3 composantes du vent, la réflectivité qui permet de déduire le sommet de la CL et la largeur spectrale Doppler de laquelle est déduite le taux de dissipation d'énergie cinétique turbulente. La technique RASS couplée permet de réaliser des sondages de température entre 75 m et 800 m d'altitude environ.
- Le profileur de vent VHF, complémentaire, permet de couvrir une plage d'altitude allant de 1.5 km à 15 km en moyenne (selon les conditions atmosphériques) et donc de réaliser des mesures depuis la basse troposphère jusqu'à la basse stratosphère. Les paramètres mesurés sont identiques à ceux du radar UHF excepté le sondage de température qui n'est pas actuellement fourni par le VHF. Cependant, la localisation des zones stables telle que la tropopause et éventuellement le sommet de la CL, si celle-ci est assez haute, sont accessibles grâce à l'analyse de la réflectivité.

3.3.3 Périodes d'observations Intensives (POI)

Si les stations au sol ou les radars profileurs de vent peuvent fonctionner en continu sans contrainte, il n'en est pas de même pour les lidars ozone. En effet, lors de leur fonctionnement, ces derniers nécessitent une surveillance permanente, ainsi que l'absence de nuage ou de pluie. Il avait été évalué en outre qu'ils ne pourraient pas fonctionner plus de 10 jours. Enfin, le traitement après la campagne et le travail d'analyse conséquent des données lidar étant très lourd, il a été nécessaire de coordonner les mesures lidar en planifiant des POI un à deux jours à l'avance.

Cela a impliqué la mise en place d'outils prévisionnels météorologiques (qui ont conditionné l'utilisation des lidars et permis de documenter différentes conditions synoptiques)

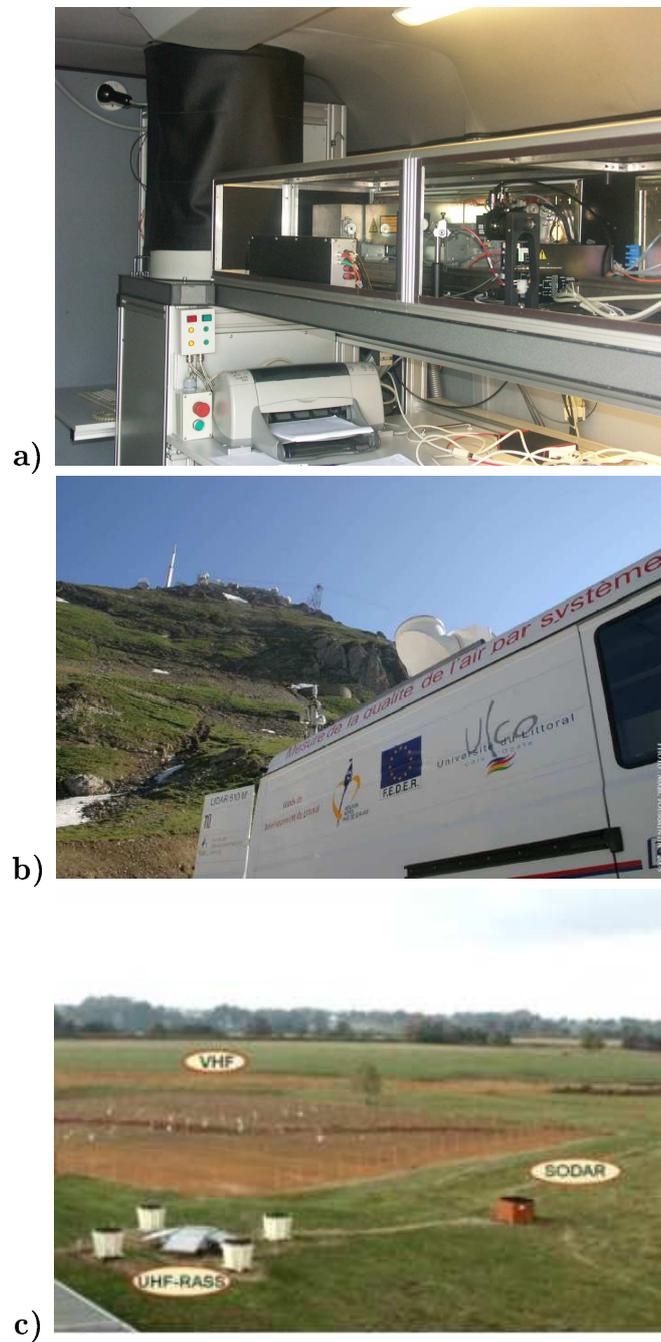


FIG. 3.5 – Lidars a) ALTO b) ULCO représenté au Sencours (photos de Marc Fourmentin) et c) radars.

et chimiques (afin de juger de la pertinence scientifique de la situation au jour le jour).

Prévisions météorologiques

Outre les prévisions opérationnelles librement accessibles sur internet (Météo-France, Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme), le Laboratoire d'Aérodologie a mis au point sa propre chaîne de prévision à haute résolution, basée sur le modèle Méso-NH (modèle de recherche communautaire développé par Météo-France et le Laboratoire d'Aérodologie) et qui tournait sur les moyens de calcul propre du laboratoire (grappe de PC). Le modèle comprenait deux domaines imbriqués centrés sur le Pic du Midi : un domaine extérieur à 12 km de résolution horizontale, de 600x600 km² ; un domaine intérieur à 3 km de résolution, de 108x108 km². La configuration numérique est décrite en annexe A (CR-stat). Une telle finesse de résolution était requise pour que la topographie du modèle représente correctement le PDM et les principales vallées voisines (les modèles opérationnels, à des résolutions de l'ordre de 10 km, fournissent une représentation trop lissée du relief, et le PDM n'y apparaît même pas comme un sommet isolé). Les conditions aux limites du modèle extérieur étaient alimentées par les prévisions du modèle opérationnel de Météo-France (ARPEGE). Enfin, les sorties graphiques du modèle incluait des diagnostics non-standard adaptés aux objectifs de la campagne : rétro-trajectoires aboutissant aux sites de mesures (pour connaître l'origine des masses d'air), traceurs de couche limite (pour visualiser les échanges entre la couche limite et la troposphère libre), etc. Les prévisions Méso-NH pour les jours J+1 et J+2 étaient disponibles le jour J vers 14 H locales (Fig. 3.6) et consultables en ligne par tous les participants de la campagne.

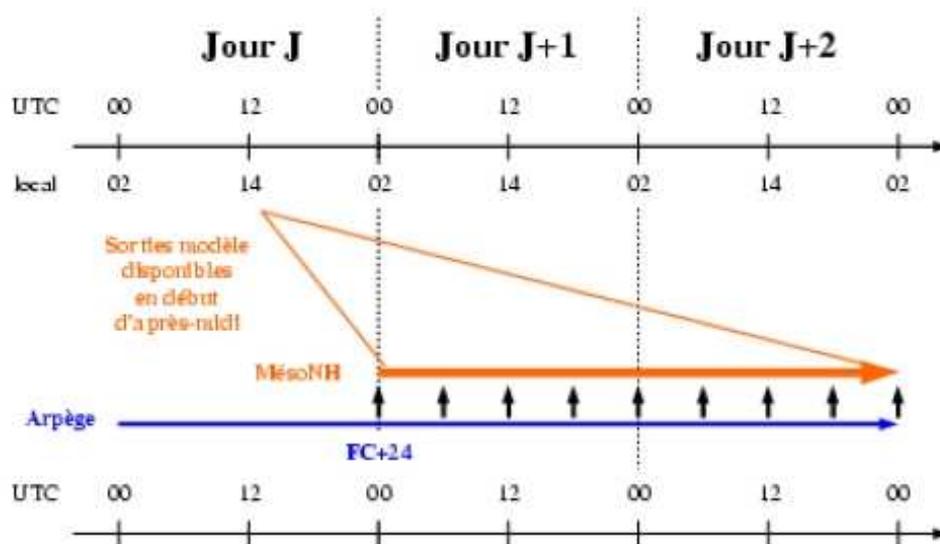


FIG. 3.6 – Echancier des prévisions MésoNH. Le jour J, nous disposons dans l'après-midi des prévisions de J+1 et J+2. Les prévisions MésoNH ont été réalisées par couplage avec les prévisions ARPEGE, toutes les 6 h.

La chaîne de prévision MésoNH produisait des (rétro-)trajectoires aboutissant aux sites de mesure. Cependant l'extension limitée du modèle ne permettait d'évaluer l'origine des masses d'air qu'à court terme et à échelle régionale. C'est pourquoi, des rétro-trajectoires à plus longue échéance et plus grande échelle ont été calculées en complément, avec le logiciel LAGRANTO sur la base des champs de vent prévus par le Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT).

Prévisions chimiques

Les données numériques générées par le système PREV'AIR fournissent (i) des prévisions de concentrations de polluants atmosphériques (ozone, NO₂, particules) à trois jours d'échéance et à différentes échelles spatiales ; (ii) des analyses des concentrations en ozone (cartographies réalisées a posteriori en intégrant les résultats de modélisation et les observations disponibles). PREV'AIR délivre également des cartes d'observation en temps réel, présentant les mesures réalisées en France par les AASQA, avec plusieurs mises à jour quotidiennes. Pendant la campagne PIC 2005, ce sont surtout les cartes de prévision PREV'AIR qui ont été consultées, mais les cartes d'analyse ont été ensuite utilisées pour l'exploitation scientifique des résultats de la campagne (voir le chapitre 7).

Exemple : choix du 19 juin comme POI

La figure 3.7 présente tout d'abord les rétrotrajectoires réalisées par LAGRANTO sur 72 h, arrivant au CRA le 19 juin à 12 h. Elles mettent bien en évidence le mouvement lent à courbure anticyclonique de la masse d'air, propice à une forte production photochimique en conditions estivales. A échelle plus fine, la carte PREV'AIR du 18 juin et la prévision Méso-NH du vent le 19 juin à 6 h sont aussi présentées. L'analyse couplée de ces deux cartes laissaient prévoir que de l'air pollué en ozone produit le 18 juin sur la côte nord-espagnole serait transporté jusqu'au CRA par une entrée maritime longeant les Pyrénées. A posteriori, un coup de vent sera effectivement observé le 19 dans la nuit (3 h environ), accompagné d'un pic d'ozone au CRA.

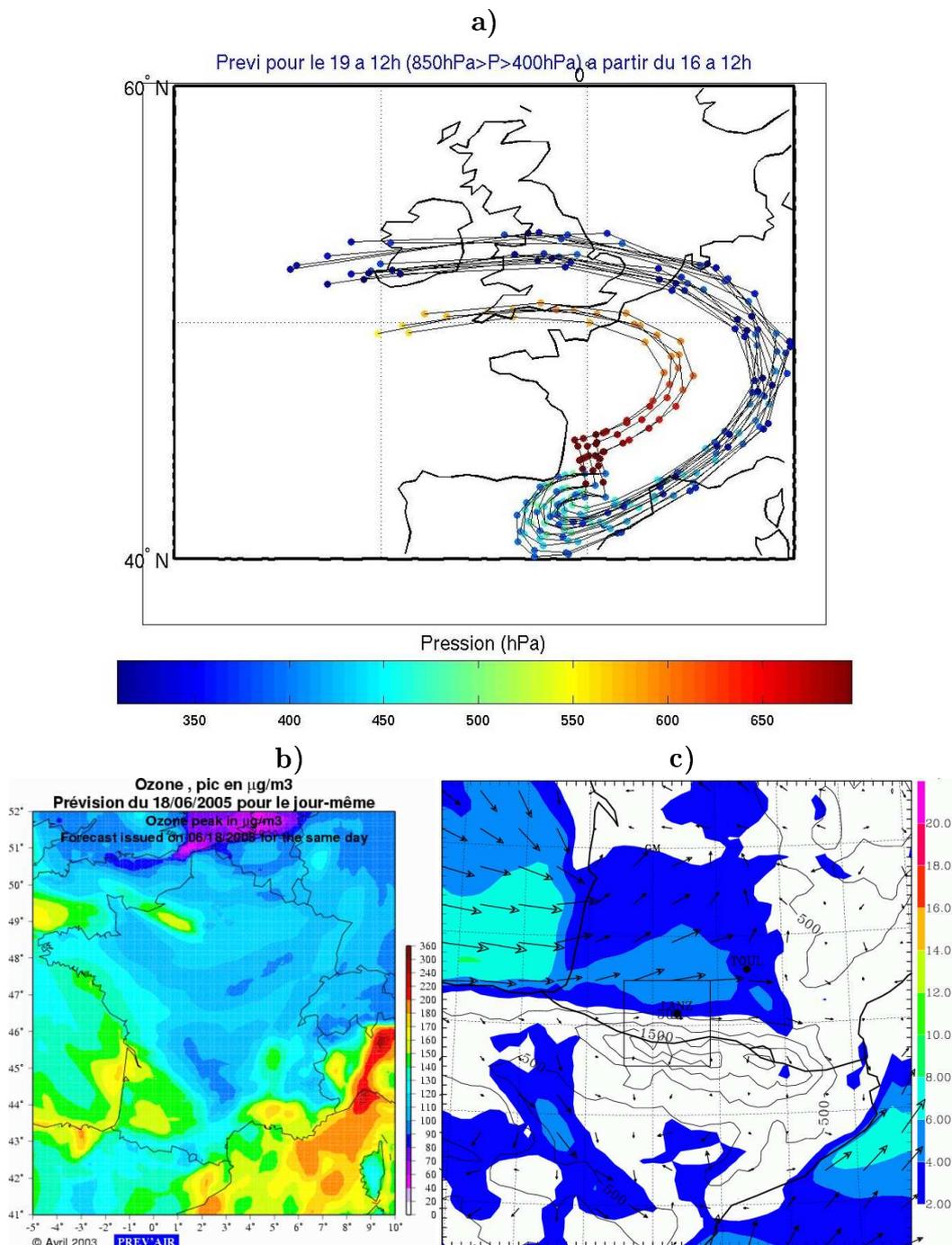


FIG. 3.7 – Cas du 19 juin : prévisions LAGRANTO (origine des masses d'air), PREV'AIR (distribution spatiale d'ozone) et MESONH (direction du vent matérialisée par les flèches, et vitesse sur l'échelle de couleur) ayant permis de déclencher une POI le 19 juin 2005.

3.3.4 Pistes de travail

PAES est destiné à appréhender non seulement le changement global de la composition de l'atmosphère, mais aussi le caractère synoptique et trans-frontalier des épisodes de pollution sur la France, en s'affranchissant de l'influence directe des zones urbaines. Au signal de grande échelle qui nous intéresse se superpose toutefois un signal dû à l'environnement local, qu'il convient de savoir discriminer.

PIC 2005 est la première d'une série de campagnes de mesures intensives concentrées autour des stations PAES, destinées à caractériser et comprendre ce signal local. De par une instrumentation très diversifiée et déployée sur 3 sites, PIC 2005 a généré de nombreuses données. Pour une exploitation plus facile, une base de donnée "PIC 2005" a été créée.

L'objectif de cette campagne est une meilleure compréhension de la structure spatio-temporelle du champ d'ozone autour, notamment, de la station PAES du Pic du Midi. Mais au delà du contexte PAES, l'exploitation de la campagne poursuit des objectifs scientifiques propres (les figures 3.8 à 3.10 illustrent les pistes actuelles de travail suivies par les équipes du SA et du LPCA ayant participé à PIC 2005) :

- *étude de la variabilité du champ d'ozone autour du sommet, ainsi qu'à moyenne et grande échelle en orographie complexe :*

Quelle est la variabilité intrinsèque de la troposphère libre ? La variabilité mesurée au PDM est-elle significativement plus faible que dans la troposphère libre (Fig. 3.8) ?

- *stratification et dynamique de couche limite :*

Quels sont les liens entre les régimes d'écoulement météorologiques et la signature chimique du feuilletage de l'atmosphère (Fig. 3.9) ?

- *modèle du cycle diurne de l'ozone au Pic du Midi :*

Quelle est l'influence des brises de pente sur le cycle diurne de l'ozone au PDM ?

- *études de cas en régime de brise :*

La couche limite française ou espagnole peut-elle influencer la variabilité de l'ozone au PDM ? Comment les différentes échelles du transport (brises thermiques et transport longue distance) modulent-elles la variabilité de l'ozone au PDM ? Quelle est l'influence de la photochimie et du transport à l'interface couche limite / troposphère libre, sur la mesure de l'ozone ?

Dans la campagne PIC 2005, je me suis particulièrement intéressée à l'analyse des données de surface, ainsi qu'aux simulations en configuration réelle de trois jours de campagne : le 23 juin et les 2 et 3 juillet 2005.

Les deux dernières questions pré-citées seront traitées en détail dans les chapitres 6, 7 et 8 de cette thèse. Les autres points ne rentrent pas dans le cadre de cette thèse. Le chapitre 6 présentera d'une manière générale la climatologie de PIC 2005, révélant un régime de brise thermique dominant sur l'ensemble de la campagne ainsi qu'un cycle diurne inversé au Pic

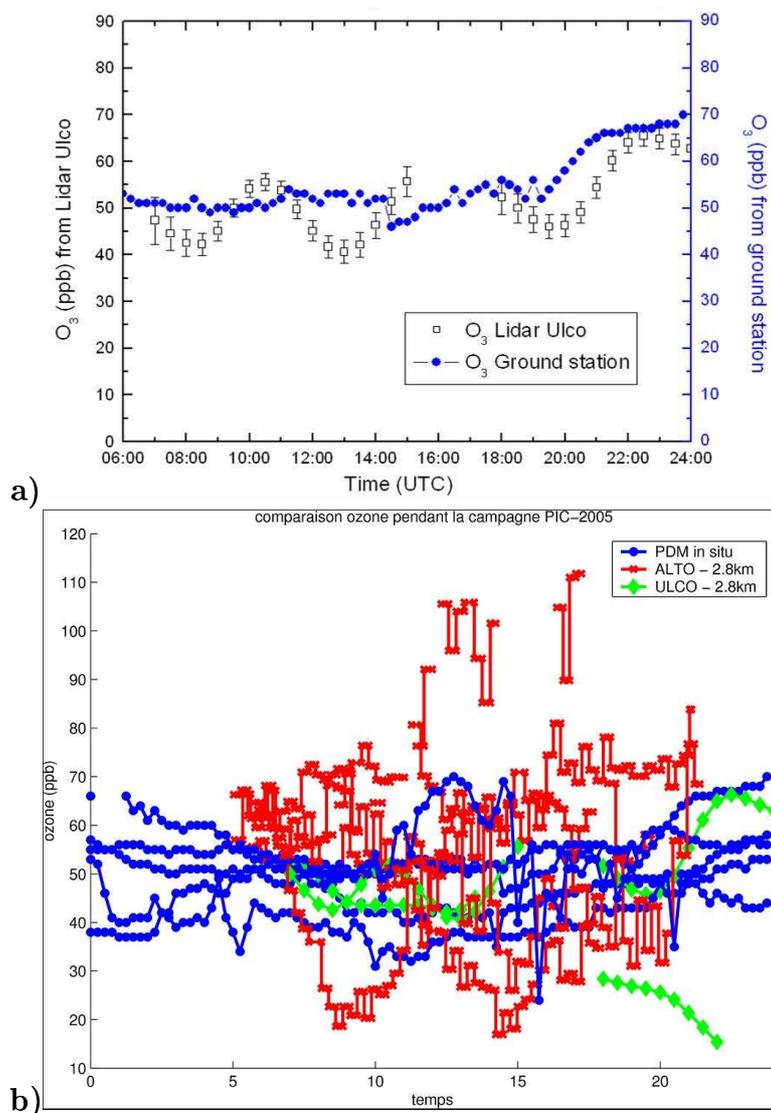


FIG. 3.8 – a) Mesures lidar (ULCO) et in-situ à 3000 m environ au dessus du PDM le 3 juillet 2005. b) Mesures in-situ (bleu) et mesures lidar ULCO (vert) et ALTO (rouge) à hauteur du PDM (respectivement 2600 et 2800 m) pendant les POI. La mesure lidar semble présenter, à l'altitude du PDM, une variabilité temporelle nettement plus importante que la mesure in-situ.

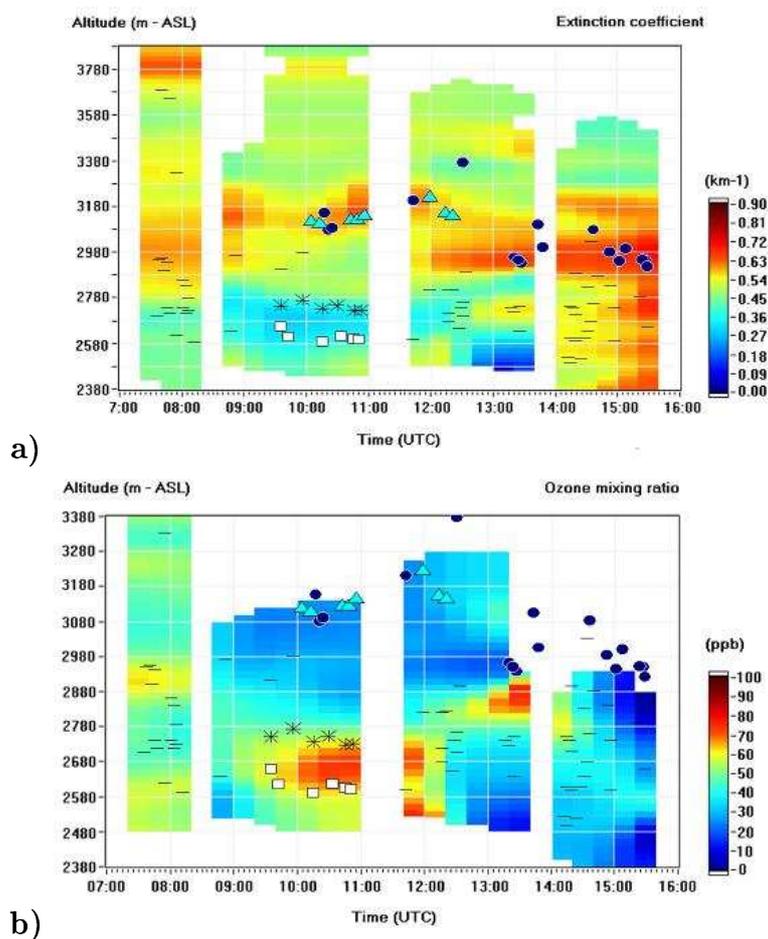


FIG. 3.9 – Coupes hauteur temps a) du coefficient d'extinction et b) du rapport de mélange en ozone pour la journée du 2 juillet 2005 mesurés par le lidar ULCO au Col de Sencours. Les transitions entre couches de stratification sont matérialisées par des symboles (carrés blancs et étoiles), le haut de la couche limite advectée est représentée par des triangles, la base nuageuse par les points et les stratifications non identifiées par des tirets. Les stratifications sont obtenues à partir du coefficient d'extinction selon la méthode du point d'inflexion [Delbarre *et al.*, 2005]. Une bonne correspondance existe entre le sommet de chaque couche et la distribution spatiale de l'ozone.

du Midi en moyenne sur la campagne. Une explication du cycle inversé sera donnée via l'exploitation des sorties du modèle Mésos-NH, en configuration idéalisée et réelle (analyse statistique des 21 jours de campagne) dans le chapitre 7.

A partir de cette étude numérique portant sur le cycle diurne inversé au Pic du Midi, l'analyse numérique avec Mésos-NH a été envisagée pour deux journées typiques de brise, l'une caractérisée par un cycle inversé (le 2 juillet 2005, Fig. 3.10) et l'autre par un pic de pollution à l'ozone en journée (23 juin 2005). Le cas du 2 juillet est traité dans le cadre d'une thèse en cours au LPCA (Céline Leroy, sous la direction de Hervé Delbarre), qui avait réussi la performance de monter le lidar ULCO au col du Sencours, à 500 m en contrebas du Pic du Midi. Le 23 juin est traité dans le chapitre 8 de cette thèse et constitue un bel exemple de l'influence du transport synoptique au Pic du Midi.

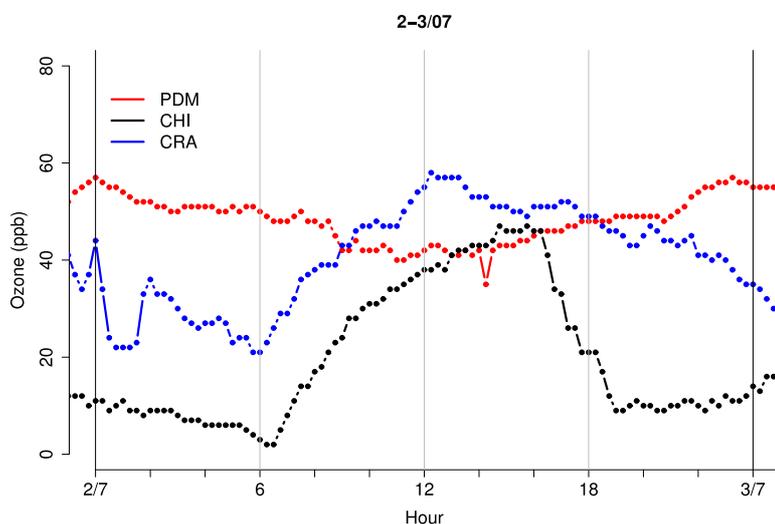


FIG. 3.10 – Concentrations d'ozone au PDM, CHI et CRA le 2 juillet 2005.

Les différentes études que j'ai pu réalisées au cours de ma thèse sont désormais placées dans leur contexte : PAES est un service d'observation de la pollution photo-chimique (ozone et ses précurseurs) en service depuis 2004. Ses stations sont-elles représentatives de la pollution de fond ? Peut-on en tirer des tendances de fond sur l'ozone et le monoxyde de carbone représentatives de l'Europe de l'Ouest ? La partie II (chapitres 4 et 5) tenteront de répondre à ces deux questions.

Quelle est la part entre influence synoptique et locale sur la mesure réalisée en altitude ? PIC 2005 est une première campagne de terrain destinée à comprendre la mesure en altitude dans le cadre du service d'observation PAES. La partie III présente une partie des travaux réalisés dans le cadre de PIC 2005, celle qui concerne mon travail sur l'analyse des données de surface et la modélisation qui a permis d'interpréter le cas du 23 juin 2005.

Deuxième partie

Ozone et précurseurs

Chapitre 4

Observation de l’ozone en France et en Europe de l’ouest par MERA et PAES

Sommaire

4.1	Introduction	62
4.2	Tendances de l’ozone troposphérique en Europe de l’ouest	63
4.3	Influence de l’altitude sur les niveaux de fond et la variabilité de l’ozone	65
4.4	Article	69
4.4.1	Abstract	69
4.4.2	Introduction	70
4.4.3	Description of the observation networks and datasets	72
4.4.4	Trends in tropospheric ozone	77
4.4.5	Influence of altitude on ozone levels and variability	80
4.4.6	Conclusions	88
4.5	Conclusion	90

Ce chapitre s'articule autour de l'article paru dans ACP (Vol.7, 4311-4326, 22 août 2007) : "Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere : a ground-based study for Western Europe over the period 2001-2004, Atmospheric Chemistry and Physics, A. Chevalier, F. Gheusi, R. Delmas, C. Ordóñez, C. Sarrat, R. Zbinden, V. Thouret, G. Athier et J.-M. Cousin.". Deux versions simplifiées de ce travail ont fait l'objet de deux présentations, la première aux AEI de Brest en 2006 et la seconde à l'EGU à Vienne (Autriche) en 2006. Les objectifs de l'article sont présentés dans l'introduction (4.1), et les conclusions sont résumées en français et complétées par des figures et analyses supplémentaires, permettant d'étayer le propos (4.2 et 4.3). Le texte intégral de l'article est produit dans le paragraphe 4.4. La conclusion (4.5) soulève la question du rôle de la couche limite sur les observations de surface en altitude.

4.1 Introduction

Le Pic du Midi, station "phare" parce que la plus haute de PAES, a une place importante dans l'histoire des mesures d'ozone troposphérique, avec des premières séries de mesure réalisées à partir de 1874. Du fait de scénarii inquiétants quant à l'évolution de la composition de l'atmosphère au XXI^{ème} siècle (par exemple, *Marenco et al.* [1994] établit une augmentation de l'ozone troposphérique au Pic du Midi de 1.6% par an depuis 1870), plusieurs engagements de réduction des émissions de divers polluants atmosphériques ont été souscrits par la France mais aussi plus largement par l'Europe. La convention de Genève adoptée en France comporte en effet plusieurs protocoles portant entre autres sur les émissions de COV (Genève 1991) et de NOx (Sofia 1988). Quelles sont les conséquences de ces conventions sur le bilan de l'ozone troposphérique? De longues séries de mesure continues sont absolument nécessaires pour réaliser ce type de bilan. La première partie de l'étude établit les tendances entre 2001 et 2004 à partir de séries de mesures dans trois stations alpines situées autour et au dessus de 3000 m. Une comparaison est réalisée avec la station du Pic Du Midi (PDM¹).

L'estimation de tendances n'a de sens que si l'on considère les concentrations de fond en ozone. Qu'entend-on par "fond"? Il s'agit dans la plupart des études tirées de la littérature de considérer les concentrations de l'ozone représentatives des concentrations de la troposphère libre, à des échelles spatiales et temporelles importantes (synoptique pour l'échelle spatiale et mensuelle pour l'échelle temporelle). La plupart des sites situés au dessus de 2000 m sont fréquemment déclarés "représentatifs" de la troposphère libre, au dessus de la couche limite, du seul fait de leur altitude élevée. Cependant, les zones de relief augmentent significativement les processus de turbulence atmosphérique et les circulations locales. Ainsi, la seconde et principale partie de l'article porte spécifiquement sur l'influence de l'altitude sur les niveaux d'ozone et leur variabilité. Une climatologie des profils d'ozone a été établie à partir de sondages réalisés au dessus du plateau suisse de Payerne ou de

¹Remarque : les abbréviations des noms de stations sont données dans le tableau 4.1

mesures aéroportées MOZAIC, mettant en évidence une forte stratification de l'ozone, en particulier dans les bas niveaux de l'atmosphère, sensibles au dépôt en surface et aux processus de titration par des polluants émis à partir du sol. Cependant, peu d'études basées sur des stations de surface font clairement état de cette stratification. Cet article essaye de déterminer dans quelle mesure les observations en stations de surface (i) peuvent rendre compte de la stratification de l'ozone et (ii) sont représentatives de la mesure de fond.

L'étude analyse quatre années (2001-2004) de données d'ozone de 27 stations situées en France, Suisse, Allemagne, Autriche, Italie et Espagne, bien réparties sur la verticale, entre des altitudes de 115 et 3580 m (Tableau 4.1 et Fig. 4.5). Il s'agit de la première publication concernant les données d'ozone en altitude réalisées en France par les réseaux d'observation PAES et MERA, placées dans leur contexte européen, et comparées aux données ozone de stations connues et bien étudiées tels que le Jungfraujoch (JUN), qui culmine à 3580 m en Suisse ou la Zugspitze (ZSP) en Allemagne, très intéressante car pouvant être considérée comme une station "jumelle" du PDM dans les Alpes, étant aussi située à 2900 m d'altitude, sur le versant nord de la chaîne. Les profils moyens réalisés par MOZAIC au-dessus de Frankfurt, ainsi que ceux obtenus par des sondages au dessus de Payerne (sur le plateau suisse) ont aussi été exploités afin d'évaluer l'influence de l'altitude sur niveaux de fond et variabilité de l'ozone.

4.2 Tendances de l'ozone troposphérique en Europe de l'ouest

Les tendances en ozone sur la période 1991-2004 sont discutées dans l'article pour les stations situées au dessus de 2000 m d'altitude. Les concentrations d'ozone en altitude en Europe de l'ouest continuent à augmenter, en accord avec la littérature, mais à un rythme moins soutenu que celui prévu par *Marenco et al.* [1994] (Tableau 4.2). Aucune tendance n'est à relever au PDM (Fig. 4.6) et au Monte Cimone (MTC) depuis les années 1990, tandis que pour les trois stations alpines (JUN, SON(Sonnblick) et ZSP), si les tendances avoisinent les +0.5 ppb/an sur la période 1991-2004, elles sont de moins en moins significatives, particulièrement sur la décade 1995-2004.

Afin d'évaluer l'impact d'années exceptionnelles, telle que 2003, caractérisée par de fortes valeurs estivales en ozone, susceptibles de hausser sensiblement la moyenne annuelle, différentes techniques ont été utilisées. Ces résultats ne sont pas mentionnés dans l'article mais sont développés ci-après.

- La première technique repose sur le calcul de la variabilité interannuelle et consiste ensuite à éliminer les années qui sortent de cette variabilité interannuelle. Les résultats sont présentés sur la figure 4.1. La variabilité inter-annuelle a été définie comme étant l'écart quadratique moyen entre valeurs annuelles moyennes et courbe de tendance. Elle a été évaluée à 1.48, 1.47 et 1.39 ppb respectivement au JUN, SON et ZSP, ce qui signifie qu'avec

une tendance de 0.62, 0.28 et 0.27 ppb/an respectivement, entre 3 et 5 ans sont nécessaires pour sortir du "bruit interannuel". Les années extrêmes ont une influence notable sur la tendance quand elles se situent aux extrémités du domaine d'étude (cf. Tableau 4.2 de l'article et les tendances à la ZSP sur la décade 1994-2003), mais sur la période globale 1991-2004, les résultats des tendances en excluant ou non les valeurs extrêmes sont du même ordre de grandeur.

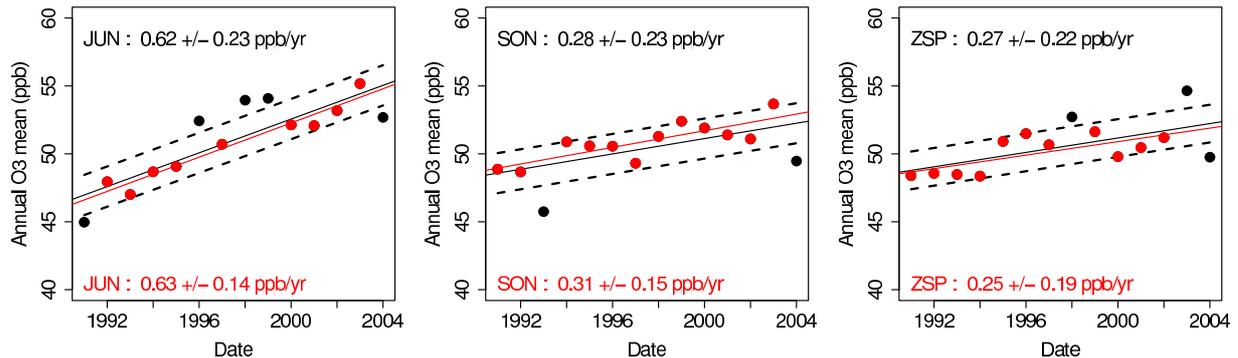


FIG. 4.1 – Tendances entre 1991 et 2004 au JUN, ZSP et SON sur l'ensemble du jeu de donnée (noir + rouge) et en supprimant les années qui sortent de la variabilité interannuelle (noir).

- La seconde repose sur l'évaluation des tendances à partir du calcul de la médiane annuelle. Les résultats sont présentés sur la figure 4.2. Avec ce paramètre, les tendances sont sensiblement plus élevées, mais les résultats sont qualitativement les mêmes, à savoir qu'au fil du temps, les tendances décennales perdent leur significativité sur les mêmes périodes. Il est par ailleurs intéressant de faire des remarques sur quelques années particulières. En 2003 notamment, la médiane est supérieure à la valeur moyenne, ce qui semble montrer que l'année, dans son ensemble a présenté plus de mois avec des concentrations "supérieures" à la moyenne qu'en dessous...Ce qui signifie en outre que le mois de canicule ne suffit pas à justifier seul les concentrations élevées de l'année 2003.

L'évolution de ces tendances contraste avec la tendance proposée par *Marenco et al.* [1994], qui correspondait à une évolution supérieure à 1 ppb/an dans les années 1990. Rechercher rigoureusement les causes de ces tendances impliquerait en outre de réaliser une étude de tendance similaire, mais à partir de moyennes saisonnières, du fait de l'influence variable selon les saisons de la couche limite. Cependant, ce ralentissement dans la progression du taux d'ozone dans la troposphère libre coïncide avec les efforts nationaux, européens et internationaux relatifs à l'amélioration de la qualité de l'air (diminution des émissions en CO en France de plus de 60% depuis les années 1980, cf. chapitre 5). La chimie de l'ozone étant complexe, l'étude des tendances d'émissions de nombreux composés chimiques (COV, NO_x, ...en plus du CO) serait également nécessaire pour pouvoir fournir une analyse plus précise. L'étude des causes de cette évolution récente de l'ozone dépasse

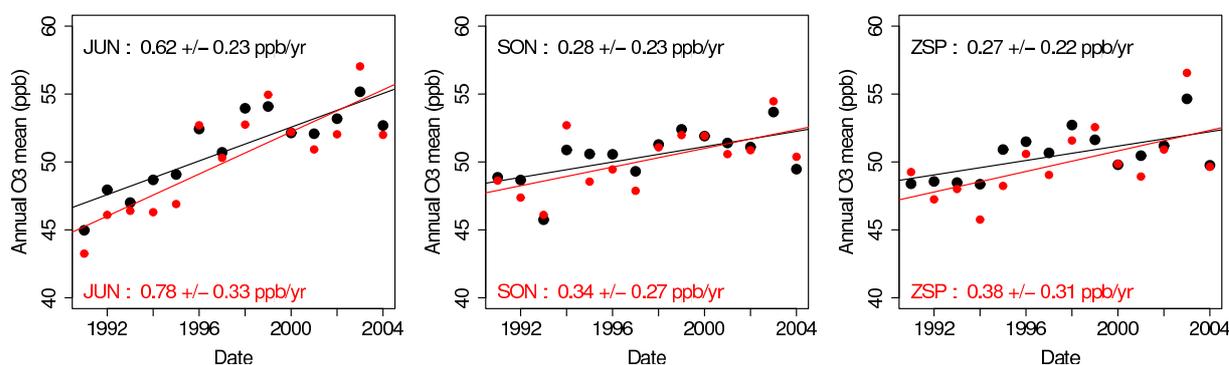


FIG. 4.2 – Tendances entre 1991 et 2004 au JUN, ZSP et SON réalisée sur les concentrations d'ozone moyennes annuelles (noir) et sur la médiane annuelle (rouge).

le cadre du travail ayant pu être entrepris dans cette thèse, mais constitue néanmoins une perspective intéressante.

4.3 Influence de l'altitude sur les niveaux de fond et la variabilité de l'ozone

L'influence de l'altitude sur les concentrations d'ozone et sa variabilité est discutée dans un second temps dans l'article. Une comparaison a été réalisée entre les profils verticaux fournis par les données aéroportées MOZAIC et les données ballon au dessus de Payerne d'une part et le profil vertical fourni par l'ensemble des stations de surface réparties en Europe de l'ouest sur la verticale entre 100 et 3500 m d'autre part. Au dessus de 1200 m, un excellent accord existe entre les données ballon et MOZAIC (Fig. 4.8), bien que les sites de mesure soient distants de plusieurs centaines de kilomètres. Cela justifie que les données ballon et aéroportées peuvent être prises comme référence des données de troposphère libre au dessus de 1200 m.

La stratification du champ ozone visible sur les profils PAYERNE et MOZAIC est aussi bien mise en évidence avec les stations de surface ; ces dernières suivent bien (écart inférieur à 15% pour les stations au dessus de 1200 m) les profils MOZAIC et PAYERNE, justifiant leur intérêt pour la surveillance à long terme des changements de la composition chimique de l'atmosphère (Fig. 4.8). Cette transition vers 1000-1200 m a aussi été retrouvée en étudiant l'influence de l'altitude sur la variabilité de l'ozone (Fig. 4.9). Cette altitude représente en effet une transition nette entre les régimes de couche limite (CL) et de troposphère libre (TL), avec au dessus, une variabilité de l'ozone principalement liée aux changements météorologiques au jour le jour et en dessous, une variabilité de l'ozone présentant en plus une forte contribution (environ 33%) de photochimie diurne, particulièrement bien mise

en évidence en été (Fig. 4.11), et avec une contribution de plus en plus marquée à basse altitude.

Les stations d'altitude sont néanmoins affectées par la production photochimique. Cela se voit clairement en étudiant l'évolution annuelle des concentrations moyennes mensuelles d'ozone à chaque station, qui présente deux maxima, l'un en été et l'autre au printemps (Fig. 4.12). Le maximum de printemps est lié à l'augmentation globale de l'ozone à l'échelle hémisphérique. Les maxima estivaux sont quant à eux associés à une grande variabilité. Ils sont fortement corrélés à la présence, à l'échelle de la France, d'anticyclones persistants (Fig. 4.13), favorables au développement de la CL et à l'exportation de la production photochimique des basses couches en altitude.

Ces résultats ont aussi pu être mis en évidence en étudiant les corrélations entre stations en fonction de paramètres tels que la distance ou l'altitude entre stations, sur la période 2001-2004. Dans cet objectif, nous nous sommes intéressés aux différents jeux de données réalisés à partir des données horaires des stations : le jeu de données horaires (HD), le jeu de données journalières (DD), non affectées par le cycle diurne de l'ozone et le jeu de données mensuelles (MD). A partir de ces trois jeux de données ont été créés deux jeux de données supplémentaires :

- le jeu de données horaires auquel nous avons soustrait le jeu de données journalières (HD-DD) afin de voir l'impact du cycle diurne sur les corrélations
- le jeu de données journalières auquel nous avons soustrait le jeu de données mensuelles (DD-MD) afin de voir l'impact du cycle saisonnier sur les corrélations

Les coefficients de corrélation utilisés sont ceux de Pearson, (le calcul du coefficient de corrélation selon Pearson est basé sur l'hypothèse que les variables X et Y suivent une distribution gaussienne).

L'influence de la distance relative sur les corrélations entre stations est illustrée sur la figure 4.3, où sont représentées les corrélations entre stations pour DD et DD-MD, en fonction de la distance entre stations. Ces corrélations entre stations diminuent fortement avec la distance qui les sépare. D'autre part, il apparaît que :

- à courte distance, la corrélation est d'environ 0.75 pour le jeu DD et de 0.6 pour le jeu DD-MD,
- à longue distance, au delà de 1500 km, la corrélation reste significative avec le jeu DD (environ 0.4) alors que toute corrélation a disparu avec le jeu de données DD-MD,
- enfin, la corrélation diminue plus vite avec la distance pour DD-MD que pour DD.

Ces observations suggèrent que le cycle saisonnier joue un rôle très important sur les corrélations entre les stations. Pour des stations très éloignées, la corrélation entre les stations est surtout générée par le cycle saisonnier ; pour des stations peu éloignées, la corrélation est générée par le cycle saisonnier mais aussi par les conditions météorologiques synoptiques, changeant au jour le jour.

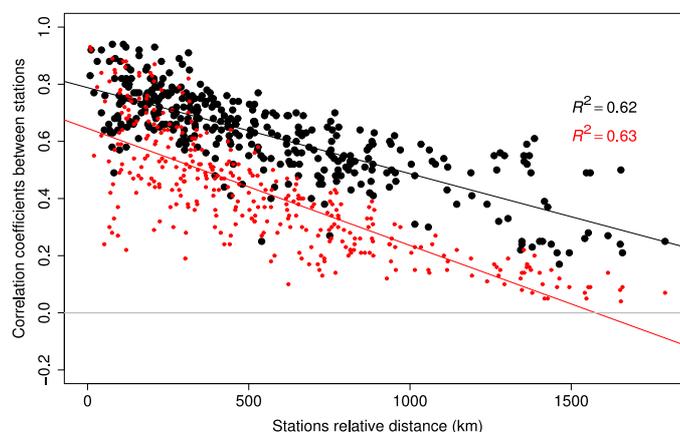


FIG. 4.3 – Corrélations entre données journalières (DD, noir) et données mensuelles soustraites aux données journalières (DD-MD, rouge) des stations en fonction de la distance entre les stations.

L'influence de la différence d'altitude entre stations sur les coefficients de corrélation est documentée par la figure 4.4 (représentant la corrélation entre données journalières entre les différentes stations, classées par altitudes croissantes de gauche à droite et de bas en haut de la figure). Sans porter d'attention particulière dans un premier temps à la distance entre stations, les corrélations entre stations sont d'autant plus fortes que les stations sont d'altitude comparables (points proches de la diagonale 1 :1). 3 groupes de station se distinguent par de fortes corrélations inter stations (supérieures à 0.8) :

- JUN, SON et ZSP, les trois plus hautes stations étudiées ici, toutes trois situées dans les Alpes vers 3000 m d'altitude et au delà, présentent des coefficients de corrélation supérieurs à 0.8
- DAV, ARO et WEN, situées dans les Pré-Alpes suisses, présentent aussi des coefficients de corrélation supérieurs à 0.8. La corrélation avec CAS est bonne (supérieure à 0.7 avec les trois stations pré-citées) ; on note cependant ici l'influence de la distance sur les corrélations (CAS est en effet situé dans le sud des Pré-Alpes françaises)
- entre 750 et 1200 m d'altitude (de MON à SCH), les coefficients de corrélation entre stations sont supérieurs à 0.6 en moyenne, et particulièrement élevés (supérieurs à 0.9) pour des stations très proches géographiquement (SCH, RIG, CHA, ZIM par exemple)

Le rôle de la distance est très net si l'on considère les "bandes" jaunes, vertes ou cyan au sein de la figure ; il s'agit, à altitude équivalente, de stations éloignées telles que les stations espagnoles ou pyrénéennes (NOI, SAN, IRA, PDM), ainsi que dans une moindre mesure le PDD, CAST et ZUG.

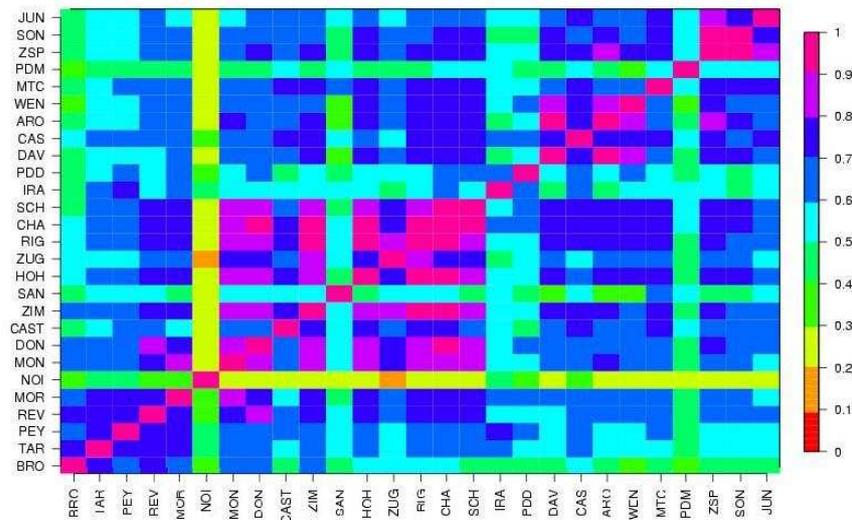


FIG. 4.4 – Corrélations entre données journalières entre stations. Les stations sont classées par altitudes croissantes de gauche à droite et de bas en haut.

La même étude en distinguant les saisons montre que les corrélations entre stations sont nettement plus élevées en été qu'en hiver (non montrées). Cela s'explique par le fait qu'en été, la présence, la fréquence et l'importance accrues d'épisodes anticycloniques persistants sont favorables à des conditions photochimiques identiques dans toutes les stations, du moins à l'échelle de l'anticyclone. Le mélange plus important des basses couches participe aussi à ces corrélations plus élevées entre stations. A contrario, en hiver, les stations sont soumis à plus d'effets locaux, les masses d'air sont plus découplées (moins de connexion verticale), ce qui permet de justifier des corrélations plus faibles.

4.4 Article

Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere : a ground-based study for western Europe over the period 2001-2004

Chevalier A., Gheusi F., Delmas R., Ordóñez C.,
Sarrat C., Zbinden R., Thouret V.,
Athier G., Cousin J.-M.

Atmos. Chem. Phys., 7, 4311-4326, 2007

4.4.1 Abstract

The PAES (French acronym for synoptic scale atmospheric pollution) network focuses on the chemical composition (ozone, CO, NO_{x/y} and aerosols) of the lower troposphere (0-3000 m). Its high-altitude surface stations located in different mountainous areas in France complete the low-altitude rural MERA stations (the French contribution to the european program EMEP, European Monitoring and Evaluation Program). They are representative of pollution at the scale of the French territory because they are away from any major source of pollution.

This study deals with ozone observations between 2001 and 2004 at 11 stations from PAES and MERA, in addition to 16 elevated stations located in mountainous areas of Switzerland, Germany, Austria, Italy and Spain. The set of stations covers a range of altitudes between 115 and 3550 m. The comparison between recent ozone mixing ratios to those of the last decade at Pic du Midi (2877 m), as well as trends calculated over 14-year data series at three high-altitude sites in the Alps (Jungfrauoch, Sonnblick and Zugspitze) reveal that ozone is still increasing but at a slower rate than in the 1980s and 1990s.

The 2001-2004 mean levels of ozone from surface stations capture the ozone stratification revealed by climatological profiles from the airborne observation system MOZAIC (Measurement of OZone and water vapour by Airbus In-service airCraft) and from ozone soundings above Payerne (Switzerland). In particular all data evidence a clear transition at about 1000-1200 m asl between a sharp gradient below (of the order of +30 ppb/km) and a gentler gradient (+3 ppb/km) above. The same altitude (1200 m) is also found to be a threshold regarding how well the ozone levels at the surface stations agree with the free-tropospheric reference (MOZAIC or soundings). Below the departure can be as large as 40%, but suddenly drops within 15% above. For stations above 2000 m, the departure is even less than 8%. Ozone variability also reveals a clear transition between boundary-layer and free-tropospheric regimes around 1000 m asl. Below, diurnal photochemistry accounts for about the third of the variability in summer, but less than 20% above – and at all levels in winter – where ozone variability is mostly due to day-to-day changes (linked to weather conditions or synoptic transport). In summary, the altitude range 1000-1200 m

clearly turns out in our study to be an upper limit below which specific surface effects dominate the ozone content.

Monthly-mean ozone mixing-ratios show at all levels a minimum in winter and the classical summer broad maximum in spring and summer – which is actually the superposition of the tropospheric spring maximum (April-May) and regional pollution episodes linked to persistent anticyclonic conditions that may occur from June to September. To complement this classical result it is shown that summer maxima are associated with considerably more variability than the spring maximum. This ensemble of findings support the relevance of mountain station networks such as PAES for the long-term observation of free-tropospheric ozone over Europe.

Keywords : PAES, MERA, MOZAIC, tropospheric ozone, altitude surface stations

4.4.2 Introduction

Tropospheric ozone is known as a pollutant since the 1950s, causing harm to human health and ecosystems (*e.g.*, Brunekreef et Holgate [2002]). It also plays a considerable role in the oxidising capacity of the troposphere and acts as the third greenhouse gas in terms of additional radiative forcing at Earth's surface (IPCC [2001]). For these reasons tropospheric ozone levels have been a matter of concern for the scientific community over the last decades. There is considerable interest in quantifying surface background ozone concentrations and associated trends as they may serve to define a lower limit with respect to reductions of ozone by control of anthropogenic precursors. Background ozone has several well documented sources, natural and anthropogenic : i) downward transport from the stratosphere, ii) local photochemical production from its major anthropogenic precursors (volatile organic compounds (VOC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO_x)), iii) remote production associated with long-range transport. The ozone concentration results from a complex combination of production, transport, chemical destruction and deposition.

Ancient measurements have been used to identify some trends in background levels of tropospheric ozone, as for instance in the study by Marengo *et al.* [1994]. In their study, data from measurements at the Pic du Midi (2877 m) between the 1870s and 1910 and then in the 1980s were used to show that ozone mixing ratios have increased by a factor of 5 since the beginning of the twentieth century, corresponding to an exponential increase at a rate of 1.6%.yr⁻¹. Oltmans *et al.* [2006] showed that ozone at Zugspitze increased by 12.6%/decade (1.3%.yr⁻¹) between 1978 and 2004. In addition, Staehelin *et al.* [1994] found an increase by a factor of 2 between the 1950s and the 1990s at Arosa (Switzerland). Such increase of ozone levels led European countries to subscribe promises about emissions of atmospheric primary pollutants. Two conventions were signed aiming at reducing VOCs (Geneva 1991) and NO_x (Sofia 1988), two major anthropogenic ozone precursors.

As a consequence of the application of these conventions, anthropogenic emissions of ozone precursors have actually decreased. In Europe, considerable emission reductions have been made since the late 1980s; they are of the order of 30% for NO_x and NMVOCs and of 45% for CO for Europe as a whole (Vestreng *et al.* [2004]; Derwent *et al.* [2003]). Despite these reductions, most authors report an increase of background tropospheric ozone levels in the lower troposphere : for example Brönnimann *et al.* [2002] found an increase of the average value of around 0.5-0.9 ppb.yr⁻¹ for 13 Swiss stations – some of them above 1000 m (altitude hereafter given above sea level) – between 1991 and 1999. Ordóñez [2006] found an increase by around 0.5 ppb.yr⁻¹ for 8 alpine stations above 1000 m between 1992 and 2002. Over the past decades there have been contradictory explanations about the origins of surface ozone over Europe and about the spring-time maximum (Monks [2000]). Despite a decline in episodic peak ozone mixing ratio (*e.g.*, Derwent *et al.* [2004]; Brönnimann *et al.* [2002]) mean ozone mixing ratios continue to rise over Europe. Jonson *et al.* [2006] give some explanation about the factors affecting European tropospheric ozone trends but conclude that if the increase in winter and the decrease in the magnitude of high ozone episodes may be attributed to the decrease in ozone precursor emissions since 1990, the trend in summer is very difficult to identify from the measurements because of large inter-annual variability. Therefore long time series are needed and there are still many uncertainties about the evolution of ozone concentrations during the next two decades in the free troposphere.

Numerous studies based on surface measurements in Europe have been conducted to investigate background tropospheric ozone, from the points of view of its spatial variability (Scheel *et al.* [1997]) and temporal variability at different scales (decadal trends, interannual variability, cycles, *etc.*) for both low-altitude stations (especially on coastal areas, *e.g.*, Ribas *et Peñuelas* [2004]; Simmonds *et al.* [2004]; Carslaw [2005]) and high-altitude stations (*e.g.*, Bonasoni *et al.* [2000]; Brönnimann *et al.* [2000]; Schuepbach *et al.* [2001]). In these studies the term “background ozone level” has different definitions but the common idea is an ozone level representative of the atmosphere at large spatial (*e.g.*, hemispheric) or temporal (*e.g.*, monthly) scales, to which natural or anthropogenic perturbations will add at smaller scales. For this purpose the considered stations are chosen away from the influence of direct pollution sources and more or less sophisticated treatments are applied to the data (running means, meteorological or trace-gas filters, *etc.*, *e.g.*, Zellweger *et al.* [2003]).

Mountain stations most often fulfil the condition of being “clean sites” and hence are of particular interest. Regarding the high-altitude sites (typically above 2000 m) it is often claimed that they are “above the boundary layer” or “representative of the free troposphere” by sole consideration of their elevation. However mountains considerably enhance atmospheric turbulence and affect circulation for many reasons (roughness, synoptical lifting, hydraulic effects, thermally-induced circulations, *etc.*) and thus it can be hardly stated that even a high-mountain station is free from the influence of the surface without further investigation.

It is also known that background ozone level increases with height in the lower troposphere (ozone content being eroded near the surface by deposition and titration that

dominates in the boundary layer at the yearly time-scale). Climatologies of vertical ozone profiles have been established from airborne in-situ measurements (balloons data, *e.g.*, *Naja et al.* [2003]; aircraft data, *e.g.*, *Fischer et al.* [2006]; *Zbinden et al.* [2006]). Few surface-data based studies considering a network of stations in a range of altitude (*e.g.*, *Brönnimann et al.* [2000]) also pay some attention to this stratification. However no extensive comparison still exists in the literature between (airborne) data in the true free troposphere (*i.e.*, unaffected by surface effects) and surface data at equivalent altitude.

The present paper primarily aims at contributing in this direction. Its main focus is on the investigation of the following two questions : (i) To what extent measurements from surface stations ranged in altitude can capture the stratification of background ozone in the lower troposphere ? (ii) More generally to what extent an elevated surface station is representative of the free troposphere at similar altitude, in terms of ozone level and variability ? For this goal we propose an analysis of ozone data between 2001 and 2004, from an extensive ensemble of 27 surface stations in mountainous or rural areas in western Europe, vertically ranged from 115 up to 3580 m asl, but also from climatologies of vertical ozone profiles above Frankfurt (Germany) provided by the MOZAIC system (Measurements of OZone and water vapour by Airbus In-service airCraft) and above Payerne (Switzerland) provided by balloon soundings.

Distinctly from those questions, the above database also gives us the interesting opportunity to continue the analysis by *Marenco et al.* [1994] with a brief discussion on the evolution of background ozone level at Pic du Midi in the last decade in light of updated trend calculations at other high-altitude sites in the Alps.

The paper is organised as follows. The networks and datasets are described in Part 4.4.3. Part 4.4.4 focuses on trends of tropospheric ozone at Pic du Midi and in Western Europe. Finally, Part 4.4.5 analyses the influence of altitude on ozone levels and variability. The conclusions are summarized in final Part 4.4.6.

4.4.3 Description of the observation networks and datasets

Surface stations

Ozone surface data come from :

- 2 French observation networks, MERA and PAES. 8 stations belong to MERA and 3 to PAES.
- 4 Swiss organisations/networks : NABEL (National Air Pollution Monitoring Network) , IAP (Institute for Applied Plant Biology), and the Swiss cantons Bern (BE) and Graubünden (GR). Data of 9 Swiss Alpine stations are provided.
- the World Data Centre for Greenhouse Gases (WDCGG : available on <http://gaw.kishou.go.jp/wdcgg.html>).

All the sites are displayed in Figure 4.5, and details are given in Table 4.1. Elevations range from 115 up to 3500 m so that air-masses from the boundary layer to the lower free troposphere are sampled.

Site	Abbrev.	Altitude (m)	Coordinate	Ozone (ppb)	Description	Organisation
Brotonne	BRO	115	49° 31N, 0° 44E	25.3 ± 6.3	Plain	MERA
La Tardière	TAR	143	46° 39N, 0° 45W	30.4 ± 7.4	Plain	MERA
Peyrusse	PEY	200	43° 37N, 0° 11E	32.8 ± 7.3	Plain	MERA
Revin	REV	390	49° 54N, 4° 38E	30.3 ± 8.8	Plain	MERA
Morvan	MOR	620	47° 16N, 4° 05E	31.8 ± 7.4	Plain	MERA
Noia	NOI	685	42° 44N, 8° 55W	40.3 ± 6.3	Cantabric Mountains	WDCGG
Montandon	MON	746	47° 18N, 6° 50E	28.4 ± 8.3	Plain	MERA
Donon	DON	755	48° 30N, 7° 08E	38.9 ± 9.7	Vosges Mountains	PAES
Castaneda	CAST	770	46° 15N, 6° 08E	39.5 ± 12.2	Pre-Alps	GR
Zimmerwald	ZIM	898	46° 52N, 7° 28E	36.6 ± 9.8	Pre-Alps	BE
San Pablo de los Montes	SAN	917	39° 33N, 4° 21W	45.2 ± 8.7	Toledo Mountains	WDCGG
Hohenpeissenberg	HOH	985	47° 48N, 11° 01E	41.5 ± 10.3	Pre-Alps	WDCGG
Zugerberg	ZUG	990	47° 07N, 8° 32E	38.3 ± 13.7	Pre-Alps	IAP
Rigi-Seebodenalp	RIG	1031	47° 04N, 8° 27E	42.3 ± 10.3	Pre-Alps	NABEL
Chaumont	CHA	1137	47° 03N, 6° 58E	43.3 ± 9.9	Jura	NABEL
Schauinsland	SCH	1205	43° 02N, 7° 55E	43.4 ± 9.1	Black Forest	WDCGG
Iraty	IRA	1400	47° 55N, 1° 05W	46.4 ± 5.8	Pyrenees	MERA
Puy de Dôme	PDD	1465	45° 46N, 2° 57E	44.9 ± 9.8	Massif Central	PAES
Davos	DAV	1638	46° 47N, 9° 49E	42.0 ± 7.1	Pre-Alps	NABEL
Le Casset	CAS	1750	45° 00N, 6° 28E	46.8 ± 7.4	Alps	MERA
Arosa	ARO	1840	46° 46N, 9° 40E	42.3 ± 8.2	Pre-Alps	GR
Wengernalp	WEN	1890	46° 34N, 7° 07E	46.8 ± 7.1	Pre-Alps	IAP
Monte Cimone	MTC	2165	44° 11N, 10° 42E	52.8 ± 9.0	Apennines	WDCGG
Pic du Midi	PDM	2877	42° 55N, 0° 05E	48.3 ± 6.8	Pyrenees	PAES
Zugspitze	ZSP	2960	47° 25N, 10° 59E	51.5 ± 13.7	Alps	WDCGG/IMK-IFU*
Sonnblick	SON	3106	47° 03N, 12° 57E	51.4 ± 6.5	Alps	WDCGG/Umw.**
Jungfraujoch	JUN	3580	46° 33N, 7° 59E	53.3 ± 6.8	Alps	NABEL

TAB. 4.1 – Characteristics of the measurement sites considered in this study. * IMK-IFU : Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, ** Umw. : Umweltbundesamt Österreich (Federal Environmental Agency of Austria).

The MERA observation network is the French contribution to the international EMEP Program (European Monitoring and Evaluation Program, <http://www.emep.int/>). The 8 stations have been settled far from urban, industrial and agricultural pollution sources. The network was designed to monitor ozone concentration and atmospheric wet and dry deposition. These stations are located in both flat and mountainous areas (but none on an isolated summit), and are well distributed over the French territory. All of them are in forest and/or grassland rural areas. Their altitudes range from 115 to 1750 m.

The PAES (french acronym for atmospheric pollution at synoptic scale) network is complementary to MERA in term of altitude range (up to 2877 m at PDM) but also of chemical species – the CO measurement being specific to PAES. It is devoted to photo-oxidant pollution at synoptic scale. PAES stations are away from any major source of pollution, and provide measurements (available on <http://paes.aero.obs-mip.fr/>) of ozone and gaseous precursors, CO and NO_{x/y}, which are not yet systematically observed in France. Only ozone data from PAES will be considered in this study. The station altitudes range from 750 to 2877 m. The Pic du Midi (PDM) is an isolated high summit in the Pyrenees; it is located 150 km to the east of the Atlantic Ocean and most of the time exposed to oceanic westerlies. This site is an interesting extension in south-western Europe of the network of high-mountain stations existing in the Alps. The Puy de Dôme (PDD) station is also an isolated summit in the Massif Central. The Donon tower (DON) in the

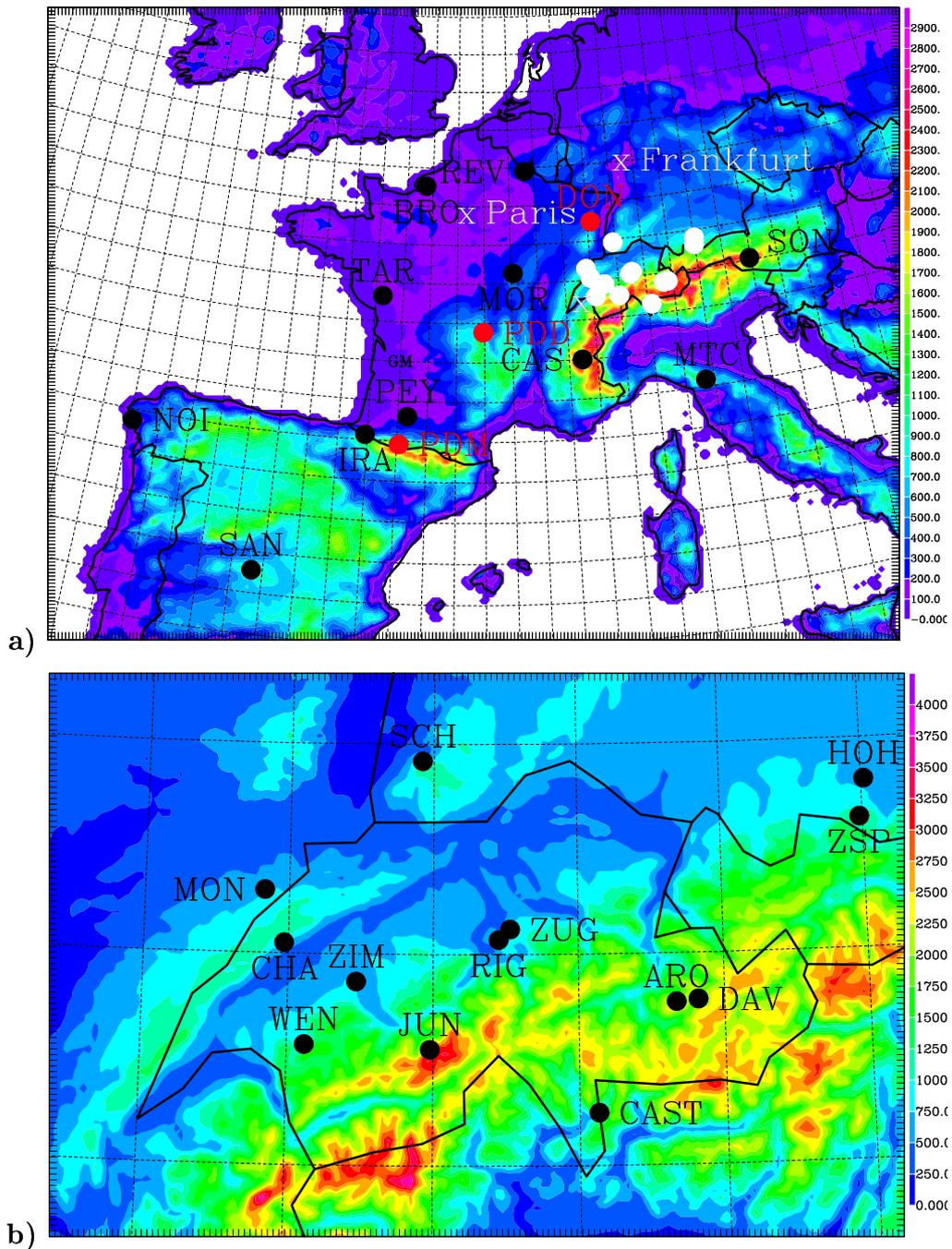


FIG. 4.5 – a) Location of the monitoring sites used in this study ; b) zoom on Swiss sites. See correspondence between station full names and abbreviations in Table 4.1.

Vosges Mountains emerges from a dense forest.

In order to view the new PAES network in the light of preexisting measurements at remote and high-altitudes sites in Europe, data from such sites have also been considered in our study. Some sites (e.g. Jungfrauoch, Zugspitze) even appear in many past studies, and have been included in the present study as well known references, in a concern of reliability.

Different Swiss organisations provided ozone data for 9 elevated stations. Time series from 4 sites in the Swiss Air Quality Network NABEL were investigated : Chaumont (CHA), Rigi-Seebodenalp (RIG), Davos (DAV) and Jungfrauoch (JUN). Data of Arosa (ARO), and Castaneda (CAST) were provided by the Swiss canton Graubünden ; Zimmerwald (ZIM) by the Swiss canton Bern ; finally, Zugerberg (ZUG) and Wengernalp (WEN) by the Institute for Applied Plant Biology. Some of the Swiss sites are described by *Staelin et al.* [1994], *Brönnimann et al.* [2000] and *Schuepbach et al.* [2001].

We also used WDCGG hourly data for 7 additional stations, located in Germany (HOH, SCH and ZSP), Austria (SON), Italia (MTC) and Spain (NOI and SAN), the latter two in particular guarantee that the Pic du Midi does not lie at the edge, but in the bulk, of the considered station network.

Ozone data from the different ground stations were taken at various sampling rates (from 5 minutes to 1 hour) using standard UV absorption analysers. A coherent and synchronized dataset has thus been first obtained by averaging data from stations on a hourly basis. This hourly data set covers more than 80% of the 2001-2004 period for most stations, except Pic du Midi and Puy de Dôme for which the coverage rate is somewhat lower (> 65%) but remains acceptable. Data gaps do not exceed few days or weeks at most.

Other datasets used in this study are derived by averaging the hourly data on daily, monthly, 3-monthly, yearly or quadriennial time steps. Averages over long periods (3 months at least) are unaffected by the (much shorter) data gaps. Monthly means with underlying data coverage less than 60% were filtered out. Daily means were not filtered but as they are treated statistically, rare spurious values do not affect the global result.

MOZAIC data

The MOZAIC program was initiated in 1993 by European scientists, aircraft manufacturers and airlines to collect experimental data. Its goal is to help to understand the atmosphere and how it is changing under the influence of aircraft traffic and more widely of human activity (*Marenco et al.* [1998]). MOZAIC consists of automatic and regular measurements of ozone and water vapour by five long range passenger airliners flying all over the world, with a sampling rate of 4 seconds, *i.e.*, approximately every 50-100 m along the vertical profiles. MOZAIC data provide, in particular, detailed ozone and water vapour climatologies in the troposphere and lowermost stratosphere since 1994 as well as CO and

NO_y since 2001. Details on the measurements performed by the MOZAIC program can be found in *Marenco et al.* [1998], *Thouret et al.* [1998] and *Nédélec et al.* [2003]. Ozone measurements during MOZAIC ascent and descent vertical profiles over Frankfurt and Paris for the period January 2001 - December 2004 were used in the present study.

In the present study we consider MOZAIC ozone vertical profiles mainly over Frankfurt, but also Paris for a comparison. Those profiles are sampled during the ascent or descent phases of the aircrafts. For both airports MOZAIC take-offs and landings are rare in the evening, but occur mostly from the early morning to the early afternoon. This coincides more or less with the period between the daily minimum and maximum ozone content in the lowest levels. Therefore averaging all MOZAIC profiles available in a sufficiently long period will provide a result that is rather representative of a daily mean. For this reason no kind of diurnal adjustment was performed on the MOZAIC data.

The available profiles over Frankfurt amount to 3083 for the period 2001-2004. The MOZAIC flights are not uniformly distributed over the 12 months of a year. There are indeed about 25% more MOZAIC flights in summer than in winter. In addition the frequency of MOZAIC flights is globally increasing from 2001 to 2004. With a view to obtain a profile representative of the annual mean ozone profile over Frankfurt for the period 2001-2004, and to avoid overweighting the summer period, the available MOZAIC profiles were reduced to monthly mean profiles with corresponding standard deviation. The data were gridded on the vertical on a regular 50-meter mesh, in asl coordinate. Thus we obtained 45 monthly mean profiles over Frankfurt airport over the 2001-2004 period (May 2002, December 2002, November 2004 are missing), with on average 64 profiles (at least 13) contributing to each monthly mean.

The same methodology was applied for Paris, but only 20 monthly mean profiles were obtained for 2001-2004, with on average 34 profiles (at least 12) contributing to each monthly mean.

Although the aircrafts fly rapidly away from/to the airport during their ascent / descent, the specific urban influence on the ozone profile above a Frankfurt is expected to increase the ozone gradient in the lowest levels due to enhanced fast titration by NO close to the surface and to vanish with elevation above the ground. For these reasons, we additionally consider mean ozone profiles from balloon soundings at a rural site in Switzerland, Payerne.

Balloon soundings

Ozonesonde data from Payerne, Switzerland (46.49° N, 6.57° E, 491 m asl) have been used in the altitude range 500-5000 m (from 900 to 550 hPa), with the aim to compare them to MOZAIC profiles and surface station stratification. Ozonesonde data were obtained from the World Ozone and Ultraviolet Data Centre (WOUDC). The vertical ozone profiles at 11 a.m. UTC are available for 2 or 3 days per week. Again no diurnal adjustment was performed on Payerne profiles because the launch time is approximately in the

middle between the morning minimum and afternoon maximum ozone concentration in the boundary layer. So an average of the soundings is expected to be representative of the daily mean. Brewer-Mast and ECC sensors are used for the measurements of vertical distribution of ozone (respectively before and after August 2002). Total ozone measurements from Dobson spectrophotometers are used from Arosa (ARO, Switzerland) for the Payerne balloon series to derive the correction factors used to linearly scale the ozone profiles, as recommended in the World Meteorological Organization (WMO) standard procedure. We only used data for which the correction factor belong to the range 0.9 - 1.35, as recommended by *Logan* [1994]. More details on this ozonesonde data, measurements procedures, are given by *Jeannet et al.* [2007] and the references therein.

4.4.4 Trends in tropospheric ozone

Marenco et al. [1994] exploited ancient measurements at the Pic du Midi (PDM) station, and showed that the mean ozone concentration in the free troposphere has increased by a factor of 5 since the end of the 19th century, to reach between 47 and 48 ppb in the early 1990s. This corresponds to a rate of $+1.6\%.\text{yr}^{-1}$. However, 48.3 ppb were observed on average at PDM between 2001 and 2004. Thus ozone mixing ratios at PDM seem to stabilize instead of increasing further at the rate proposed by *Marenco et al.* [1994] – as seen in Figure 4.6. A comparable result can be stated for the Monte Cimone (MTC) station (*Bonasoni et al.* [2000] found 53 ± 8.0 ppb for the 1996-1998 period; concentrations are 52.8 ± 9.0 ppb over the 2001-2004 period).

This result at PDM can be put in wider perspective considering trends at other high-altitude sites in the Alps (JUN, ZSP and SON) over comparable periods. All the results are summarized in Table 4.2. Long and continuous data series from 1991 to 2004 exist for the above three stations. Trends and associated 95% confidence intervals have been calculated on the base of yearly mean values obtained from those data over different time periods : 1991-2004 (the complete data series); running decades starting in 1991, 1992, 1993, 1994 and 1995. Over the longest period (1991-2004), trends are significant and positive, especially for the highest station JUN (0.62 ± 0.23 ppb/yr). However, a closer look at the decadal trends and their evolution in time shows a decrease in rate and statistical significance – even if they remain positive. There is hence some evidence that the increase of low tropospheric ozone in the Alpine area has slowed down since the early 1990s, in agreement with the evolution observed at PDM or at MTC.

To assess the impact of the particular year 2003 (high ozone levels due to the summer heat-wave) on the calculated trends, we paid attention to whether the running decadal trends involve year 2003 or not. A noticeable impact is obtained for ZSP for the decade 1994-2003. The found rate ($+0.30\pm 0.38$ ppb/yr) is higher than that for the 1993-2002 decade ($+0.22\pm 0.32$ ppb/yr). However this result is the only exception to the rule of decreasing rates. This is explainable if one considers that 2003 being the last year of the decade, the high ozone value draws up the regression line at its endpoint. However this effect

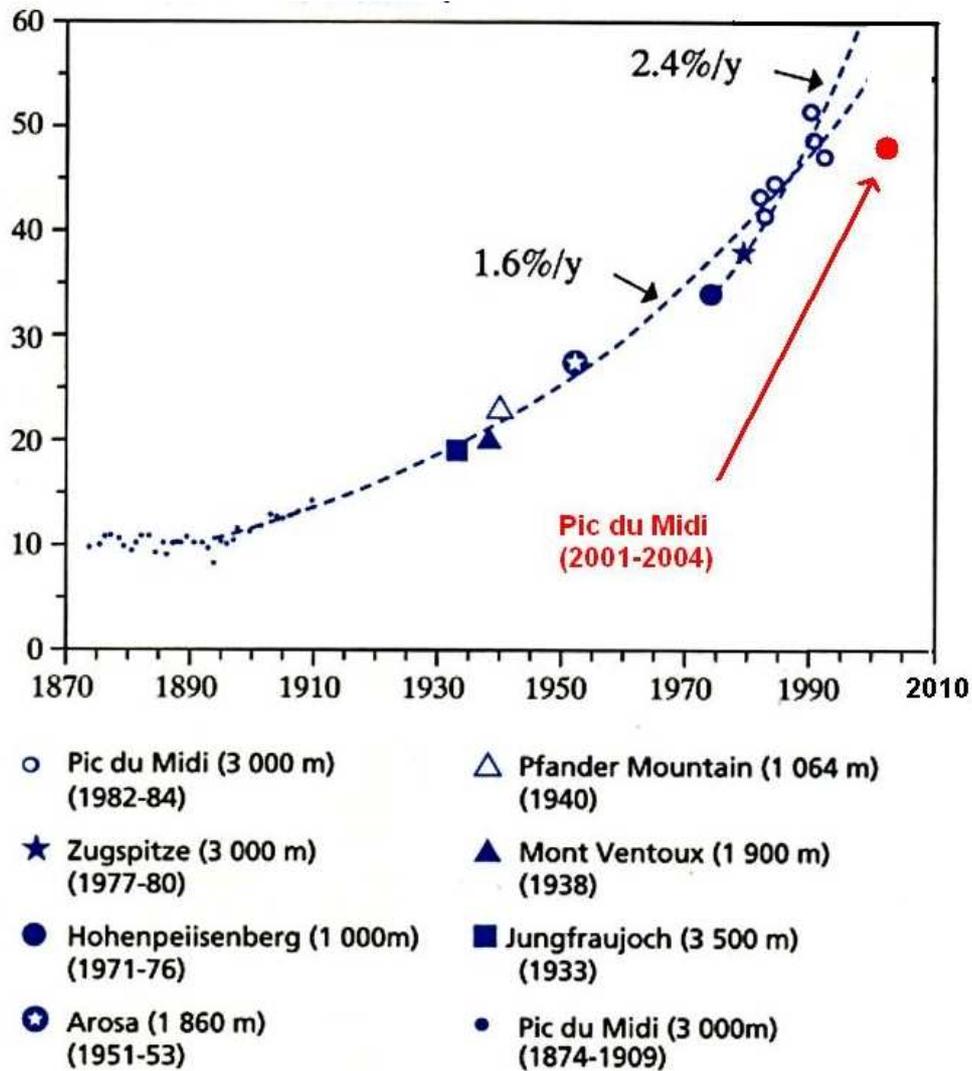


FIG. 4.6 – Ozone evolution in the free troposphere over western Europe, extracted from Marengo et al. (1994), and completed with mean mixing-ratio at Pic du Midi (PDM) between 2001 and 2004.

	1991-2000	1992-2001	1993-2002	1994-2003	1995-2004	1991-2004
JUN	0.92 ± 0.34	0.68 ± 0.38	0.62 ± 0.40	0.54 ± 0.36	0.34 ± 0.38	0.62 ± 0.23
SON	0.46 ± 0.36	0.46 ± 0.36	0.40 ± 0.39	0.25 ± 0.24	0.12 ± 0.34	0.28 ± 0.23
ZSP	0.38 ± 0.30	0.29 ± 0.33	0.22 ± 0.32	0.30 ± 0.38	0.03 ± 0.39	0.27 ± 0.22

TAB. 4.2 – Trends and corresponding 95% confidence intervals (in ppb), of annual ozone means over the indicated periods at JUN, SON and ZSP.

is not noticeable for JUN and SON (where decadal rates regularly decrease). Moreover the rate at ZSP almost vanishes for the decade 1995-2004 ($+0.03 \pm 0.39$ ppb/yr). So a minor impact of 2003 is found on trend calculations from data series exceeding 10 years.

More generally we also verified whether the interannual variability may affect the calculated trends. We estimated that variability to be the (square-rooted quadratic) mean departure of the yearly mean ozone levels from the linear regression curve. Considering the 1991-2004 period, we obtained 1.48, 1.47 and 1.39 ppb for JUN, SON and ZSP, respectively. (Note that at the rates given in Table 4.2, 3-5 years are needed for ozone trends to emerge from the interannual “noise”). For each station, years with ozone mean level departing (positively or negatively) from the trend curve by more than the calculated variability have been excluded for a new trend calculation (in particular year 2003 is filtered out in this way). The obtained results (not shown) turn out to be very comparable to those found without filtering.

The trends in Table 4.2 are consistent with those by *Ordóñez* [2006] based on data from 8 sites in the Central Alps (Germany, Switzerland and Austria), 3 of them above 2000 m (including JUN, SON and ZSP) and 5 between 1000 and 2000 m (including ARO, DAV, RIG and CHA). For these stations, they found an average increase of 0.5 ppb.yr⁻¹ between 1992 and 2002 (except in summer).

Those trends based on surface data (increase by 0.5, 0.5 and 1.2%/yr for ZSP, SON and JUN, resp., as derived from Table 4.2) are also consistent with those proposed by *Zbinden et al.* [2006] based on MOZAIC data. They showed for the trends of integrated tropospheric ozone column over the period 1995-2001 a linear increase by 0.7%.yr⁻¹ above Frankfurt and 0.9%.yr⁻¹ above Paris. This motivated the comparisons between surface data and MOZAIC profiles made in this study (see section 4.4.5).

In summary, ozone mixing ratios appear to go on increasing in the troposphere over Western Europe, but the ozone evolution does not seem to follow any longer the rapid trend proposed 12 years ago by *Marenco et al.* [1994]. In addition, for some stations such as PDM, no trend is found since the 1990s, and for stations of comparable altitude in the Alps (SON and ZSP), the positive trend is no longer statistically significant. This contrasts with the rapid increase between the 1980s and the 1990s. This is probably due to the significant decrease of ozone precursors emissions in Europe since the late 1980s. Researching the causes of this evolution however would imply considering trends season by season because of varying influence of the boundary layer at mountain sites. It was discussed in detail by *Ordóñez* [2006] and *Zbinden et al.* [2006]. Finally, it should be noted that the trend established by *Marenco et al.* [1994] is based on ozone mixing ratios of stations of very different altitude, and therefore should be interpreted with caution. Indeed ozone level and variability strongly depend on altitude in the lower troposphere. This is considered in detail in the next section.

4.4.5 Influence of altitude on ozone levels and variability

Background levels and variability

The mean ozone concentration is known to strongly increase with altitude in the first kilometres of the troposphere (*e.g.*, Brönnimann *et al.* [2000]; Zaveri *et al.* [1995]). Near the ground, ozone depletion is mainly due to surface deposition and fast titration by species emitted from the surface. It is thus of primary importance to quantify this stratification when considering data from mountain stations at different altitudes. Therefore, we propose a comparison of the ozone levels as a function of altitude between a set of surface stations vertically distributed in the first 4 kilometres of the troposphere, and climatologies of MOZAIC vertical profiles and balloon soundings.

Prior to this, Figure 4.7 overlays mean ozone profiles from MOZAIC above Frankfurt and Paris, in order to check whether it makes sense to compare ozone background levels from sites distant of several hundred kilometres from each other (and subsequently to compare surface data in France, Switzerland, etc., to MOZAIC data in Frankfurt and sounding data in Payerne). Those profiles were produced by averaging together the monthly mean profiles simultaneously available over Paris and Frankfurt in the period January 2001 - December 2004. For Paris the data coverage is by far not as good as for Frankfurt (see Section 4.4.3). Thus Figure 4.7 only includes 24 monthly mean profiles (out of 45 available over Frankfurt). (No care was taken here on the distribution of the 24 months with respect to the seasonal cycle, because the profiles in Figure 4.7 do not aim at any kind of climatological representativity). Both profiles are very similar to each other. This justifies that it makes sense to compare ozone background levels from sites distant of several hundred kilometres from each other. Hence a direct comparison can be done between Frankfurt and Payerne mean profiles, and mean ozone concentrations from the vertically ranged surface stations.

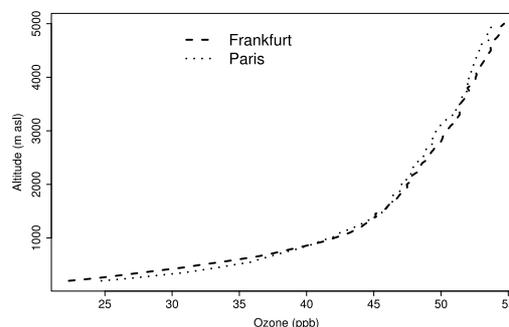


FIG. 4.7 – Comparison between MOZAIC mean ozone profiles above Paris and Frankfurt over the period January 2001 - July 2004 (see text for details on the calculation).

Figure 4.8a shows statistics over the period January 2001 - December 2004 for the ozone concentration in the low troposphere and its variability. The 2001-2004 mean MOZAIC ozone profile above Frankfurt was produced by averaging together the available 45 monthly-mean profiles. In this way the obtained profile can hence be considered with some confidence to be representative of the annual mean ozone profile over Frankfurt for 2001-2004. The variability interval also results from averaging the 45 monthly standard deviations. The Payerne profile is an average of all available soundings that were regularly launched twice per week around 11 UTC during the 2001-2004 period. The variability interval is the associated standard deviation. Regarding finally the surface stations, the 2001-2004 averages and associated standard deviations were performed on the base of the hourly dataset. Figure 4.8(b) shows how much the mean concentrations in Figure 4.8(a) from the three data sets (MOZAIC profiles, Payerne soundings and surface stations) depart from each other, in order to assess more quantitatively how representative they are of a background ozone profile in the low troposphere over Western Europe. Comments on the Figure 4.8 are given below in terms of (i) ozone concentration and (ii) vertical gradient.

(i) The agreement between MOZAIC profiles and Payerne soundings is excellent (deviation $< 2\%$) above about 1200 m asl (this was expected given the good agreement between Frankfurt and Paris in Figure 4.7). Below, the Payerne profile shows a negative bias (of about 5 ppb) with respect to MOZAIC. As a result mean ozone levels depart from each other up to 15% in the lowermost levels¹. The transition around 1200 m between good (deviation $< 2\%$) and poorer (deviation $> 10\%$) agreement is strikingly sharp. As a conclusion, either Frankfurt or Payerne data above 1200 m can be taken as free tropospheric reference for the surface stations.

Focusing now on the stations, their annual mean ozone levels depart less than 15% from the free-tropospheric reference profiles above 1000 m, and less than 8% above 2000 m. Again, a sharp transition is found around the less-than-15% limit, with quite large disagreement below (up to 40%), likely caused by specific surface effects at each site. It is difficult to say whether the low altitude surface stations agree better with Frankfurt or Payerne profiles. Consequently, surface stations devoted to the monitoring of background low-tropospheric ozone should be settled in any case above 1000-1200 m, and if possible above 2000 m.

(ii) Averaged ozone level strongly depends on altitude and varies from 25 to 53 ppb over the range 100-3500 m. A change in ozone vertical gradient is clearly visible in Figure 4.8(a) around 1000-1200 m. This is an indication of how deep is the direct influence of surface

¹To explain that, two arguments can be invoked : (i) the Payerne site is at 491 m asl, i.e. about 400 m higher than Frankfurt airport. If focusing on the influence of surface emissions on ozone in the lowest levels, the agl vertical coordinate would be more appropriate to compare ozone profiles. Shifting downwards the Payerne profile of about 400 m indeed provides a much better agreement for the lowest levels. (ii) Payerne is located just between the Alps and Jura mountain ridges. There a cold-air basin forms frequently in winter under anticyclonic conditions. The very stable air stratification in the levels below the Jura crest (1300-1500 m asl) might lead to relatively important NO_x concentrations even at this rural site. Low temperature and radiation (stratus layer) do not favour photochemical ozone production but rather destruction.

deposition and boundary-layer chemistry on the ozone level. The ozone gradient from the MOZAIC profile is very steep from the ground up to 1000 m, of about 30 ppb/km. The Payerne profile shows a comparable gradient (despite the 400 m shift in height). Since the Frankfurt and Payerne profiles agree very well with each other above 1200 m, the common value 3 ppb/km can be given for the gradient. No quantitative estimation of ozone gradients from the stations may reasonably be given, but a striking result is nevertheless that also a set of surface stations at different elevations is able to capture this transition in ozone mean stratification, despite the fact that each surface station, even at high altitude, is intrinsically under the influence of the surface.

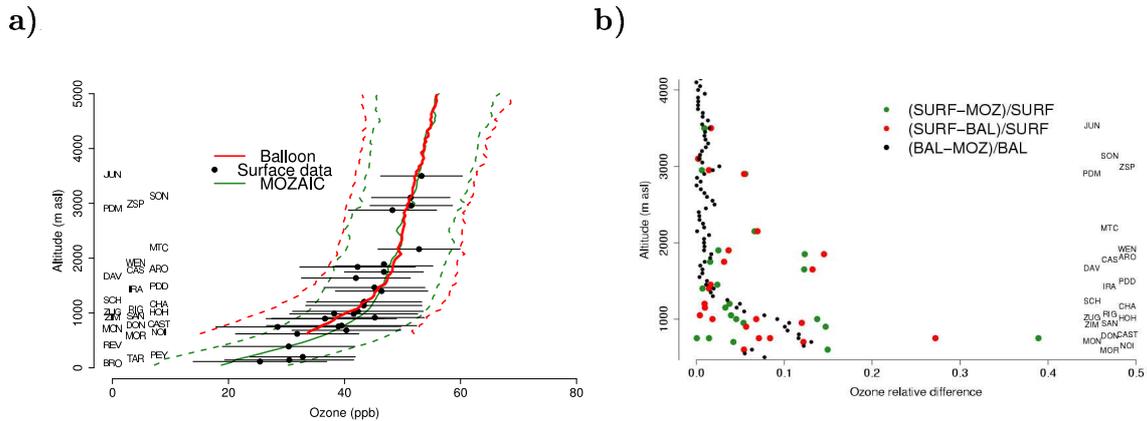


FIG. 4.8 – (a) Mean ozone profiles over the period January 2001 - December 2004, from MOZAIC data over Frankfurt (green plain curve), balloon soundings over Payerne (red plain curve) and data from surface stations (black dots), and related ± 1 standard deviation (green and red dashed curves and bars, respectively). (See the text for the details of the calculations.) (b) Relative departure (in absolute value) between the ozone mean concentration from the three datasets.

To further investigate this point, we consider ozone variability (standard deviation) as a function of station elevation, on the base of a comparison between hourly and daily data. With the second dataset (daily data) the component of the diurnal photochemical cycle of ozone is indeed filtered out from the calculated variability. So the comparison of both results allows to discriminate boundary-layer photochemistry from the other sources of variability. Results are displayed in Figure 4.9. Variability based on hourly data (Fig. 4.9a) is maximum at sea level (10 ppb) and decreases with height to reach about 5 ppb at the highest station. (Note that this decrease is opposite to the increase of ozone mean level, so it is even more pronounced in relative value – not shown). This result is not surprising because ozone is strongly affected by surface effects and boundary-layer photochemistry. The role of the latter in the variability compared to the contribution of day-to-day changes in ozone level (due to changing weather conditions, transport at synoptic scale, etc.) is made evident considering the ratio daily variability / hourly variability (Fig. 4.9b). The ratio is in the range 80-90% for stations above 1000 m but drops to only 60-70% below; it

means that diurnal photochemistry takes a considerable part — about the third — of the total variability for stations below 1000 m and less and less above, where the day-to-day changes account for 80-90% of the variability. Thus the altitude 1000 m asl appears to mark a clear transition from a boundary-layer to a free-tropospheric regime for ozone (at least as observed by surface stations). This is moreover consistent with the change in slope of ozone stratification noted above.

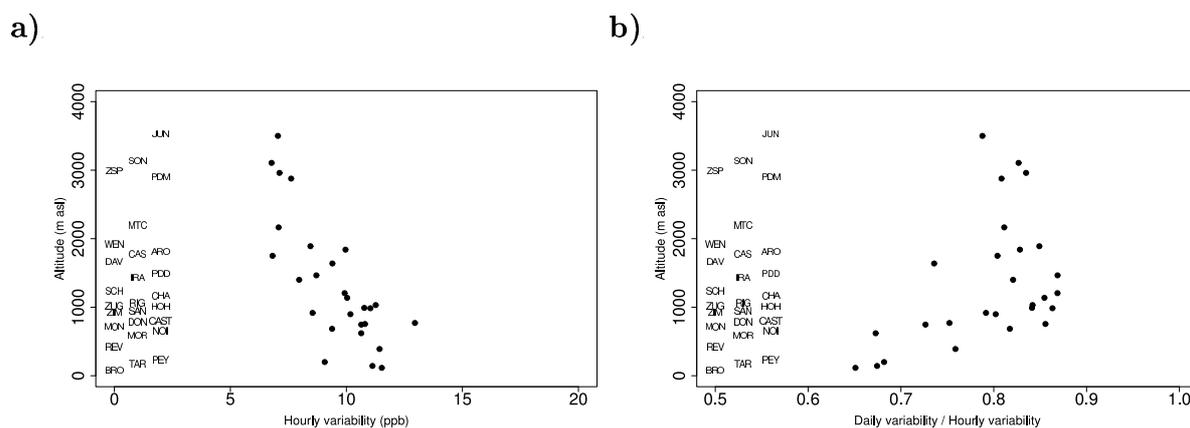


FIG. 4.9 – a) Variability (standard deviation) of hourly surface ozone data during the period 2001-2004. b) Ratio of daily variability to hourly variability.

To summarize it can be stated that altitude is a key parameter for surface observation of both mean level and variability of ozone mixing ratio. Ozone mean level is indeed a highly stratified field in the lower troposphere. Hence, estimations of the long term trends should be only done using data from the same site, or at least from sites of comparable altitudes. Photochemistry appears to be the major source of variability in the lowest kilometre. Day-to-day variability peaks around 1000 m. As the influence of photochemistry and surface deposition is very dependent on the measurement site, only high-altitude stations (possibly above 2000 m) are reasonably representative of the background tropospheric ozone at their altitude. Seasonal aspects of ozone variability are considered in more detail in the following paragraph.

Seasonal aspects

Figure 4.10 is similar to Figure 4.8(a) but winter and summer are distinguished. It clearly shows 10 ppb higher ozone values in summer than in winter. The three datasets also show that during summer, the variability is also almost twice as important as during winter, likely because of enhanced photochemistry². A result from Figure 4.9 (diurnal photochemistry contributing to about the third of the total variability in the lowest kilometre)

²However no quantitative comparison of variabilities from MOZAIC or balloon data and from surface stations can be given. Even if the amount of MOZAIC or balloon profiles is enough to provide representative

is supported by a similar figure distinguishing winter and summer (Fig. 4.11) : in winter, when photochemistry is not very active, the day to day changes account for exemple for 75-90% of the variability at all levels. In summer, the part of the variability due to diurnal photochemistry is important only in the first kilometre.

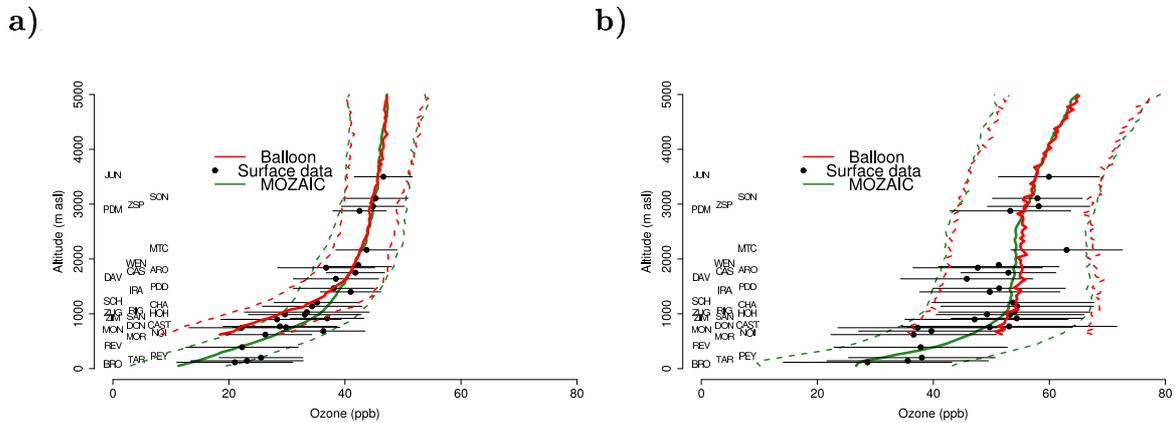


FIG. 4.10 – As Fig. 4.8 for a) winter (DJF) and b) summer (JJA).

A more detailed seasonal analysis is given now in term of ozone concentrations and variability. The yearly evolution of the monthly-averaged ozone mixing ratios was analysed for the 4 years (Fig. 4.12). It shows a systematic seasonal variation with minimum values between 10 and 45 ppb in autumn-winter (November - January) from the lowest to the highest station. The first maximum values (between 30 and 70 ppb according to the elevation of the station) are systematically observed during late spring and correspond to the spring tropospheric ozone maximum well documented in the literature (*Monks [2000]; Vingarzan [2004]*). Depending on the years and also on the stations, between one and three additional maxima in ozone values may be observed during summer and early autumn according to the variable occurrence of lasting anticyclonic episodes and heatwaves. Such episodes can be evidenced by meteorological observations at PDD (Fig. 4.13). Each can be linked to ozone peaks at low- or mid-altitude stations and even at high altitude stations in some case in Figure 4.12 (episodes marked with arrows). Ozone levels of some mid-altitude stations (between 700 and 1400 m) thus may sometimes exceed ozone levels at the highest stations (*e.g.*, during the extremely warm and dry summer of 2003). Summer photochemical episodes following the spring (tropospheric) maximum induce a more or less constant ozone level from April to September known in the literature as the broad summer maximum (*e.g.*, *Ribas et Peñuelas [2004]*). Note however that summer pollution episodes occur at local, or at most regional, scale whereas the spring maximum is a hemispheric phenomenon.

The variability associated to seasonal (3-month) statistics on ozone for the 4 years is

mean values, their distribution within the day is too sparse (few profiles per day and at varying hours for MOZAIC, profiles and soundings at 11 every 2-3 days for Payerne) to allow a rigorous comparison of their standard deviation to that from hourly data.

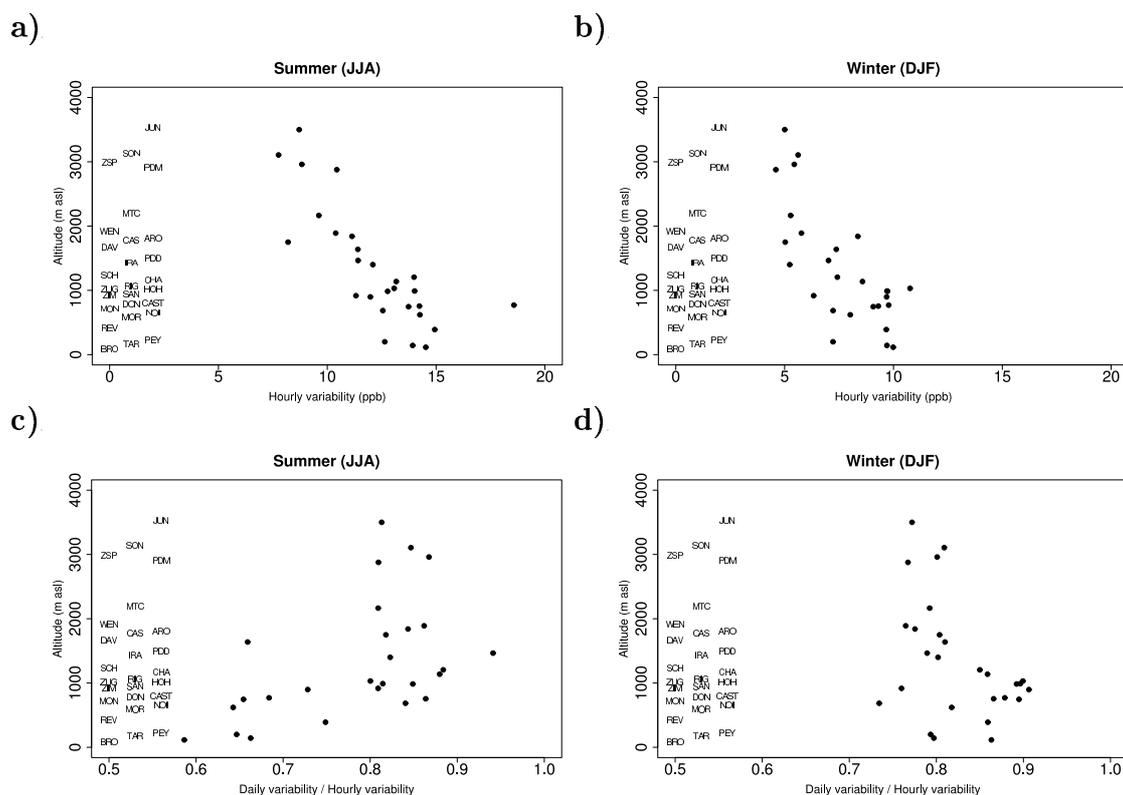


FIG. 4.11 – Variability (standard deviation) of hourly surface ozone data during the period 2001-2004 for (a) summer and (b) winter. Ratio of daily variability to hourly variability for (c) summer and (d) winter.

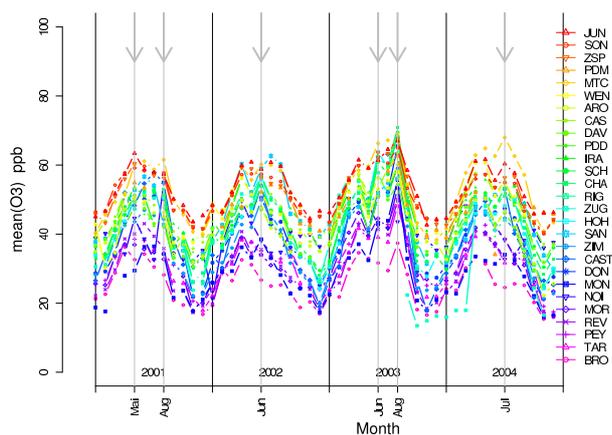


FIG. 4.12 – Monthly averaged ozone mixing ratios (ppb) for all stations (sorted and colored by growing altitude). Arrows : see explanation in Figure 4.13.

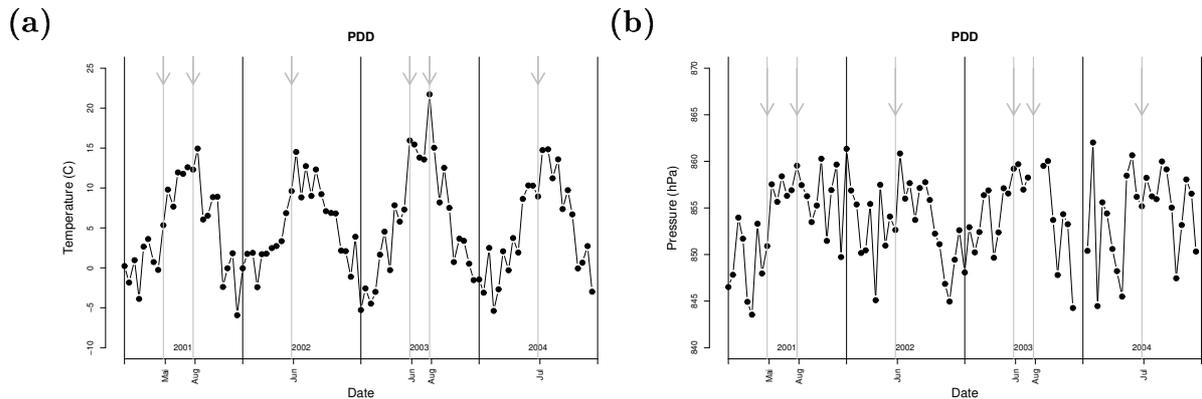


FIG. 4.13 – 15-day average temperature (a) and pressure (b) at PDD between 2001 and 2004. Arrows indicate the occurrence of lasting anticyclonic episodes and accompanying heat-waves.

displayed in Figure 4.14. For clarity mean seasonal ozone levels and relative variability based on daily data are represented only for two distinct groups of stations : below 500 m and above 2800 m (the stations inbetween – not shown – have intermediary behaviors). The seasonal cycle of relative variability (ratio of standard deviation to mean level) is quite different for the two groups : at low altitude variability is maximum in winter and minimum in spring ; at high altitude, variability is maximum in summer and minimum in winter.

The winter maximum of (relative) variability at low altitude can be explained by low mean levels and at the same time variable deposition and destruction that occur in the boundary layer and cause enhanced variability (*e.g.*, *Ordóñez et al.* [2005]). Contrariwise the high altitude stations are decoupled from the boundary layer and sample mostly free-tropospheric air, which explains low variability (even in relative value).

Relative variability at high altitude reaches its maximum in summer (despite high ozone level). At low altitude it is not as high as winter (it is in fact higher in absolute value – not shown – especially for the "photochemical" summers 2001 and 2003) but however higher than in spring and autumn. Thus variability appears to be enhanced at all levels in summer. Possible reasons for larger ozone variability at 2-3 km height during summer are manifold. The planetary boundary layer can reach altitudes of 2 to 3 km during summer, especially during photochemical ozone production episodes related to large surface temperatures (*e.g.* *Vautard et al.* [2005], for the summer 2003 heat wave). Moreover, the day-to-day net photochemical production in the boundary layer during lasting pollution episodes may be exported into the free troposphere. Finally, vertical stratification of free tropospheric ozone is generally enhanced during summer in midlatitudes, due to less vigorous vertical mixing during summer related to smaller vertical wind shears (*e.g.*, *Beekmann et al.* [1997]; *Colette et al.* [2005]; *Colette et Ancellet* [2005]).

Finally the spring variability is at all altitudes lower than the summer variability while

ozone levels are comparable (broad summer maximum). (There was a notable exception in 2002 when summer variability was especially low for some stations due to particularly bad weather and weak photochemistry). Low variability has to be linked to the hemispheric scale of the ozone spring maximum.

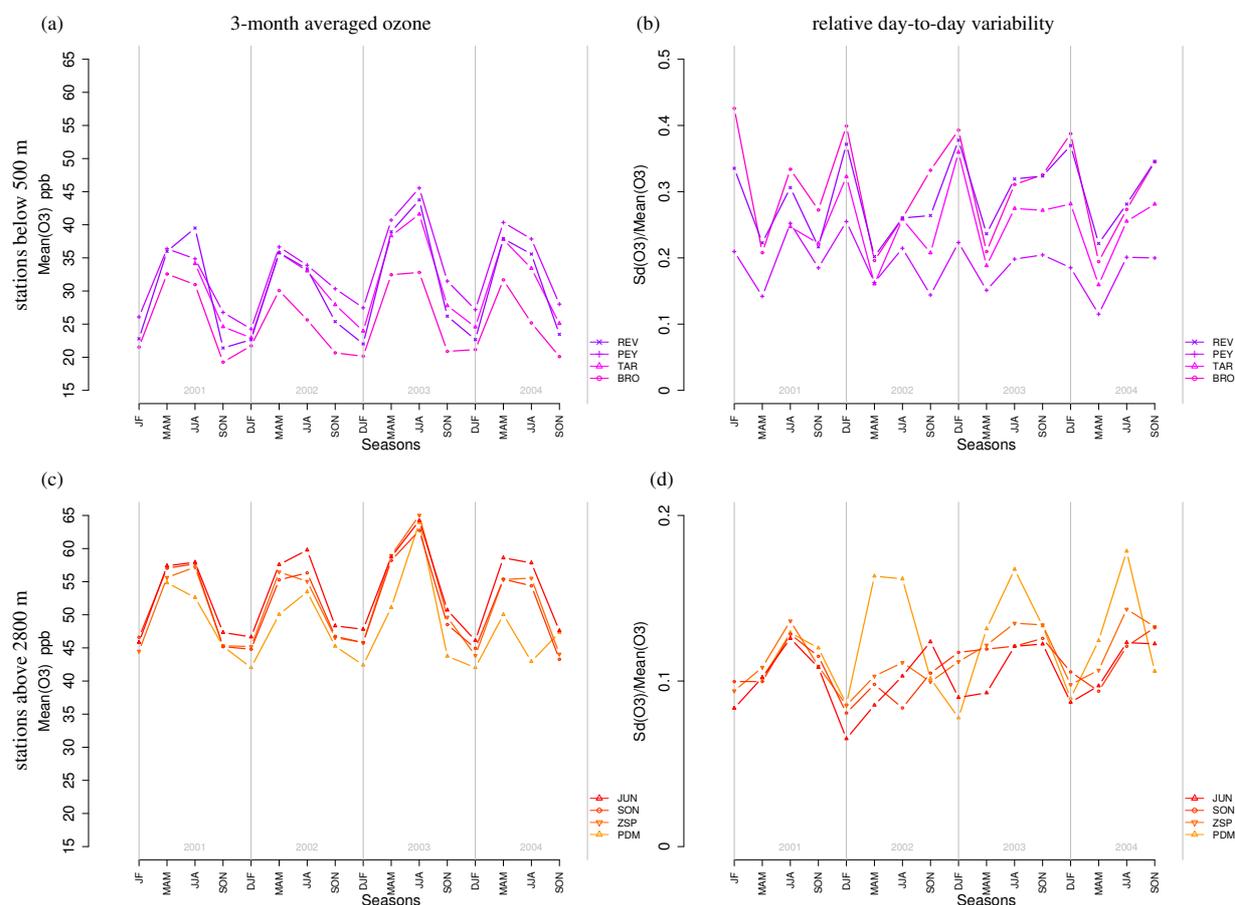


FIG. 4.14 – (a) Seasonal (3-month) averaged ozone mixing ratio and (b) relative day-to-day variability (*i.e.*, standard deviation based on the daily data divided by seasonal mixing ratio) for stations below 500 m. (c,d) as (a,b) but for stations above 2800 m.

To summarize the most commonly observed annual evolution of background ozone level is a first maximum in spring (April-May) linked to the increase of tropospheric ozone at the hemispheric scale, followed by a second one in summer when persistent anticyclonic weather allows enhanced photochemical production in the low levels. The summer maximum is associated with larger variability than the spring maximum, indicating the local or at most regional character of the phenomenon and its link to rapid photochemistry. This result is also valid for the highest stations and hence is an indication that the boundary layer photochemical-production in summer is susceptible to affect the composition of the lower free troposphere for sufficiently lasting episodes.

4.4.6 Conclusions

The present study – an analysis of ozone data over 4 years (2001-2004) from 27 surface stations in France, Switzerland, Germany, Austria, Italy and Spain – has been the first opportunity to put original databases from two French networks, MERA and PAES, in a European perspective including more widely known sites for ozone measurements (*e.g.*, Jungfrauoch, Zugspitze) as well as airborne MOZAIC data and ozone soundings above Payerne (Switzerland). The considered set of stations covers a range of altitudes between 115 and 3580 m and therefore allows to improve our knowledge on the vertical distribution of ozone in the lower troposphere.

Decadal trends in mean tropospheric ozone level were first discussed. The most recent series of measurements (2001-2004) at the French station Pic-du-Midi (2877 m) does not show any evolution since the early 1990s, and therefore does not continue the rapid increase observed during the 1980s. The ozone measurements at Monte Cimone (northern Apennines, Italy) support this finding. For some stations in the Alps comparable to Pic du Midi (namely, Jungfrauoch, Sonnblick and Zugspitze) the trends found over running decades starting from 1991 to 1995, are positive but decreasing and less and less statistically significant.

The main focus of the study was on the vertical distribution of ozone mixing-ratio and variability in the lower troposphere. The 2001-2004 mean ozone profiles over Frankfurt and Payerne depart less than 2% from each other above 1200 m asl. Below the latter threshold altitude, the agreement is poorer (15%) due to surface effects. Those profiles are characterized by a sharp positive gradient in the first kilometre, a transition layer around 1000-1200 m, and a slower increase above (about 3 ppb/km). This points out that ozone mixing-ratio is a highly stratified field in the lower troposphere. Therefore for the interpretation of ozone surface data, the altitude of the considered station and the possible role of rapid vertical transport should be considered as key elements.

The mean ozone levels at the highest surface stations appear to follow rather closely the mean vertical profile given by MOZAIC or the balloon soundings. In particular, the stations above 2000 m asl provide mean ozone levels that depart less than 8% from the MOZAIC free-tropospheric reference. The departure between 1200 and 2000 m is less than 15%. Again the altitude 1200 m turns out to be a threshold. Below, specific surface effects become predominant and the disagreement can be as high as 40%. Consequently, surface stations devoted to the monitoring of background free-tropospheric ozone should be settled if possible above 2000 m asl.

Investigation of ozone variability as a function of altitude confirms that levels around 1000 m mark a rather clear transition between boundary-layer and free-tropospheric regimes for ozone, especially in summer when photochemistry accounts for about the third of the variability in the lowest kilometre, but only less than 20% above, where day-to-day changing weather conditions (and perhaps also transport of ozone at the synoptic scale)

cause most of ozone variability.

Nevertheless the photochemical production in the boundary layer remains detectable at high-altitude sites during sufficiently lasting pollution episodes at the regional scale – in general in summer. Such episodes influence ozone monthly means at all altitudes. Maxima may appear for summer months (June to September) in addition to the spring tropospheric maximum (April-May). As a result the ozone level remains more or less constant and high in spring and summer – what is known as the broad summer maximum. A complementary and newer result concerns variability, that is clearly higher (even in relative value) during summer than in spring. This confirms that spring and summer maxima have causes of different natures and at different scales. Downscaling in time, one above mentioned result was the strong dependence of ozone sub-daily variability on station altitude. This opens the question of the diurnal variation of ozone observed at various altitudes, that will be addressed in detail in a coming paper.

Acknowledgements

We thank the numerous measurement programs, institutions and people for careful work done in obtaining the data used in this study (see Table 4.1). We are particularly grateful to the following people for providing us the data : Spangl Wolfgang from the Federal Environmental Agency of Austria; Gerrit Nejedly and Lötscher Hanspeter, from the Swiss cantons Bern and Grison, respectively; Hans E. Scheel from the Institute for Meteorology and Climate Research (Germany, Forschungszentrum Karlsruhe); Sabine Braun from the Institute for Applied Plant biology (IAP); for NABEL : Rudolf Weber from the Swiss Federal Office for the Environment (FOEN), Christoph Hüglin from the EMPA and Markus STucki. We thank René Stübi (Meteoswiss) for his interesting hints to interpret the Payerne profiles. MERA and PAES are funded by the French agency for environnement and energy control ADEME and the National Institute for Universe Sciences (INSU).

4.5 Conclusion

Le principal objectif de cette étude sur l'ozone, en Europe de l'ouest, réalisée à partir de données de surface de 27 stations réparties entre 100 et 3500 m, de données aéroportées (MOZAIC) et ballon (au dessus de Payerne, en Suisse) portait sur la distribution verticale de l'ozone et sa variabilité. Les données aéroportées MOZAIC et ballon ont été comparées. L'écart entre ces deux types de données est très faible (inférieur à 2%) au delà de 1200 m, ce qui permet de conclure que les données ballon et MOZAIC peuvent être considérés comme des références de la mesure en troposphère libre au dessus de 1200 m. En dessous, l'accord plus faible (de l'ordre de 15%) est dû aux effets de surface. Ces deux profils sont caractérisés par un fort gradient dans les bas niveaux, une transition vers 1000-1200 m et un gradient plus faible au dessus, de l'ordre de 3 ppb/km. Le champ d'ozone est donc très stratifié, particulièrement dans les bas niveaux ; cela souligne l'importance de l'altitude et du transport vertical dans l'interprétation des données de surface d'ozone.

Les données de surface moyennées ont été comparées au profils ballon et MOZAIC. Les profils moyens sont très proches. L'écart entre données de surface et données ballon et MOZAIC (prises comme référence de la troposphère libre, c'est-à-dire au dessus de 1200 m) est inférieur à 8% au dessus de 2000 m et inférieur à 15% entre 1200 et 2000 m. En dessous, les effets de surface ont un rôle de plus en plus important et l'écart entre données de surface et données aéroportées peut atteindre 40%. Ainsi, les stations de surface dédiées au suivi à long-terme des concentrations de fond en ozone, dans la troposphère libre, doivent être idéalement placées au dessus de 2000 m d'altitude. Dans ce cadre là, il a été évalué, pour les stations de plus de 2000 m d'altitude que les tendances d'ozone ne montrent plus une progression telle que décrite par *Marenco et al.* [1994]. Les mesures réalisées au PDM ou au MTC ne présentent aucune tendance depuis les années 1990. Quant aux stations alpines situées au delà de 2800 m (ZSP, SON et JUN), les tendances calculées par décade sont toujours à la hausse (de l'ordre de 0.5 ppb/an) mais de moins en moins significatives au fil du temps.

Enfin, si les stations de surface au delà de 1000-1200 m (et particulièrement celles situées au dessus de 2000 m) d'altitude peuvent être considérées comme les plus représentatives de la troposphère libre, l'étude sur la variabilité de l'ozone en fonction de l'altitude a montré qu'elles étaient toutefois, sur des échelles plus courtes, associées à des processus sub-diurnes, soumises à l'influence de la couche limite. Il existe en effet une transition claire vers 1000 m entre régimes de couche limite et de troposphère libre. Particulièrement pour l'ozone, en période estivale, la photochimie compte pour 33% de la variabilité de l'ozone en dessous de 1000 m et pour moins de 20% au dessus. En régime de troposphère libre, les conditions météorologiques synoptiques, changeant au jour le jour, expliquent pour la plus grande part la variabilité de l'ozone en altitude. Comment les stations d'altitude sont-elles influencées par la couche limite ? La partie III qui concerne la campagne PIC 2005 tente de répondre à cette question.

Chapitre 5

Observations du monoxyde de carbone en France et en Europe de l'ouest - Tendances

Sommaire

5.1	Introduction	92
5.2	Article	94
5.2.1	Abstract	94
5.2.2	Introduction	95
5.2.3	Description of the observation networks and datasets	98
5.2.4	Spatial and temporal representativity of surface station	102
5.2.5	CO trends over Western Europe since the 1980s and link to source decrease	110
5.2.6	Conclusions	116
5.3	Conclusion	118

Ce chapitre porte exclusivement sur le projet d'article "Carbon monoxide observations from ground stations over France and long trends in the free troposphere, A. Chevalier, F. Gheusi, J.-L. Attié, R. Delmas, R. Zbinden, G. Athier and J.-M. Cousin", à soumettre sous peu à ACP. Des versions simplifiées de ce travail ont fait l'objet de deux présentations : un poster sur le sujet a été présenté à la conférence de l'IGAC (IGAC/CACGP/SOLAS/WMO Symposium : Atmospheric Chemistry at the interfaces), au Cap (Afrique du Sud), en 2006, une présentation a été réalisée dans le cadre de l'assemblée générale annuelle de l'EGU à Vienne (Autriche) en 2007. Les objectifs sont énoncés dans cette introduction et les résultats sont résumés en conclusion de ce chapitre.

5.1 Introduction

Connu comme l'un des principaux précurseurs de l'ozone, le monoxyde de carbone (CO) a été identifié par *IPCC* [2001] comme étant un gaz à effet de serre indirect. L'évolution du CO est aussi intrinsèquement liée à celui du méthane, puissant gaz à effet de serre, du fait d'un fort couplage entre le CO, le méthane (CH₄) via les radicaux hydroxyls (OH, les "détergeants" de l'atmosphère). Plus de précisions ont été données dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.4.

L'analyse de l'évolution du CO dans la basse troposphère est ainsi de très grande importance. De longues séries de mesure de surface en CO peuvent fournir des informations essentielles sur les changements, dans la basse troposphère, en concentration en CO (et par voie de conséquence en ozone ou méthane). Les émissions de CO n'est pas réglementé par les protocoles européens (Göteborg, Genève) visant l'amélioration de la qualité de l'air en Europe à l'horizon 2010. Cependant, ils concernent les composés organiques volatils (COV), qui ont les mêmes sources que le CO. La décroissance du CO troposphérique observée depuis la fin des années 1980 en Europe est-elle, au moins en partie, une conséquence des ces protocoles européens? L'objectif de cette étude est d'apporter une contribution à cette question, en analysant les tendances en CO en Europe de l'ouest, depuis les années 1980/1990. Les sources du CO étant essentiellement d'origine anthropique, ces tendances sont discutées en fonction du bilan entre sources et puits. Cette étude exploite les données de CO horaires et mensuelles issues des stations PAES, ainsi que celles de quatre stations (trois allemandes et une suisse) contribuant à la base de donnée du WDCGG (World Data Center for Greenhouse Gases).

L'originalité de l'approche adoptée réside en deux points :

- Tout d'abord, à l'instar de l'ozone, nous nous sommes interrogés sur la représentativité spatiale et temporelle des données de surface : les stations de surface sont-elles représentatives de la troposphère libre? Dans cet objectif, une comparaison a été réalisée entre données de surface, aéroportées MOZAIIC et satellitales MOPITT. A notre connaissance, cet article est le premier qui compare simultanément ces trois types de données. Les profils

verticaux MOZAIC, réalisés au dessus de Frankfort, permettent d'établir la stratification du champ CO sur les 4 premiers kilomètres de l'atmosphère, en troposphère libre (les données in-situ MOZAIC ne sont en effet pas affectées par des effets de surface). Compte tenu du fait que la distribution spatiale du CO est dépendante de la distribution et de la variabilité des sources, ainsi que du transport atmosphérique à différentes échelles, la distribution spatiale du CO est hétérogène, et les mesures satellitales MOPITT ont été utilisées pour déterminer cette variabilité spatiale.

- Les mesures au sol en CO n'ont été systématiques en Europe, à haute altitude, qu'à partir des années 1990 (1991 pour la Zugspitze, 1996 pour le Jungfraujoch). Des mesures du CO en altitude ne sont devenues systématiques en France qu'à partir de 2004, avec la naissance du service d'observation PAES. Cependant, une série de mesure du CO avait été obtenue entre 1981 et 1983 au Pic du Midi ; ces mesures n'ont pas encore été exploitées. Cet article est ainsi l'opportunité d'analyser les tendances du CO, depuis les années 1990 pour les stations européennes (non françaises) et depuis les années 1980 pour le Pic du Midi, parallèlement aux évolutions en émissions anthropiques de CO en France, fournies par le CITEPA.

5.2 Article

Carbon monoxide observations from ground stations over France and long trends in the free troposphere

A. Chevalier, F. Gheusi, J.-L. Attié, R. Delmas,
R. Zbinden, G. Athier and J.-M. Cousin

5.2.1 Abstract

This study analyses for the first time continuous CO measurements performed at 3 high-altitude stations in France. Data are provided by the new PAES (Pollution Atmosphérique à l'Echelle Synoptique) network since 2002 for the Puy de Dôme and 2004 for the Pic du Midi and the Donon. CO measurements of 5 another European stations have been analysed to put the PAES stations in an European perspective.

The January 2002 - April 2005 CO mean levels of surface stations capture the CO stratification revealed by climatological profiles by the airborne observation system MOZAIC (Measurement of OZone and water vapour by Airbus In-service Aircraft). The departure between the free tropospheric reference MOZAIC and surface data above 2000 m is less than 10% and this departure can be explained in term of spatial variability, as evidenced by MOPITT CO retrievals at 700 hPa. This suggests that, averaged at a seasonal time scale (4 months), surface data at stations above 2000 m are representative of background CO concentration.

This paper focuses then on trends since the 1980s-1990s. The comparison between old (1982-1983) and recent CO mixing ratio (2005) at the Pic du Midi leads to a 10 % decrease, consistent with continuous data series at Zugspitze (ZSP) from 1991 to 2004. This decrease was found to be mainly due to a negative trend of January-April mean levels. The decrease in CO sources over France and Europe appears to be responsible for such a trend. The stable values of June-September mean levels suggest that the oxidising capacity of the atmosphere via OH concentration is important enough to counterbalance most of CO inputs into the troposphere.

Our study shows a recent change in CO evolution since 2000 over Western Europe, with a slowed down decrease in CO concentration. A further study considering interactions between CO, CH₄ and OH would be necessary to draw a conclusion from this observations.

Key words : Carbon Monoxide, Trends, Europe, Surface stations, MOZAIC, MOPITT

5.2.2 Introduction

The trace gas carbon monoxide (CO) plays an important role in tropospheric chemistry through the chemical interaction with its main sink, the hydroxyl radicals (OH) [Thompson, 1992] (sometimes called the "detergent" of the troposphere because of its action on many atmospheric pollutants). Consequently, tropospheric CO disturbances impact on numerous other species such as ozone (O₃) and methane (CH₄). Coll *et al.* [2006] showed that CO is the third compound involved in local O₃ formation and may be responsible for 25% of total tropospheric O₃ production. As one of the most important O₃ precursors, CO was identified in IPCC (2001) as an important indirect greenhouse gas although it itself absorbs only little infrared radiation from the Earth.

Tropospheric CO disturbances also affect methane concentrations [Daniel *et al.* Solomon, 1998]. It has been noted that the tropospheric CH₄-CO-OH system is highly coupled [Prather, 1994]. The most difficult problem in atmospheric chemistry is to evaluate the effects of a single action (for example the emission of one gas at a given location), taking into account all the chemical processes and associated feedbacks. That is why the long-term trends of CH₄, CO and OH are often studied together thanks to global chemistry models [Zhang *et al.*, 2001; Kanakidou *et al.* Crutzen, 1999; Wang *et al.* Prinn, 1999].

The analysis of CO evolution in the lower troposphere is thus of primary interest.

The first CO observations were performed in the 1970s and revealed increasing CO mixing ratios at the north-hemispheric scale. CO measurements in ice cores have indicated that the CO concentration was about 50-90 ppb during the pre-industrial period. Current results of Assonov *et al.* [2007] showed that CO in the Southern hemisphere has increased by about 38 % during the last 100 years. Haan *et al.* Raymund [1998] found a positive trend of 0.35 ppb/yr between the 1920s and the 1950s from analyses of air bubbles trapped in Greenland ice cores. Observations at different places in the northern hemisphere revealed growing CO concentrations at a hemispheric scale between the early 1950s and early 1980s, with a rate of 1-2 ppb/yr [Zander *et al.*, 1989; Yurganov *et al.*, 1999]. From the 1980s, Khalil *et al.* Rasmussen [1994] showed a positive trend of about 1 ppb/yr up to 1988 and then a reversed trend from 1988 to 1992 of -2.6 ppb/yr. This decrease during the late 1980s and early 1990s was also noticed by Novelli *et al.* [1994] who found a decrease between 1991 and 1993 of 5.9 ppb/yr. Measurements from 1995 showed a continuous global decrease of CO mixing ratios but at a significantly reduced rate [Novelli *et al.*, 2003; Mészáros *et al.*, 2005]. At present time, concentrations could reach around 1-10 ppm in urban areas and about 150 ppb in clean areas far away from local sources of pollution in mid-latitudes of the northern hemisphere. Novelli *et al.* [2003], Mészáros *et al.* [2005] emphasize a long-term downward trend in tropospheric CO in the northern hemisphere during the 1990s, overlaid with shorter periods of increase induced by important biomass burning events.

Nowadays, more than half of the CO emissions has an anthropogenic origin, attributable to incomplete combustion of fossil hydrocarbons for transport, industrial processes (both

relatively constant along the year) and heating (with a peak during winter) or biomass burning. About 45% of CO sources has a photo-chemical origin : 400-1000 Tg CO/yr are produced during the oxidation of methane ; between 200-600 Tg CO/yr are released during natural and anthropogenic non-methane hydrocarbons (NMHC) oxidation, particularly during spring [*IPCC*, 2001].

Most of the significant CO sources and sinks have been identified but there are still large uncertainties in the CO budget. Fire emissions can perturb CO concentrations at regional and global scales, disturbing oxidation/reduction chemistry in the troposphere [*Edwards et al.*, 2004]. *Novelli et al.* [2003] showed that enhancements of tropospheric CO in 1997 and 1998 resulted from exceptionally widespread wildfires which provided a strong pulse of CO to the atmosphere. Modification in distribution of sources and sinks or increasing of OH concentrations in the atmosphere could both explain such a decrease in CO concentrations, but so far, the causes of declining CO concentrations are not well established. Several studies have also investigated the possible causes for the decrease of atmospheric CO at the beginning of the 1990s :

- *Bakwin et al.* [1994] and *Granier et al.* [1996] proposed a significant anthropogenic emission decrease at European scale and a particularly sharp decrease of CO emission from ground transport.
- *Gleason et al.* [1993] attributed it to the eruption of Mt. Pinatubo in June 1991 and the consecutive severe atmospheric perturbations : one of them is the decrease in the stratospheric ozone concentrations (less stratospheric ozone leads to tropospheric OH concentration increase and consequently tropospheric CO concentration decrease). No consensus currently however exists about the evolution of OH concentrations in the troposphere. *Dlugokencky et al.* [1998] suggest that global OH concentrations were essentially constant between 1984 and 1997 ; *Karlsdottir et Isaksen* [2000] argue for a global OH increase by 0.5% over the last two decades. The more recent study [*Prinn et al.*, 2005] showed that OH concentrations in 2003 were approximately the same as in 1979.
- *Zhang et al.* [2001] used a global two-dimensional chemistry model to investigate the links between CO, CH₄ and OH in the sudden decrease in CO in the beginning of the 1990s at the global scale. They evaluated that the depletion of stratospheric ozone accounts for 30% and the decrease of CO emissions for about 70% in the CO concentrations decrease in the beginning of the 1990s. Moreover, *Zhang et Wang* [1999] showed that the decrease of CO emissions could significantly counteract the growth of methane in the 1990s (see Fig. 5.1).

To summarize, long term surface CO records can deliver essential information on CO changes in the lower troposphere, and consequently on CH₄ or ozone concentration changes. The evolution of CO is not regulated by the European protocols of Göteborg or Geneva aiming to improve the air quality in Europe for the year 2010. However, these protocols concern Volatil Organic Carbons (VOCs). Thus, it indirectly affects the CO emissions as anthropogenic VOC and CO have common sources. Is the evolution of tropospheric CO

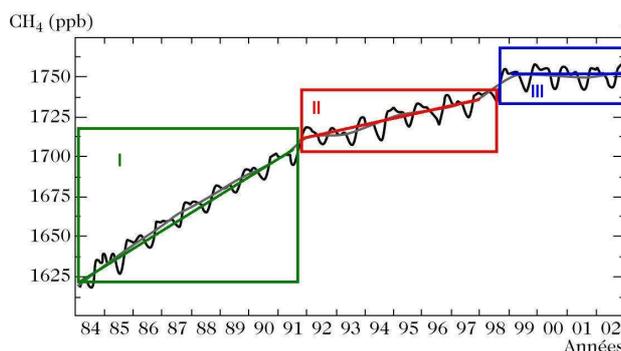


FIG. 5.1 – Evolution of CH_4 concentrations since the 1980s. Extracted from *Delmas et al.* [2005].

over Europe since the 1980s, at least partly, a consequence of European protocols? The present paper aims at contributing to answer this question by analyzing the CO long term trends over Western Europe and discussing these trends according to the budget between emissions, sources and sinks.

The originality of our approach lies on different aspects :

- First we investigate the question of the spatial and temporal representativity of surface station with respect to free tropospheric conditions. This paper is, to our knowledge, the first one where surface data are compared with both airborne and spaceborne measurements. The MOZAIC (Measurement of Ozone and water vapour by Airbus in-service airCraft, *Marenco et al.* [1998]) profiles above Frankfurt from 2002 allowed the investigation of the stratification of CO concentration under true free-tropospheric conditions (measurements unaffected by surface effects). Since the CO distribution in the troposphere is dependent on the variability and distribution of CO sources, and on the atmospheric transport at different scales, the spatial CO distribution is heterogeneous, and space-borne remote sensing is needed to capture it. Indeed, *DeMazière et al.* [2004] and *Novelli et al.* [1998] showed that it is very difficult to document the spatial distribution of CO with in-situ measurements, because this would imply to analyze a dense network of stations. The Measurement of Pollutants in the Troposphere (MOPITT) instrument on the Terra satellite provides CO concentration maps over Europe since 2000. The three datasets will be compared in terms of trends and seasonal variations.

- Tropospheric CO measurements have only become systematical at high-altitude sites over Europe from the 1990s (1991 for ZSP or 1996 for JUN). Such measurements were not systematical over France before 2004, when the network PAES was brought into service. However, a pioneer series of CO measurements was collected from 1981 to 1983 at Pic du Midi (2877 m asl, Pyrenees, a station of the PAES network). This series has not yet been exploited. The new observation network PAES provides CO measurements at 3 high-altitude sites over France since 2004. This paper provides an opportunity to analyze CO

trend in the context of decreasing emissions, on the basis of data from the new observation network PAES. The present study also includes four well studied stations of the World Data Center for Greenhouse Gases (WDCGG) network in Western Europe, for which continuous data since the early 1990s are available.

The networks and datasets are described in Section 5.2.3. The spatial and temporal representativity of the surface stations is analysed in Section 5.2.4 according to the MOZAIC and MOPITT data. In Section 5.2.5, trends are discussed in relation of varying sources and sinks.

5.2.3 Description of the observation networks and datasets

Surface data

The French network PAES (PAES : French acronym for atmospheric pollution at synoptic scale, see paes.aero.obs-mip.fr/paes.html) is devoted to the long-term observation of synoptic scale photo-oxidant pollution. It provides measurements of ozone and of some of its precursors such as nitrogen oxides (NO_x) and CO from stations away from any major source of pollution. In the same way, the WDCGG (see gaw.kishou.go.jp/wdcgg.html) was established in October 1990 to collect and distribute data on greenhouse and related gas concentrations (among them carbon dioxide (CO_2), methane (CH_4), ozone (O_3), carbon monoxide (CO) and Volatile Organic Carbon (VOC)).

The sites are displayed in Figure 5.2 and details are given in Table 5.1. The site elevations range from 755 to 3580 m and cover well the low troposphere.

Site	Abbrev.	Altitude (m)	Coordinate	Description	Oragnisation	Start	End
Donon	DON	755	48° 30N, 7° 08E	Vosges Mountains	PAES	Jun. 2004	May. 2006
Hohenpeissenberg	HOH	985	47° 48N, 11° 01E	Pre-Alps	WDCGG	Jan. 1995	Jul. 2005
Schauinsland	SCH	1205	43° 02N, 7° 55E	Black Forest	WDCGG	Aug. 2001	Jul. 2005
Puy de Dôme	PDD	1465	45° 46N, 2° 57E	Massif Central	PAES	Apr. 2004	Nov. 2005
Pic du Midi	PDM	2877	42° 55N, 0° 05E	Pyrenees	PAES	Jun. 2004	May. 2006
Zugspitze	ZSP	2960	47° 25N, 10° 59E	Alps	WDCGG/IMK-IFU*	Jan. 1991	Dec. 2004
Jungfraujoch	JUN	3580	46° 33N, 7° 59E	Alps	WDCGG	Apr. 1996	Dec. 2005

TAB. 5.1 – Characteristics of the measurement sites used in this study. * IMK-IFU : Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany.

PAES provides continuous CO measurements from three stations in France located in the main mountainous areas. The Pic du Midi (PDM, 2877 m), which is an isolated summit in the Pyrenees, is located 150 km to the east of the Atlantic coast and directly exposed to dominant oceanic westerlies. The Puy de Dôme (PDD, 1455 m) is also an isolated summit in the Massif Central. The Donon tower (DON, 755 m) in the Vosges emerges from a dense forest. CO measurements are available since June 2002 for PDD and since June 2004 for PDM and DON. Previous measurements made in 1982 and 1983 at PDM are also analyzed in this study.

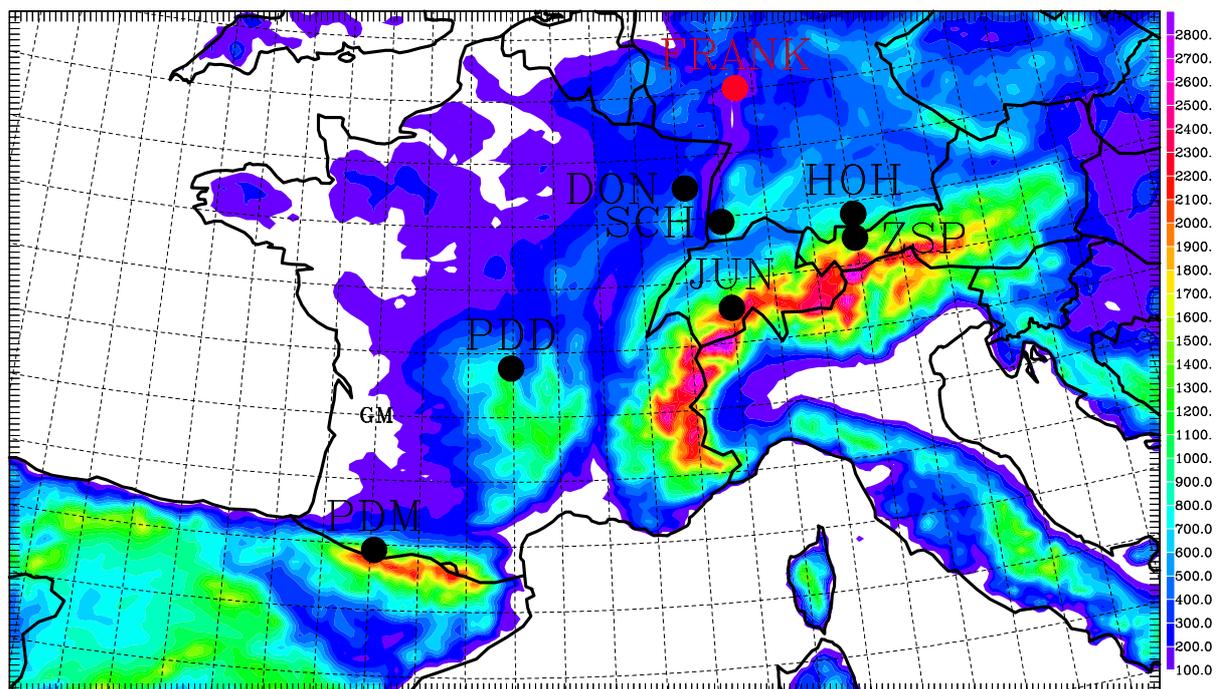


FIG. 5.2 – Locations of the monitoring sites used in this study. See correspondence between station names and station characteristics in Table 5.1. The colorscale represents terrain elevation (in m).

Recent CO data (2002-2006) from the 3 French stations were collected at a various sampling rate (5 or 15 minutes according to the stations) using an improved 48CTL Thermo Environment gas filter correlation CO analyser [*Nédélec et al.*, 2003], which allows low CO concentration measurements. This analyser allows achieved performances of the order of ± 5 ppb and $\pm 5\%$ of precision for a 30s response time (instead of 20 ppb (10 %) for the original CO analyser). A coherent and synchronized dataset has then been obtained by averaging data from stations on a hourly basis. A monthly averaged dataset derived from the latter is also used in this study.

Previous measurements during the 1980s at the PDM have been performed with gas chromatography with FID (Flame Ionization Detector), described by *Marenco et al.* [1989]. The precision of the chromatographical measurements above 10 ppb is about 0.5% (1 ppb) and the estimated accuracy is 1% (2 ppb).

Moreover, hourly and monthly data at Hohenpeissenberg (Alps, Germany, 985 m), Schauinsland (Jura, Germany, 1205 m), Zugspitze (Alps, Austria, 2960 m) and Jungfraujoch (Alps, Switzerland, 3580 m) provided by the WDCGG complement the study. The stations Hohenpeissenberg (HOH) is described by *Naja et al.* [2003]; more details about Jungfraujoch (JUN) is given by *Brönnimann et al.* [2000] and *Schuepbach et al.* [2001].

MOZAIC data

The MOZAIC program (www.aero.obs-mip.fr/mozaic/) was initiated in 1993 by European scientists, the aircraft manufacturer Airbus Industry and airlines carrier companies (Air France, Lufthansa, Sabena and Austrian Airlines) to collect experimental data. MOZAIC consists of automatic and regular measurements of ozone, carbon monoxide, nitrogen oxides and water vapour by five long range passenger airliners A340 flying all over the world. Measurements are performed with a sampling rate of 4 seconds, corresponding to a 50-100 m resolution in the vertical profiles sampled during the ascent/descent phases of the aircraft. MOZAIC data provide, in particular, detailed ozone and water vapour climatologies in the troposphere and lowermost stratosphere since 1994 as well as CO and NO_y since 2001. Details on the measurements performed by the MOZAIC program can be found in *Marenco et al.* [1998]; *Thouret et al.* [1998]; *Nédélec et al.* [2003]. CO measurements during MOZAIC ascent and descent vertical profiles over Frankfurt (113 m, 50.03°N, 8.57°E) for the period January 2002 - April 2005 were used. Data in May, June, September and December 2002 are missing. The MOZAIC dataset is complete in 2003 and 2004. Data are available until April 2005. The CO analyzers are similar to those of the PAES stations (see 5.2.3).

MOPITT data

The TERRA/MOPITT instrument [Drummond et Mand, 1996] has been monitoring global tropospheric CO from March 2000 until now. These data have been intensively validated [Emmons et al., 2004, 2006]. The pixel size is 22 km x 22 km and the vertical profiles are retrieved on 7 pressure levels (surface, 850, 700, 500, 350, 250 and 150 hPa). The maximum likelihood method used to retrieve the MOPITT CO, is a statistical combination of the measurements and a priori information [Rodgers, 2000]. The retrieval profiles are characterized by their averaging kernels which give information on the vertical resolution of the measurements. In particular, the Degree of Freedom for Signal (DFS), which is the trace of the averaging kernel matrix, indicates the number of independent pieces of information contained in the measurements. It depends, via the surface temperature, on the latitude and the alternating day/night. Furthermore, in this study, we only consider daytime MOPITT CO (Version 3) retrievals at 700 hPa with less than 40% a priori contamination to insure a consistent dataset of good quality.

Over Europe, the estimated retrieval error for the CO mixing ratio is about 20 ppb (20%) at 700 hPa [Pfister et al., 2004]. Validation of the MOPITT data have been performed by comparisons with in-situ measurements from aircraft [Emmons et al., 2004; Deeter et al., 2004]. The MOPITT data validation [Emmons et al., 2004, 2006] using aircraft in situ CO profiles indicates an average bias over all validation sites of 4.4 ± 12 ppb (5 ± 12 %) at 700 hPa.

In this study, we directly compare the MOPITT retrievals above the measurement sites, to in-situ data. To this goal, MOPITT data were retrieved at 700 hPa at the location of the three stations around 3000 m (JUN, ZSP and PDM). Two datasets have been produced, averaging the MOPITT data in a disc centred on the station and with a radius of 300 and 500 km (below 300 km, too few points are available from MOPITT to have statistically pertinent dataset). Note that a rigorous comparison would imply to apply the averaged kernels representative of the MOPITT CO to a "true" profile representative of the troposphere. Hence, an important caution has to be expressed here : the proposed comparison is indicative and in no case should be considered with the view to assess the quality of the MOPITT retrievals.

Another MOPITT dataset has been realized, centred on the 45 ° N, 4.5 ° E, with a radius of 1500 km in order to take into account all the stations and the Frankfurt airport, and provide a value expected to be representative of Western Europe.

5.2.4 Spatial and temporal representativity of surface station

Since CO sources are mainly anthropogenic and/or come from biomass burning, the mean CO concentration decreases with altitude in the first kilometres of the lower troposphere (*Fischer et al.* [2006]). Surface data have consequently to be compared to airborne and spaceborne data at the similar altitude.

A particular attention can be given to the three highest stations around 3000 m (PDM, ZSP and JUN). Due to their high altitude, they are expected to be the most representative of the background conditions and large scale transport. They are indeed supposed to be little influenced by nearby emissions sources and their altitude is close to the level 700 hPa. That is why surface time series of JUN, ZSP and PDM can be compared to MOPITT 700 hPa retrieval, unlike the other stations that are too low, so that the comparison does not make sense.

The figure 5.3 proposes a comparison over the January 2002 - April 2005 period of the mean CO levels as a function of altitude between :

- the set of surface stations vertically ranged in the first 4 km of the troposphere,
- a climatology of MOZAIC vertical profiles above Frankfurt,
- CO mean values provided by an average of less than 700 hPa MOPITT data over an area of 300 km around each of the three highest stations (PDM, ZSP and JUN).

Monthly averages from the three datasets are available for at least 80% of the considered period. Details on missing data are given in the next three paragraphs.

The mean CO levels and associated standard deviation from the PAES and WDCGG stations over the 41-month period were calculated from the hourly datasets (see section 5.2.3). However, PDM and DON have been excluded from Figure 5.3 because missing data exceed 50%. The data coverage for the other stations is better than 90%.

For this period, the available profiles above Frankfurt amount to 2652, which correspond either to ascent or descent from/to the Frankfurt airport. Too few profiles are available for 4 individual months out of the 41-month period, so that these months have not been considered. The MOZAIC flights are not uniformly distributed over the 12 months of a year. There are indeed about 25% more MOZAIC flights in summer than in winter. In addition the frequency of MOZAIC flights is globally increasing from 2002 to 2005. In order to obtain a profile representative of the annual mean CO profile over Frankfurt for this period, and to avoid overweighting the summer period, the available MOZAIC profiles were reduced to monthly mean profiles with corresponding standard deviation. The data were gridded on the vertical on a regular 50-meter mesh, in asl coordinate. Thus we obtained 37 monthly mean profiles over Frankfurt airport. The mean MOZAIC profile above Frankfurt was produced by averaging together the 37 monthly mean profiles. The variability interval, based on the calculation of the standard deviation, also results from averaging the 37

monthly standard deviations.

The MOPITT values around the three highest stations were obtained by averaging the 41 monthly mean and 41 monthly standard deviation over the January 2002 - April 2005 period following the same process as for MOZAIC. The satellite provides one measurement every 3 days only under clear sky conditions. Therefore, the mean monthly MOPITT values does not involve a constant number of pixels. The Table 5.2 provides the maximum (which occurs in summer period), the minimum (which occurs in winter period) and the mean pixel number to form the monthly means.

	Max	Min	Mean
PDM	2257	53	671
ZSP	1562	2	479
JUN	2003	2	498

TAB. 5.2 – Averaged pixel number to obtain the monthly mean MOPITT values in discs of 300 km around PDM, ZSP and JUN.

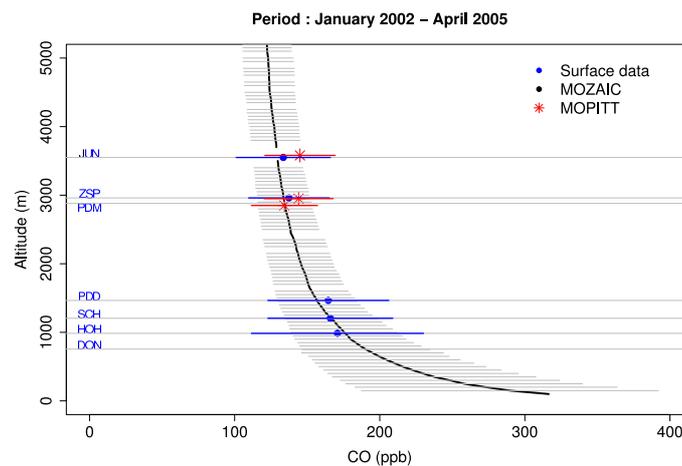


FIG. 5.3 – Comparison between MOZAIC profiles above Frankfurt (black and grey), surface stations data (blue) and 700 hPa MOPITT retrieval around JUN, ZSP and PDM (red). Bold line and dots : January 2002- April 2005 mean ozone level; bars : ± 1 standard deviation, see text for details on the calculation). Covered period : January 2002 - April 2005.

Figure 5.3, and especially the mean MOZAIC profile, shows that the CO mixing ratios rapidly decreases in the first few hundred metres down to 120 ppb above 2000 m. A rather good agreement exists between MOZAIC and surface data over the altitude range 700-3500 m. The mean relative departure between the MOZAIC and surface data is less than 8% all along the vertical. Since MOZAIC data are not influenced by surface and local

effects above 1200 m asl, the surface data can be considered as representative of free-tropospheric conditions. Note also the reasonable agreement of MOPITT data with the two other datasets. The MOPITT mean values remains unchanged when a larger radius around the stations (500 km instead of 300 km) is considered.

Note that a specific urban influence above Frankfurt might play a role in the very low levels. According to the comparison made between ozone surface data and MOZAIC profiles in *Chevalier et al.* [2007], the ozone profile is marked by a transition in ozone level and variability around 1200 m. Such a transition does not seem to exist for CO.

The CO monthly variations of the 7 European stations are displayed in Fig. 5.4 from mid 2003 until mid 2005 (note that 2004 is the only year covered simultaneously by all the stations during more than 7 months). The CO seasonal maximum occurs in March or April and the minimum between June and September. This CO seasonal cycle may be interpreted considering its varying sources and sinks [*Yurganov et al.*, 1999]. In summer, the maximum solar radiation causes increased OH concentration and in turn decreased CO concentration in the troposphere. In fall, CO mixing ratios begin to increase, due to weaker solar radiation. Transport or industrial processes are rather constant throughout the year but, in winter, these CO emissions are not compensated by the OH sink. Thus, reduced OH concentrations at mid- and high-latitudes due to less solar radiation allow an accumulation of CO in the troposphere in winter. Heating is a major additional anthropogenic CO source. In spring, CO mixing ratio begins to drop, due to increasing solar radiation. However, the role of biogenic non-methane hydrocarbons (NMHCs) emissions has also to be considered because the seasonal variations in NMHCs emissions are considerable throughout the year [*Guenther et al.*, 1995]. The NMHCs oxidation is an important source of CO at global scale which can contribute significantly to a CO production during late spring, probably important enough to partly counteract its destruction by increasing OH in the troposphere.

Seasonal variations at the different stations (not presented here) have been analyzed over a longer period, between 1991 and 2005 : minima and maxima occur on varying dates according to the year for a given station. CO minima occur from June to September (JJAS) whereas CO maxima occur from January to April (JFMA). The CO seasonal cycle (high values during late winter - early spring and low values in summer) is coherent with observations reported in the literature [*Khalil et Rasmussen*, 1984; *Marenco*, 1986; *Dianov-Klokov et Yurganov*, 1989; *Zander et al.*, 1989; *Novelli et al.*, 1992; *Pougatchev et Rinsland*, 1995; *Jaffe et al.*, 1998; *Narita et al.*, 1999]. The inter-annual variations are probably linked to varying synoptic conditions (temperature, solar exposure) according to the years at the different places.

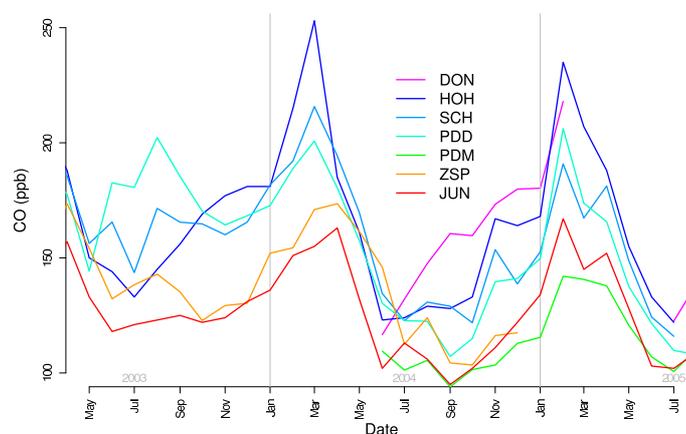


FIG. 5.4 – CO monthly averaged mixing ratios at the seven stations between June 2003 and July 2005.

Figure 5.5 represents CO on the vertical as in Figure 5.3, but for the JJAS (2003+2004) and JFMA (2004+2005) periods. Despite the distinction between the two extreme seasons for CO (JFMA and JJAS), a good agreement still exists between the three datasets as shown in The mean relative departure between the MOZAIC and surface data is now less than 6% at all vertical levels during the JFMA period. During the JJAS period, it is less than 10% for the stations above 2000 m but more than 10% for stations below. This clearly shows the influence of the boundary layer on the surface station measurements during the JJAS period. This result is consistent with the conclusions of *Chevalier et al.* [2007] regarding ozone in summer.

Figure 5.6 shows the spatial variations of CO concentrations at 700 hPa from MOPITT over Europe on average over the same JJAS (2003+2004) and JFMA (2004+2005) periods. Features of the spatial variability at the scale of few hundred kilometers are captured in those maps. The surface data well captures the positive CO gradient existing between PDM, JUN and ZSP both in JFMA and JJAS. MOPITT indicates relative differences of the order of 10% between the sites. Therefore, the spatial variability could explain most of the departure between station mean values and the MOZAIC reference, found in Figure 5.3 and 5.5.

The amplitude of the seasonal cycle (Fig. 5.7) also depends on altitude. The amplitude calculation is based on the difference between JFMA (2004+2005) and JJAS (2003+2004) means (DON and PDM have to be interpreted more caustiously because monthly data are available only in JJAS 2004 and JFMA 2005). The figure reveals a clear transition around 1000 m. Above, the seasonal amplitude is rather constant in relative value (of about 0.2). This is an indication that the CO background concentration is mostly modulated by chemical destruction efficiency (linked to OH availability), since the destruction rate is

proportional to the CO concentration. Below, the varying amplitude is about doubled. This might be attributed to seasonally varying emissions (e.g. heating in winter) but more likely also to enhanced vertical exchanges in the boundary layer in summer and hence enhanced venting of the surface emissions [Beekmann *et al.*, 1997; Colette *et al.*, 2005; Colette *et Ancellet*, 2005].

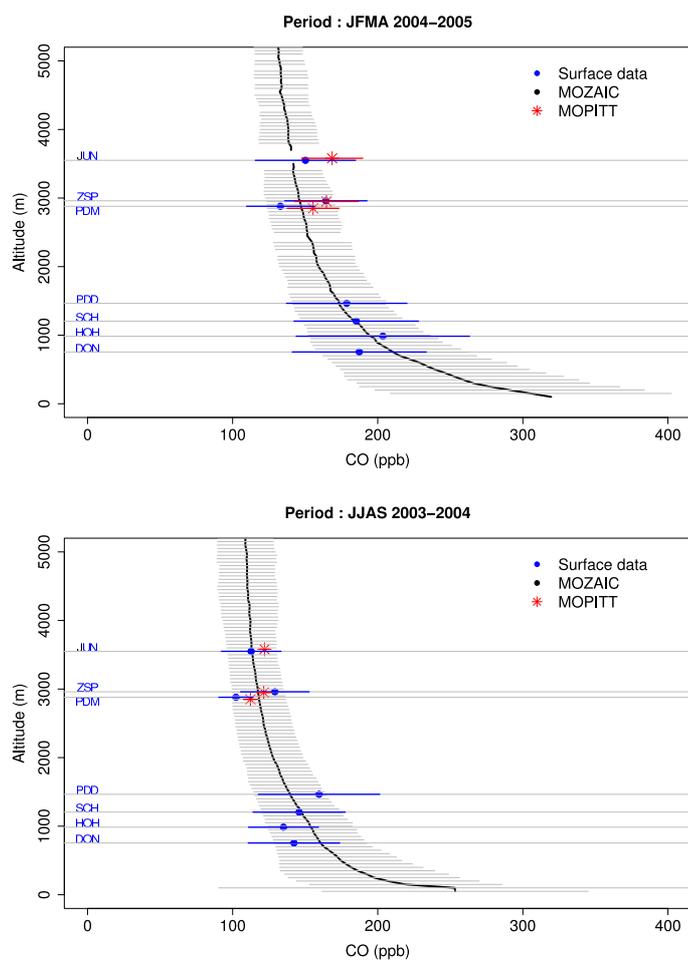


FIG. 5.5 – A Figure 5.3 but distinguishing seasons JFMA (2004+2005) and JJAS (2003+2004).

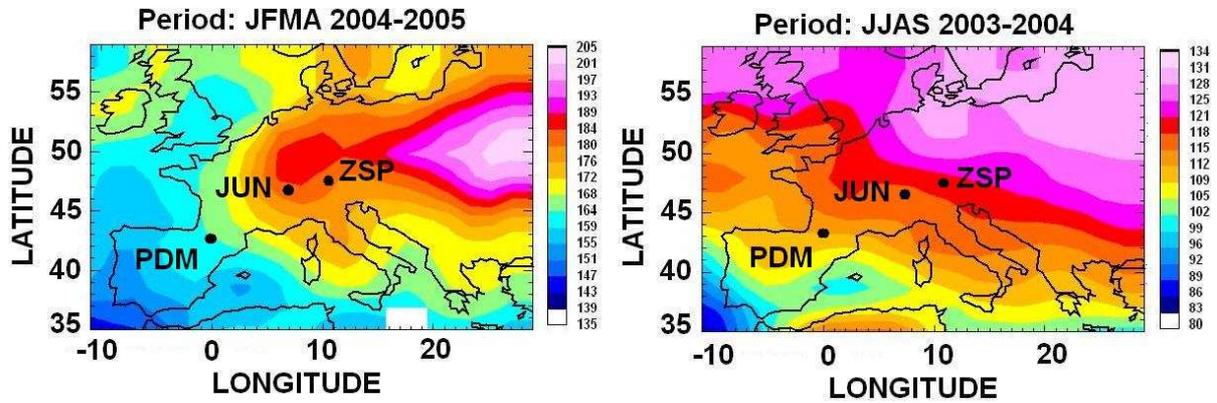


FIG. 5.6 – CO concentrations (ppb) seen by MOPITT at 700 hPa over Europe in JFMA (2004+2005) and JJAS (2003+2004). Note that, for clarity, the colorscales are different in the two panels.

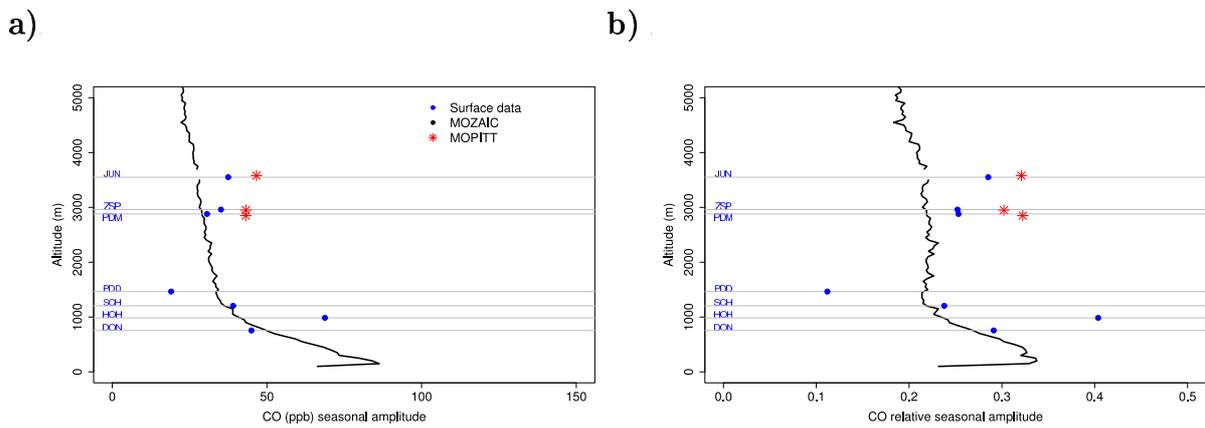


FIG. 5.7 – a) Seasonal amplitude and b) relative seasonal amplitude as seen by MOZAIC, MOPITT and surface data between JJAS 2003-2004 and JFMA 2004-2005 periods.

To conclude, the low departure between free-tropospheric measurements provided by MOZAIC and the surface data (below 10% when surface data are averaged over more than 8 months, for all stations above 2000 m and whatever the season) shows that averaged over a seasonal time-scale (about 4 months), local effects are sufficiently smoothed so that surface stations above 2000 m may be considered as representative of tropospheric conditions for CO measurements. It is also true for the lowest stations if the JFMA period only is considered.

The representativity of surface station has also been estimated at the monthly scale. Time series of monthly averaged surface data have been compared with those provided by MOZAIC and MOPITT (300 km around each stations) from December 2001 up to July 2005 (Fig. 5.8). The variations of the different time-series are quite similar, showing not only the seasonal cycle but also some features of the interannual variability. The relative difference between surface data and MOZAIC data is given in Figure 5.9. The departure is now higher than when considering seasonal means. During the JFMA period, the departure is in general below 30% for all the stations. During the JJAS period, it is also below 30% except for stations below 1200 m where the departure exceeds 40%. In summer, local effects (e.g., slope breezes, mixed boundary layer) can explain such a departure from the tropospheric reference.

To summarize, the comparison between surface, MOZAIC and MOPITT time series show that if, generally speaking, the seasonal cycles are correlated between the different CO observation instrument, on short period (one month or less), some local effects may affect concentrations at different places and measurements at surface station are poorly representative of background free-tropospheric conditions (quite large uncertainty of 30%). However, averaged on 4 months and more, departure between free-tropospheric reference MOZAIC and surface data are less than 8%, for all the station in the JFMA period and for the 3 highest during the JJAS period. Further, this departure can be attributed to the spatial variability that has been evidenced with the MOPITT seasonal maps. PDM in particular is quite far from Frankfurt and MOPITT shows a clear positive gradient in between. This explains why mean CO values there are systematically found lower than the MOZAIC reference in Frankfurt. The surface station would probably agree much better with a tropospheric reference (airborne or balloon measurements) taken in a radius of 300 km around the station. The next part will deal with trends at the three highest stations, established on annual and seasonal mean concentrations.

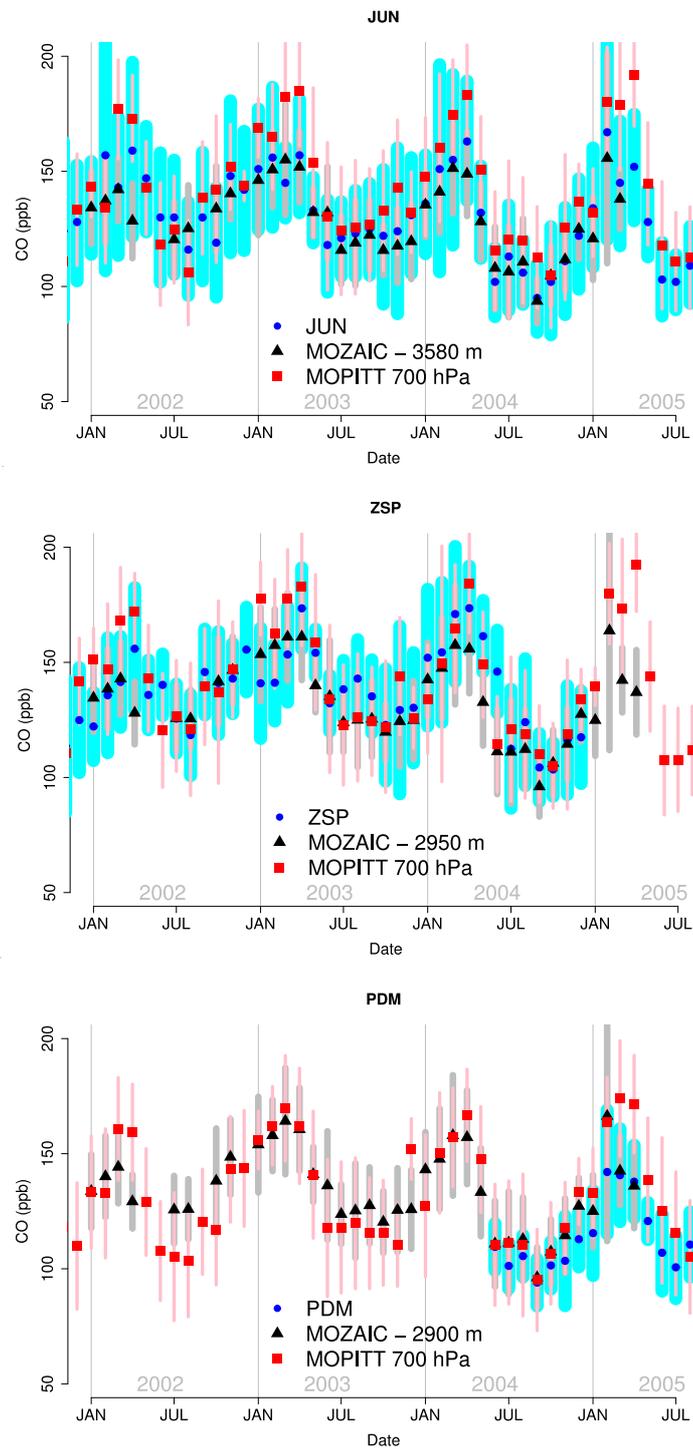


FIG. 5.8 – Comparison of monthly mean CO levels (symbols) and associated standard deviation (bars) between surface data, MOZAIC and MOPITT data at 700 hPa for the high stations near 3000 m (JUN, ZSP and PDM).

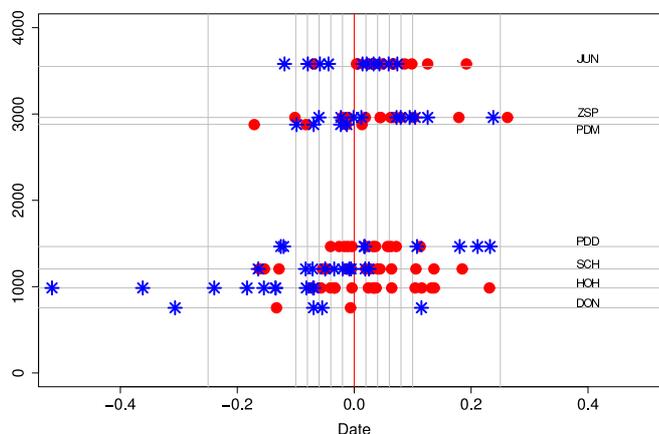


FIG. 5.9 – Relative monthly departure between MOZAIC and surface data (= (surface-MOZAIC)/surface) for the JFMA (red) and JJAS (blue) periods between January 2002 and April 2005. (One point per month).

5.2.5 CO trends over Western Europe since the 1980s and link to source decrease

Observations at ZSP and PDM

Negative long-term trends over ZSP have been evaluated to be -0.84 ± 0.95 ppb/yr over a 14-year period from 1991 (Fig. 5.10, ZSP). The uncertainty corresponds to a 90% confidence interval. The inter-annual variability was estimated as the square-rooted quadratic mean departure of the annual mean CO concentrations from the trend curve. The found value is 7.46 ppb. Hence, at a rate of -0.84 ppb/yr, 9 years are needed for CO trends to emerge from the inter-annual noise. In Section 5.2.4, we showed that the maximum seasonal concentrations could occur between January and April, and the minimum between June and September. Figure 5.10 (ZSP) also presents trends for these two seasons (JFMA and JJAS respectively). For the JFMA season at the ZSP station, a negative trend of -1.49 ± 1.50 ppb/yr was found whereas no trend is evident during the JJAS season due to a large uncertainty (-0.28 ± 1.36 ppb/yr).

Trends at ZSP have also been calculated on running decades starting in 1991, 1992, 1993, 1994 and 1995 (Tab. 5.3). If over the longest period (1991-2004), trends are significant and negative (as well as for the two decades 1991-2000 and 1992-2001), a closer look at the decadal trends and their evolution in time shows a decrease of both rate and statistical significance, and an increase of the inter-annual variability.

At PDM (Fig. 5.10 (PDM)), no continuous data series is available on the long term

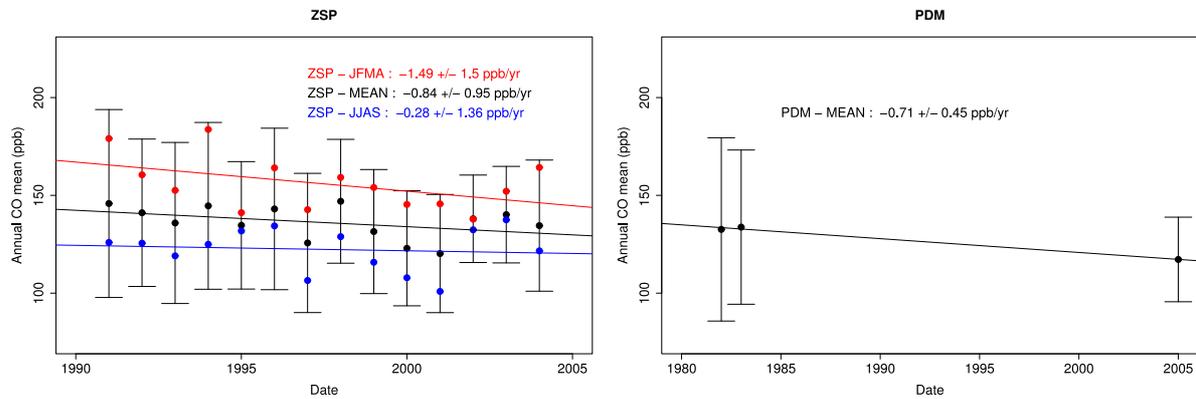


FIG. 5.10 – Long-term trends in high-altitude stations at Zugspitze (ZSP, Germany) from the 1990s and Pic du Midi (PDM, France) from the early 1980s. Averages on annual, JJAS and JFMA periods are respectively presented in black, blue and red.

ZSP	1991-2000	1992-2001	1993-2002	1994-2003	1995-2004	1991-2004
Trend	-1.61 ± 1.51	-1.97 ± 1.59	-1.35 ± 1.8	-0.94 ± 1.95	-0.29 ± 1.89	-0.84 ± 0.95
I.V	5.59	5.86	6.64	7.20	6.99	7.46
%	10.1	12.3	8.7	6.1	2.0	7.7

TAB. 5.3 – Trends and corresponding 90% confidence intervals (in ppb), inter-annual variability (I.V. in ppb) and decrease pourcentage (%) of annual CO means over the indicated decades at ZSP.

but a past short series nevertheless exists. CO levels in 1982 and 1983 can be compared to recent ones (2005). CO mixing ratios were 133.8 ppb in 1983 (132.6 ppb in 1982 but with missing data in August) and are nowadays of 117.2 ppb (2005). Over the 23-year period (that is much larger than the estimated 9 years at ZSP needed for a significant trend to emerge from the interannual noise), a decrease of 13 ppb is found (this value is also well above the interannual variability estimated at ZSP). This correspond to -0.71 ppb/yr or also -10% over the last two decades. No confidence interval can be reasonably discussed here due to the small number of data points used for the trend calculation. However, both the time interval and the amplitude of the CO decrease allow the definitive conclusion of a negative trend at PDM.

The analytical technics used were different in 1982-1983 and 2005. An inter-comparison between these two analytical methods at PDM was made. The figure 5.11 presents between July and December 2004 the comparison between ponctual and measurements (bottle sampling then gas chromatography in laboratory) performed weekly by the RAMCES organization (Réseau Atmosphérique de Mesure des Composés à Effet de Serre, see www.ips1.jussieu.fr/services/Observations/fr/RAMCES.htm), and the continuous measurements by infrared CO analyzer (PAES). PAES CO data were averaged within one hour around the RAMCES measurement time and corresponding standard deviation were calculated. The calculated relative error between RAMCES and PAES data is about 6.4%. The regression line slope is 1.0 ± 0.2 , which means that the comparison is satisfactory. The intercept is about 7.5 ± 15 , showing that PAES measurements are in average 7.5 ppb higher than RAMCES measurements. Even if the relative error between chromatographical and IR-analyzer measurements is applied, and the bias taken into account (*i.e.* PAES (2005) - 7.5 ppb \pm 15 ppb), the trends observed at the PDM station remains negative since the 1980s, between -0.4 and -1.7 ppb/yr. So, despite uncertainty on a quantitative estimation of the CO trend at PDM, it can be concluded without doubt that the mean CO level in 2005 is lower than in 1982-1983.

To summarize, a negative trend between the early 1980s and 2005 was found at PDM with an order of magnitude of -1 ppb/yr. A negative trend has also been found for the 1991-2004 period at ZSP at a rate of -0.84 ± 0.95 ppb/yr. No meaningful trend has been found out for the summer (June-September) period at ZSP. Trends during the January-April period are responsible for the global decrease of annual mean CO concentration. This result suggests that during the JJAS period, when the oxidizing capacity of the atmosphere is stronger, OH radicals are abundant enough to absorb any variations in CO input into the atmosphere. During the JFMA period, on the contrary, there are not enough OH in the atmosphere to balance enhanced emissions (heating in winter and non-methanic hydrocarbons in spring). The causes of the decrease in CO concentrations since the 1980s hence has to be searched in late winter - early spring. Furthermore, if a global decrease is observed on the 1980-2005 period, it seems that on the last decade, the decrease has slowed down. This is consistent with trends established from MOPITT data, averaged over an area centred at (45° N, 4.5° E), with a radius of 1500 km in order to cover all

the studied stations (Fig. 5.12). It appears that since 2000, the CO concentration trend is positive (although not statistically significant).

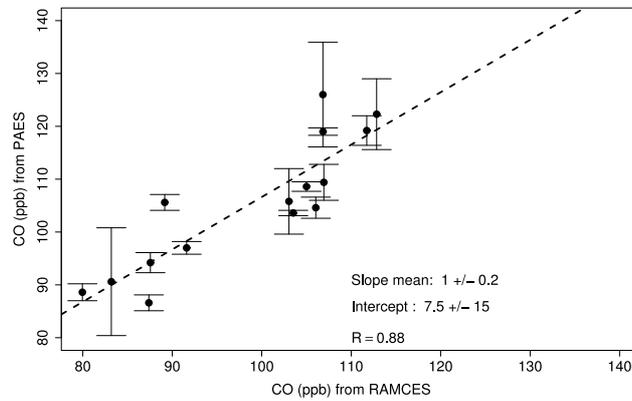


FIG. 5.11 – Comparison between the two analytical technics used at the PDM : infrared CO analyzer used actually for PAES and chromatography used by RAMCES. PAES data are averaged on one hour around the RAMCES measurement time.

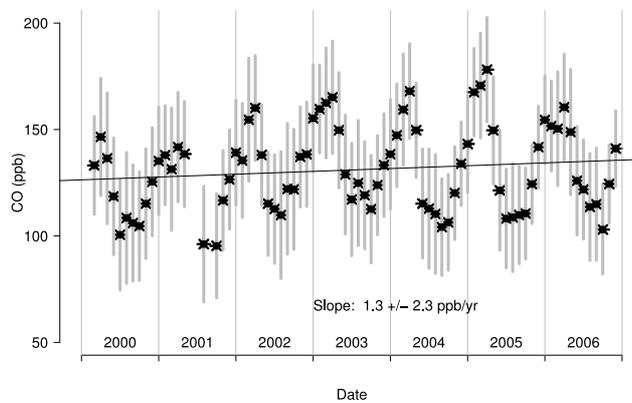


FIG. 5.12 – Trends between 2000 and 2007 from MOPITT retrievals at 700 hPa on average over a 1500 km-radius area over Western Europe.

Role of anthropogenic emissions on CO concentration evolution

Recent modelling studies [Zhang *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2001] seem to show that the decrease in CO emissions is mainly responsible for CO concentration decrease (70%) and could also explain CH₄ slope breaking in the 1990s (Fig. 5.1-II). The observed fast changes in atmospheric CO suggests a change in the balance between the sources and sinks, and a main role of anthropogenic emissions to explain decreasing CO concentrations in the lower troposphere.

Wotawa *et al.* [2001] showed that the summertime averaged CO concentrations north of 30° N were correlated with area burned by forest fires in North America and Russia : 14% of the CO variability in the extra-tropical Northern Hemisphere could be explained by boreal forest area burnt in North America, 53% by burnt area in Russia and 63% by the combination of both. However, fires are not as important during the JFMA period. Data of total number of fire pixels have been obtained from the European Space Agency website (dup.esrin.esa.int/ionia/wfa/index.asp) from 1997 to 2005. No correlation is evident (Fig. 5.13) between the yearly total number of fire pixels over Europe, North America and Asia, and CO concentrations from a subset of European surface stations (for which data are available between 1997 and 2005. Moreover, Mészáros *et al.* [2004] showed that the total incremental change in CO concentrations by the European sources is twice as important as the inward advection (transport from other continents).

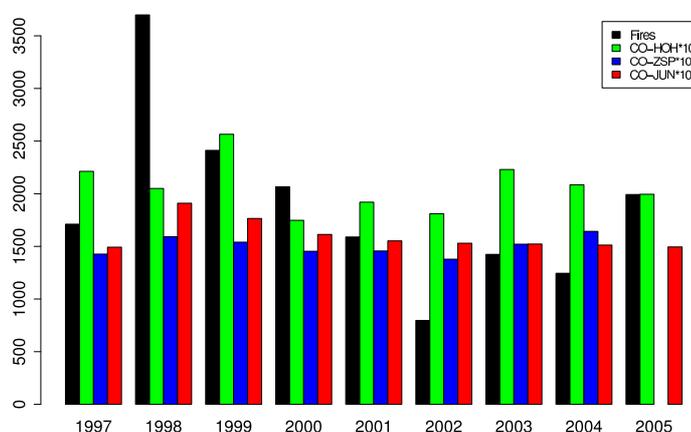


FIG. 5.13 – Total number of fires above Europe, Asia and North America during the JFMA period (black) in comparison with CO concentrations (x 10 in ppb) at HOH, ZSP and JUN.

At the French scale, Figure 5.14 represents CO anthropogenic sources in France since the 1960s provided by the CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, see www.citepa.org). The significant decrease of anthropogenic CO sources from 1973 (corresponding to the first oil crisis which induced French policies

to reduce energy consumption) to 2004 is attributable to improved combustion efficiency in transport (cyan) and in industrial processes (green). It can be estimated that CO emissions decreased by 62% and 44% in 2004 compared to the reference year 1980 and 1990 respectively.

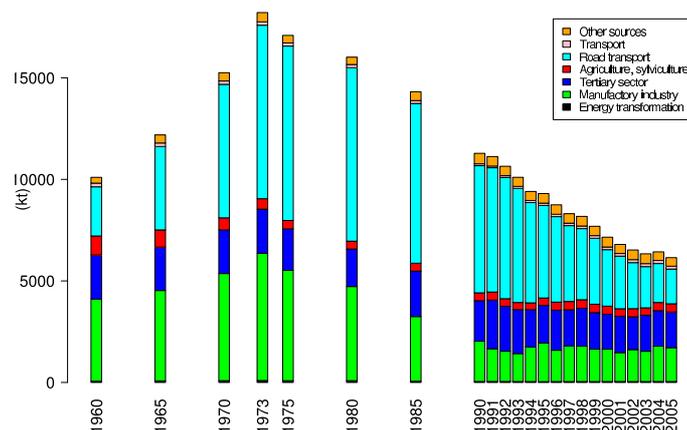


FIG. 5.14 – CO emissions in France since the 1960s, and the 1990s. Source : CITEPA/CORALIE/format SECTEN (update from the 23 of February 2006) available on www.citepa.org.

This decrease in CO emissions was also evidenced at the European scale. *Mészáros et al.* [2005] showed that the primary anthropogenic emissions from fossil fuel combustion and industrial processes in Europe decrease at a fairly constant annual rate of about 4%/yr between 1995 and 2000, while the secondary anthropogenic CO source strength was reduced at a rate of about 3%/yr. *Vestreng et al.* [2004]; *Derwent et al.* [2003] established that, in Europe, reduction of 45% for CO emissions for Europe have been done since the late 1980s. *Karlsdottir et al.* [2000] showed by means of a 3-D global chemistry tropospheric model that simulated CO concentrations in the boundary layer decreased by -1.94 ± 0.42 ppb/yr in Eastern Europe over the period 1980-1996, which is consistent with the decrease observed at PDM for the same period. They also show that changes in CO concentrations are related to a large extent by changes in surface emissions, above all in the Northern Hemisphere.

The slowing down negative trend in CO along running decades from 1991-2000 to 1995-2004 is correlated with CO source decrease in France, as shown in Tab. 5.4. Further, even if significant trends can not be established over a 5-year period, Figure 5.12 (MOPITT) as well as the annual mean CO levels at ZSP suggest a stabilization of CO since 2000. Figure 5.14 also shows a simultaneous stabilization of CO emissions (or at least a slower decrease, of only 10% between 2000 and 2004).

CO emissions	1991-2000	1992-2001	1993-2002	1994-2003	1995-2004	1991-2004
%	34.7	35.2	35.3	34.9	33.8	36.8

TAB. 5.4 – Relative decrease of CO emissions in France over running time intervals (data source : CITEPA).

To conclude, clear indications are provided here that the decrease of emissions during the 1990s in Europe impacted on the CO concentration. The 1991-2004 decrease in CO concentration can thus appear to be a consequence of the European policy of controlled anthropogenic emission and the global efforts made to reduce the CO emissions at the European scale.

The decrease in CO concentration (consecutive to decrease in CO emissions) might also explain, at least partly, the stabilization in CH₄ concentration that has stopped growing since the 2000s (period III in Fig. 5.1). Less CO in the atmosphere leaves more OH radicals available in the troposphere to oxidize CH₄. However, the decrease in CH₄ emissions (CITEPA/CORALIE/format SECTEN (update from the 23 of February 2006) available on www.citepa.org) can also contribute to this recent evolution.

5.2.6 Conclusions

The present study is a first analysis of continuous CO measurements at 3 French high-altitude stations of the PAES network. It complements a similar study concerning ozone [Chevalier *et al.*, 2007]. Those stations cover an altitude range between 755 m and 2877 m. Four other mountaineous stations located in Germany, Switzerland and Austria are also included in this study in order to put the PAES measurements in an European context. The period commonly covered by all station measurements goes from January 2002 until April 2005.

The surface observations have been compared to a climatology of CO vertical profiles provided over Frankfurt by MOZAIC aircrafts, and to MOPITT data over western Europe. This comparison provides an agreement better than 10% and shows that seasonal means of CO concentrations at high-altitude (around 2000 m) surface stations are representative of background tropospheric CO levels. Most of the difference can be explained in term of spatial variability. For that reason, seasonal spaceborne mapping of CO in the low troposphere is a great help to analyse CO surface data.

A good qualitative and quantitative agreement for the seasonal cycle was found between the 3 databases, with CO minimum values between June and September (JJAS) and CO maximum values between January and April (JFMA) according to the year and the station. Also features of the interannual variability are commonly captured by the three datasets.

In addition, previous measurements (1982-1983) have been compared to recent data (2005) at the PDM station, showing a 10% global decrease of mean CO concentrations in two decades. The trend observed at the PDM station is consistent with that calculated at ZSP station from a continuous data series from 1991 to 2004. A more detailed analysis shows that this trend on annual mean values is mainly due to the negative trend of mean values over the January-April period. On the contrary, no trend is found for summer mean values. This result suggests that during June-September period, the oxidizing capacity of the atmosphere via OH is important enough to counterbalance any major CO perturbations in the troposphere. For the January-April period, the decrease of sources in France and Europe appears to be the main reason explaining the CO concentration decrease in the lower troposphere. This decrease in CO is coherent with the slowed down increase of methane in the last decade, according to other studies [Zhang *et Wang*, 1999]. However, this link still needs to be demonstrated.

Finally, our study shows a recent change in the CO evolution since the 2000s over Western Europe. This evolution can be linked to a similar behavior of the CO emissions. However, it is still too early to characterize that new evolution and its cause. Longer CO records have to be analyzed again in the coming years. A more detailed study has also to consider the evolution of CH₄ concentration and sources, as well as OH, and also the possible interactions between CO, CH₄ and OH.

Acknowledgements

We thank the numerous measurement programs, institutions and people for careful work done in obtaining the data used in this study (see Table 5.1). We are particularly grateful to Hans E. Scheel from the Institute for Meteorology and Climate Research (Germany, Forschungszentrum Karlsruhe) for providing us the data of ZSP. PAES is funded by the French agency for environment and energy control ADEME and the National Institute for Universe Sciences (INSU).

5.3 Conclusion

Cette étude est la première analyse des données de CO issues des stations du réseau PAES (le Pic du Midi, le Puy de Dôme et le Donon). Ces données de surface ont été complétées avec quatre autres stations européennes (une suisse et trois allemandes), principalement situées dans les Alpes (dont les stations bien connues du Jungfraujoch, et de la Zugspitze), afin de placer les données PAES dans un contexte européen. Ces sept stations sont situées entre 755 et 3580 m. On note, par comparaison avec l'étude "ozone" présentée dans le chapitre 4, que le CO est beaucoup moins étudié que l'ozone, ce qui explique le nombre bien moins important de stations utilisées dans cette étude.

Les observations de surface ont été comparées aux profils MOZAIC établis au dessus de Frankfort, et aux données MOPITT à 700 hPa (les deux dernières pouvant être considérées comme représentatives de la troposphère libre). Le cycle saisonnier des trois jeux de données se corrèle bien à la fois qualitativement et quantitativement. Le minimum de CO se produit entre juin et septembre, tandis que le maximum a lieu entre janvier et avril, selon les années, et les stations. L'écart entre données de surface et données MOZAIC est inférieur à 8% sur toute la verticale sur la période janvier 2002 - avril 2005. Cet écart passe en dessous de 6% sur toute la verticale sur la période janvier-avril. Sur la période juin-septembre, l'écart est inférieur à 10% pour les stations au dessus de 2000 m et supérieur pour les stations en dessous de 2000 m. Une partie de cet écart entre données MOZAIC et de surface peut s'expliquer par la variabilité spatiale bien mise en évidence avec les cartes saisonnières MOPITT. Ainsi, quand les données sont moyennées sur un temps suffisamment long (de l'ordre de 4 mois environ), les stations de surface au dessus de 2000 m d'altitude s'avèrent bien représentatives du niveau de fond en CO.

Le principal objectif de cet article était d'établir les nouvelles tendances du CO en Europe de l'ouest. Des mesures anciennes réalisées au Pic du Midi ont été comparées aux données récentes et ont mis en évidence une diminution de 10% du CO en 23 ans. La tendance observée au Pic du Midi est cohérente avec celle obtenue à la Zugspitze, pour laquelle nous disposons d'une série continue de données entre 1991 et 2004. Une analyse plus détaillée des tendances a montré que l'évolution des moyennes annuelles est principalement à relier à une tendance négative pendant la période janvier-avril (aucune tendance sur le CO n'a pu en revanche être mise en évidence sur les moyennes des périodes juin-septembre). Ce résultat suggère qu'entre juin et septembre, la capacité oxydante de l'atmosphère est suffisamment importante pour contrebalancer la variabilité des sources en CO dans la troposphère. La tendance négative des concentrations en CO entre janvier et avril a été attribuée en grande partie à la décroissance des sources à l'échelle européenne.

Enfin, cette étude montre une évolution récente (depuis 2000) des concentrations en CO au dessus de l'Europe de l'ouest, avec une tendance négative de moins en moins significative, similaire aux comportements des sources de CO dont la diminution est de moins en moins rapide. Cependant, les futures séries de mesures de CO sont nécessaires pour caractériser plus sûrement ce changement. Aussi, une analyse supplémentaire serait nécessaire pour

5.3 Conclusion

considérer, dans son ensemble, l'évolution des concentrations et des sources en CH_4 et en OH , afin d'évaluer et quantifier les interactions possibles entre CO , CH_4 et OH .

Si les mesures en altitude, moyennées sur un temps suffisamment long, permettent d'avoir une bonne représentation de la troposphère libre, l'observation du cycle diurne de l'ozone et du monoxyde de carbone en altitude, particulièrement au Pic du Midi (Fig. 5.15), permet d'évaluer, du moins qualitativement, l'influence de la couche limite sur la mesure en altitude. La partie suivante présente ma contribution à l'analyse de la campagne PIC 2005.

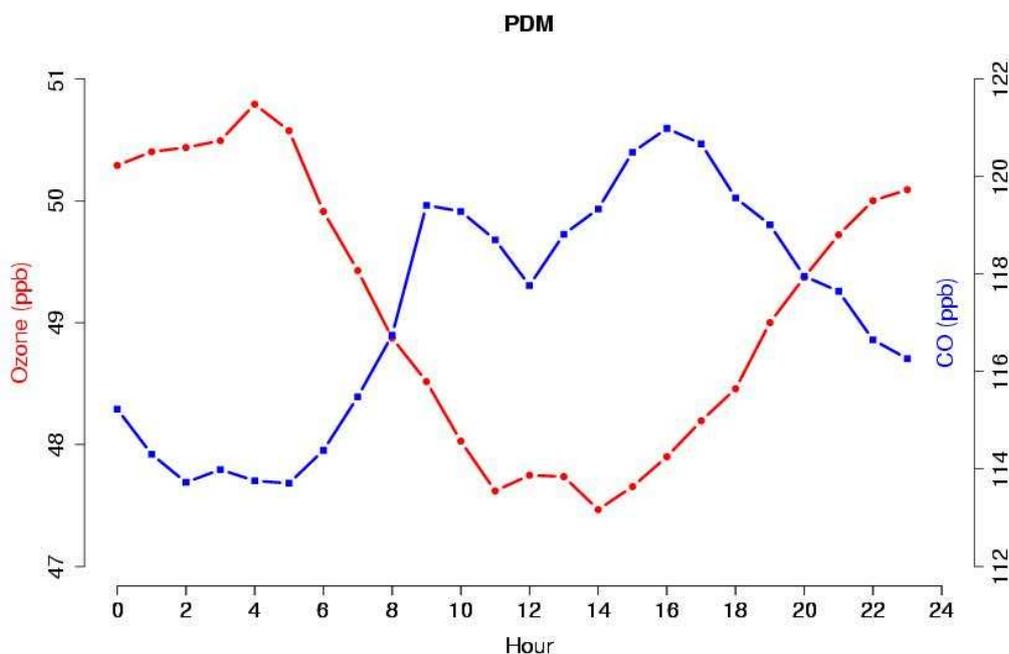


FIG. 5.15 – Cycles diurnes comparés de l'ozone et du monoxyde de carbone au Pic du Midi en 2005.

Troisième partie

PIC 2005

Chapitre 6

Observations et climatologie pendant PIC 2005

Sommaire

6.1 Paramètres chimiques	125
6.1.1 Variations diurnes moyennes d'ozone	125
6.1.2 Variations diurnes moyennes de CO, des particules et d'humidité spécifique	127
6.2 Paramètres météorologiques - Climatologie	128
6.2.1 Climatologie pyrénéenne	128
6.2.2 Climatologie de PIC 2005	128
6.3 Journées à caractères spécifiques	132
6.3.1 Journées typiques de brise	132
6.3.2 Foehn	132
6.3.3 Entrées maritimes	132
6.3.4 Pics de pollution à l'ozone au PDM les jours de brise	133
6.4 Conclusion	135

L'article présenté dans le chapitre 4 (Observation de l'ozone en France et en Europe de l'ouest par MERA et PAES) a montré la pertinence des stations d'altitude (situées au dessus de 1000 m d'une manière générale, mais particulièrement celles au dessus de 2000 m) pour le suivi à long terme des changements dans la composition en ozone de la troposphère au dessus de l'Europe et dans sa variabilité à l'échelle synoptique. Cependant, sur des échelles plus courtes associées à des processus sub-diurnes, les stations d'altitude sont aussi soumises à l'influence de la CL. Cela a été bien mis en évidence au chapitre 4 par l'étude de la variabilité de l'ozone.

De nombreuses études (e.g. *Zaveri et al.* [1995] et références internes) ont mis en évidence le comportement particulier du cycle diurne de l'ozone en altitude par rapport à celui de plaine (ce dernier, qualifié de cycle photochimique classique, présente un maximum en journée, ce qui correspond à la période de plus grande activité photochimique et au mélange vertical le plus important, et un minimum la nuit, quand l'ozone ne peut plus être produit par la photochimie et qu'il est consommé par les dépôts ou détruit par réactions chimiques avec certains précurseurs (NO_x)). Elles suggèrent que ce comportement est principalement lié aux systèmes locaux de vents induits par l'orographie. Les fortes concentrations nocturnes d'ozone seraient engendrées par le transport subsident de masses d'air riche en ozone de la TL vers les sommets par les vents catabatiques. La figure 6.1 (haute) présente le cycle diurne moyen et son amplitude moyenne pour les 27 stations considérées dans l'étude "ozone" du chapitre 4, pour la période 2001-2004. La couleur des points sur les graphiques de l'amplitude du cycle diurne en fonction de l'altitude (Fig. 6.1 haute à droite) indique si en journée (10-18 h) est observé un minimum ou un maximum d'ozone.

En moyenne sur les 4 ans étudiés, le cycle diurne photochimique classique (maximum d'ozone en milieu de journée et minimum la nuit, représenté en rouge sur les figures 6.1 de droite) de l'ozone apparaît clairement pour les stations les plus basses. Un cycle diurne inversé (points en bleu, indiquant la présence d'un minimum diurne entre 10 et 18 h) apparaît pour cinq des stations les plus hautes, situées autour et au-dessus de 2000 m : SON, ZSP, PDM, MDC, WEN¹. JUN ne présente pas de cycle diurne en moyenne (néanmoins, un cycle diurne inversé y est clairement observé certains jours). En dessous de 2000 m, seule Iraty (IRA), dans les Pyrénées, présente un cycle diurne inversé en moyenne sur 4 ans.

L'amplitude du cycle diurne diminue fortement avec l'altitude sur les 1000 premiers mètres, et varie entre 5 et 15 ppb. Au delà de 1000 m d'altitude, l'amplitude diurne est inférieure à 5 ppb (excepté pour Davos). Au JUN, l'amplitude diurne moyenne est quasi nulle (inférieure à 1 ppb).

Une étude analogue a été réalisée pour les saisons estivales et hivernales. L'été (Fig. 6.1 au milieu), l'importance de la photochimie dans les basses couches est très visible avec une amplitude diurne très importante, qui varie de 10 à 30 ppb en dessous de 1000 m d'altitude. L'amplitude est plus faible, inférieure à 10 ppb, entre 1000 et 2000 m (excepté

¹Voir la correspondance entre les abréviations et le nom des stations du tableau 4.1

à Davos) et à 5 ppb au dessus de 2000 m. Les stations caractérisées par un cycle diurne inversé sont les mêmes que précédemment, à l'exception de IRA et WEN (stations sous 2000 m d'altitude) dont le cycle est classique en été, et du JUN, dont le cycle diurne n'est inversé qu'en été (minimum diurne, de 2-3 ppb d'amplitude).

En hiver (Fig. 6.1 en bas), les processus photochimiques sont beaucoup moins importants et justifient des amplitudes diurnes qui n'excèdent pas 10 ppb même pour les stations de CL les plus basses. Au dessus ou autour de 3000 m, pour les quatre stations les plus hautes (PDM, ZSP, SON et JUN), l'amplitude diurne, inférieure à 1 ppb, est très faible; nous ne pouvons pas considérer que ces stations présentent de cycle diurne. A cette altitude et à cette saison, les stations sont découplées de la couche limite. De 800 à 2500 m, le cycle diurne est classique ou inversé selon les stations; en dessous de 800 m, il est classique.

Quelle est l'influence de la couche limite sur le mesure en altitude en particulièrement au Pic du Midi? Peut-elle expliquer le cycle diurne inversé de l'ozone en altitude? L'exploitation des données issues de la campagne PIC 2005 tente de répondre à ces questions. Ce chapitre fait état de la climatologie des paramètres chimiques et météorologiques pendant PIC 2005 (13 juin - 7 juillet) autour du Pic du Midi.

Toutes les heures mentionnées dans ce chapitre et plus généralement dans la partie PIC 2005 sont données en temps universel (TU).

6.1 Paramètres chimiques

6.1.1 Variations diurnes moyennes d'ozone

Une première analyse globale de la campagne a été faite à partir des mesures continues des stations au sol. La Fig. 6.2 montre l'évolution diurne de l'ozone en moyenne sur la durée de PIC 2005 (13 juin-7 juillet), avec des cycles diurnes bien marqués, "photochimiques classiques" en plaine et en vallée (CRA et CHI) et inversés au PDM.

L'ozone à basse altitude (CRA et CHI) présente un cycle classique de production photochimique diurne - destruction nocturne, les maxima d'ozone étant observés dans la journée, entre 13 et 17 h au CRA (autour de 50 ppb) et entre 11 et 16 h au CHI (autour de 35 ppb) et les minima la nuit, vers 5 h au CRA (autour de 35 ppb) et entre minuit et 6 h au CHI (10-15 ppb).

Les concentrations d'ozone sont particulièrement faibles au CHI, en moyenne 20 ppb plus basses qu'au CRA. Ces concentrations sont très fréquemment sous les 10 ppb la nuit et ne peuvent pas être expliquées par la différence d'altitude entre le CRA et le CHI et par le gradient naturel d'ozone avec l'altitude. Elles se justifient par du dépôt sec accru favorisé par l'environnement forestier autour de l'instrumentation. Ainsi, même au maximum de production photochimique diurne, les concentrations d'ozone au CHI n'atteignent pas (ou

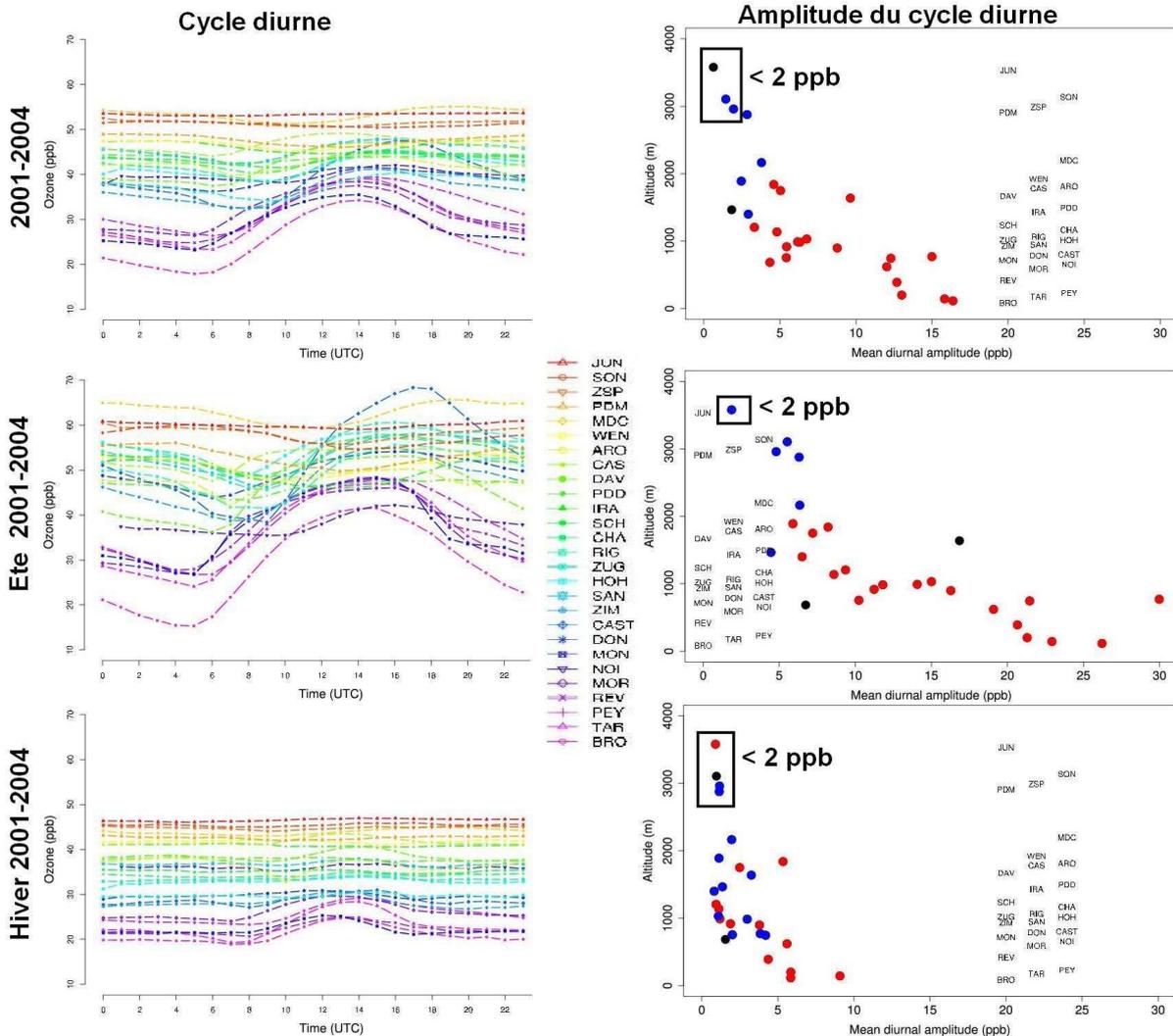


FIG. 6.1 – A gauche : cycle diurne de l’ozone et amplitude associée, en moyenne sur 2001-2004, sur la période entière (haut), et en distinguant les mois d’été (milieu) et les mois d’hiver (bas). A droite : amplitude du cycle diurne, selon le code couleur suivant : les stations pour lesquelles le maximum/minimum diurne d’ozone est observé entre 10 et 18 h sont en rouge/bleu ; les autres stations sont représentées en noir.

très rarement) les niveaux de fond d’ozone au PDM et n’excèdent rarement les 60 ppb pendant la campagne. Aucun minimum isolé n’est observé au CHI, les concentrations sont plutôt constantes la nuit et augmentent en journée pour atteindre un maximum vers 12-14 h.

Les concentrations au CRA présentent le cycle classique des stations de plaine avec des minima en fin de nuit et des maxima en journée (16 h), avec des concentrations comprises entre 15 et 75 ppb. Les niveaux moyens d’ozone du CRA sur le mois de campagne sont égaux à ceux du PDM le jour.

En revanche, au PDM, les valeurs les plus faibles d’ozone sont obtenues en journée (environ 50 ppb vers 15 h) et le maximum d’ozone se produit la nuit, autour de 58 ppb.

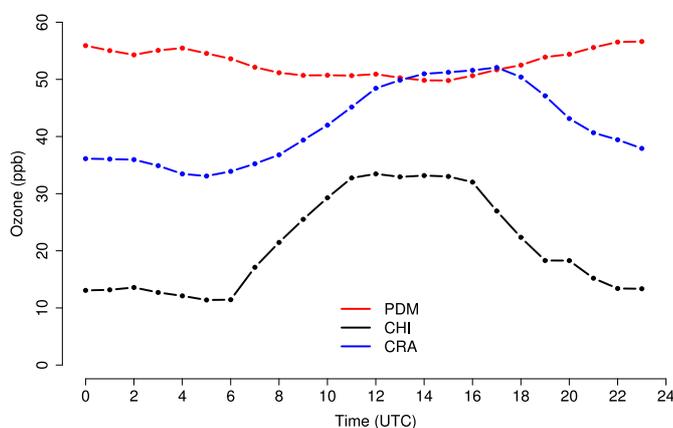


FIG. 6.2 – Cycle diurne moyen sur la campagne PIC 2005 de l’ozone (ppb) aux trois stations : le Pic du Midi (PDM), le Chiroulet (CHI) et le Centre de Recherches Atmosphériques de Lannemezan (CRA).

6.1.2 Variations diurnes moyennes de CO, des particules et d’humidité spécifique

Les cycles diurnes du monoxyde de carbone (CO), du nombre de particules et de l’humidité spécifique moyens pendant PIC 2005 sont représentés sur la figure 6.3. La mesure du CO au CRA a été délibérément supprimée de cette analyse, des travaux ayant fortement perturbé la mesure certains jours (rendant la moyenne inexploitable). En ce qui concerne le PDM, les concentrations moyennes de CO varient peu au cours de la journée, autour des 100 ppb avec cependant un maximum entre 8 et 14 h et un minimum la nuit (amplitude d’environ 10-15 ppb). Le cycle du CHI est très marqué avec de fortes concentrations vers 16 h autour des 140 ppb et des concentrations minimales vers 4 h autour de 100 ppb. En

revanche, l'examen des données jour par jour montre que ce cycle n'est pas présent quotidiennement. Le CO étant quasiment intégralement d'origine anthropique et émis dans la CL, le faible cycle diurne du CO observé au PDM montre l'influence de la CL sur la mesure du CO en altitude. Cela est aussi mis en évidence avec le cycle diurne du nombre de particules et de l'humidité spécifique observés en moyenne au PDM, qui augmentent à partir de 10 h et atteignent un maximum vers 16 h. Ces trois paramètres sont de bons traceurs de CL et montrent l'influence de la CL sur la mesure en altitude.

L'influence de la couche limite apparaît clairement sur les cycles chimiques moyens. des pistes d'analyse sont fournies par les cycles météorologiques moyens.

6.2 Paramètres météorologiques - Climatologie

6.2.1 Climatologie pyrénéenne

Plusieurs laboratoires de la Région Aquitaine associés au Laboratoire d'Aérodynamique et aux laboratoires d'universités espagnoles de Navarre, d'Aragon et du Pays Basque ont mené des expériences entre 2002 et 2004 sur la pollution atmosphérique dans certaines vallées pyrénéennes, et en particulier la vallée d'Aspe. L'instrumentation mise en place en basse et haute vallées lors de ces études a permis d'établir une climatologie des situations météorologiques prévalant en période estivale : la vallée est soumise aux régimes de brise (brise de montagne montante le jour et descendante la nuit) entre 50 et 60 % des journées étudiées. Ces brises s'établissent préférentiellement lorsque le flux synoptique est inférieur à 10 m.s^{-1} et à composante d'ouest (NO, SO et O) [?]. Au delà de 10 m.s^{-1} , le régime de brise a du mal à se mettre en place. Lors de cas de brise, la vallée est bien ventilée en journée mais le vent permet aussi aux polluants de plaine de remonter la vallée emportés par l'air ascendant.

6.2.2 Climatologie de PIC 2005

L'analyse du vent moyen est représentée sur la figure 6.4. L'évolution du vent signe clairement un régime dominant de circulation thermique.

Des bascules de vent se produisent vers 8-9 h et vers 19 h au CHI et au CRA, ce qui est la signature typique du phénomène de brise. Le vent se dirige vers la montagne en journée et en descend la nuit (Fig. 6.5). Ainsi, le CHI est marqué par du vent de NE dans la journée et de SO la nuit (ces deux directions correspondent à l'axe de la vallée). Dans les deux cas, la vitesse du vent est assez faible (inférieurs à 2 m.s^{-1}). Le vent au CRA est de NO en journée, et de SO la nuit, avec une vitesse relativement constante dans la journée (de l'ordre de 3 m.s^{-1}) sauf au moment des inversions pendant lesquelles le vent faiblit.

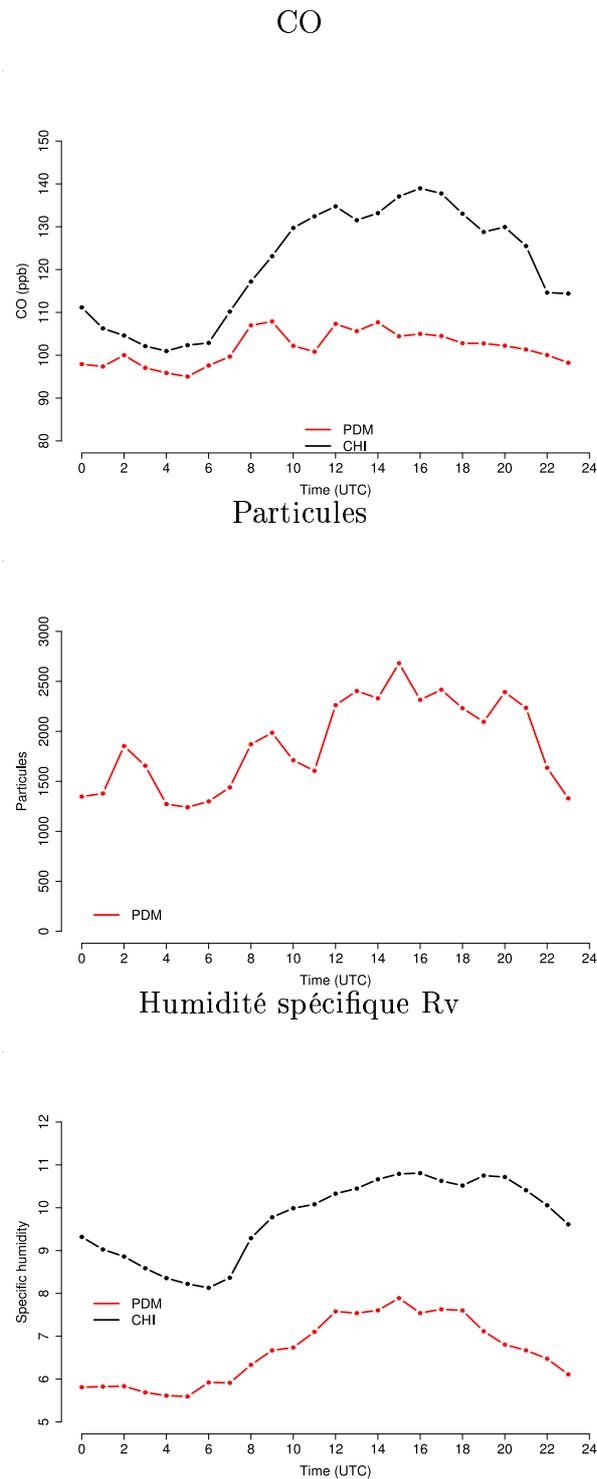


FIG. 6.3 – Cycle diurne moyen sur la campagne PIC 2005 du CO (ppb), du nombre de particules et de l’humidité spécifique aux trois stations

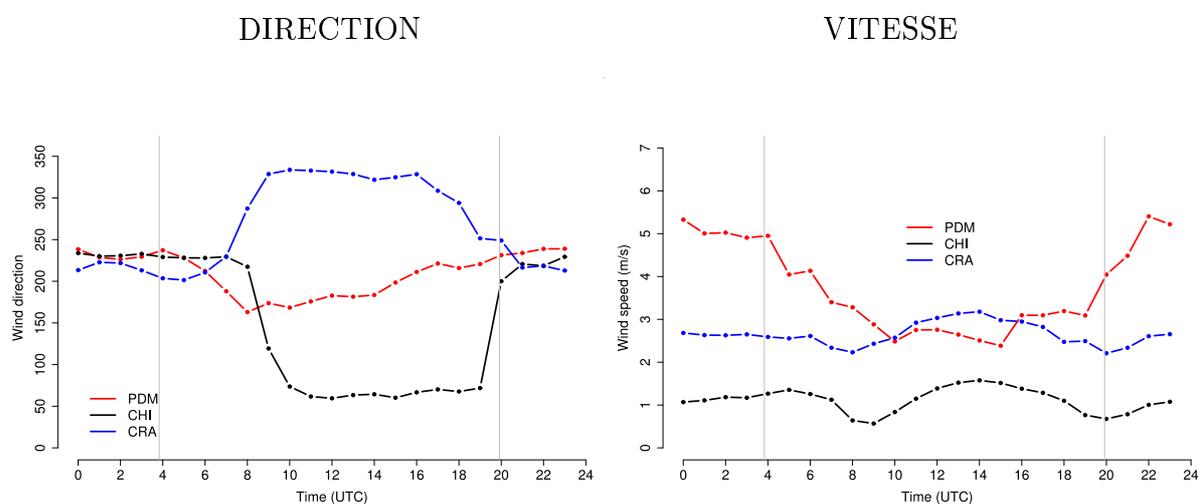


FIG. 6.4 – Vent moyen (direction et vitesse) sur la période PIC 2005 aux trois stations. Les lignes verticales représentent les heures de lever et de coucher du soleil.

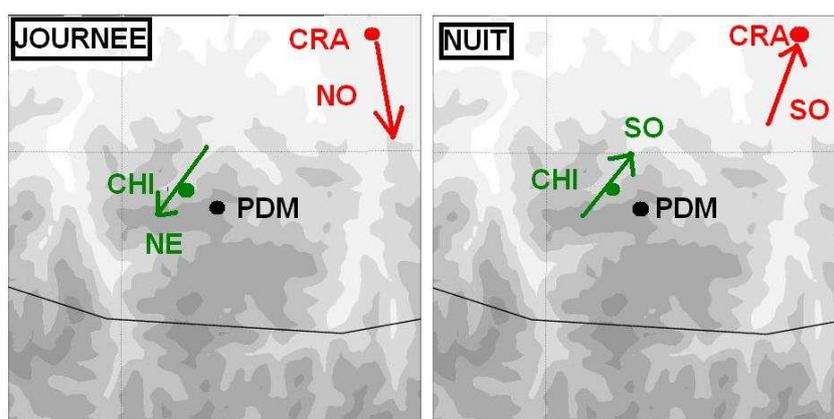


FIG. 6.5 – Signature du phénomène de brise en vallée (CHI) et en plaine (CRA).

Le phénomène de brise est aussi visible au PDM mais sa signature est plus subtile : les brises se caractérisent alors par un affaiblissement du vent lié à la convergence des vents vers le sommet (cette hypothèse est renforcée par les résultats de la modélisation numérique présentés ci-après). Le vent au PDM est de SO (5 m.s^{-1}) et variable faible la journée ($2\text{-}3 \text{ m.s}^{-1}$). La baisse du vent s'amorce au PDM vers 4 h, heure qui coïncide à cette période de l'année avec l'heure du lever du soleil.

Tous ces résultats convergent vers l'idée que le régime de brises thermiques est dominant à cette saison. A partir des analyses du modèle GFS (Global Forecast System), des observations météorologiques aux trois stations, du journal de campagne et des archives de la webcam Jean Rösch du Pic du Midi (1jr.bagn.obs-mip.fr/webcam/webcam.php), une analyse systématique des régimes météorologiques durant la campagne a donné la répartition illustrée sur la figure 6.6. La campagne a été caractérisée par plus de 50 % de journées de brise.

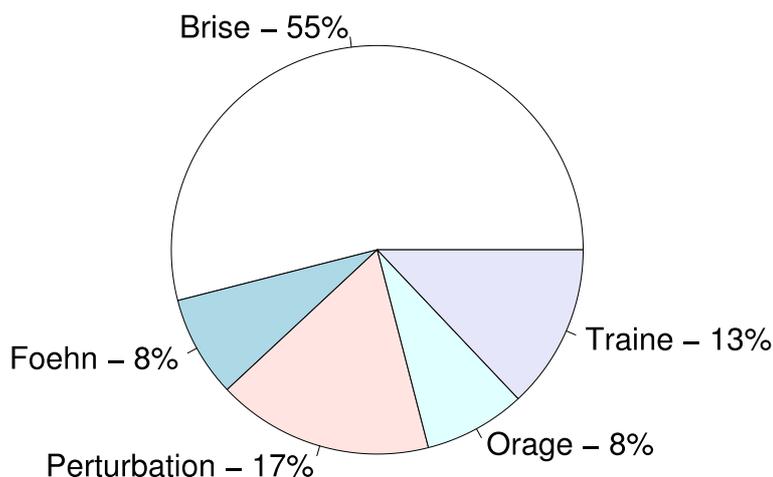


FIG. 6.6 – Répartition des différents régimes de vent pendant PIC 2005.

Dans l'ensemble, l'expérience a été très riche dans la mesure où en moins d'un mois, des mesures ont pu être acquises sur différents types de situations météorologiques : temps anticyclonique avec brises, foehn, entrée maritimes... Le paragraphe suivant détaille quelques journées à caractères spécifiques. L'une d'entre elles fera l'objet d'une étude approfondie au chapitre 8.

6.3 Journées à caractères spécifiques

6.3.1 Journées typiques de brise

Comme décrit précédemment, la signature des brises se voit sur la direction du vent en plaine et en vallée (CRA et CHI), orientée vers la montagne le jour et vers la plaine la nuit, et sur la vitesse du vent au PDM, affaibli en journée. Pendant la campagne, les 2 et 3 juillet sont, en ce sens, des journées de brise typiques (Fig. 6.7). Les bascules de vent sont nettes au CHI et au CRA pour les 2 jours. Le PDM est bien caractérisé par des vents soutenus la nuit et très affaiblis avec des directions variables en journée. Le PDM est marqué par un cycle diurne inversé de l'ozone assez franc.

6.3.2 Foehn

Deux jours intenses de foehn ont été observés pendant PIC 2005 les 27 et 28 juin (Fig. 6.8). Ces deux jours ont été marqués au PDM par des niveaux d'ozone relativement constants, sans cycle diurne, et du vent de SO fort et continu sur les deux jours. Au CHI, le vent reste du SO pendant les deux jours et les brises n'arrivent pas à se développer. Les niveaux d'ozone sont constants le 27, mais le cycle diurne réapparaît le 28, avec un épisode de pollution à l'ozone le 28 au matin. Enfin, le CRA subit des vents de SE qui se mettent en place le 27 et atteignent jusqu'à 10 m.s^{-1} le 28. Le cycle de l'ozone au CRA est classique le 27, plus difficile à analyser le 28 et corrélé à celui du CHI le 28 (avec pollution à l'ozone le matin).

6.3.3 Entrées maritimes

Lors de PIC 2005, deux entrées maritimes ont pu être observées lors de POI, l'une amenant de l'air propre (3 juillet, Fig. 6.7) et l'autre de l'air pollué en ozone (19 juin, Fig. 6.9). Les entrées maritimes sont des phénomènes de basses couches et sont donc seulement visibles au CRA : de l'air océanique froid et humide est guidé le long des Pyrénées et envahit la plaine depuis l'ouest. Celle du 19 juin est présentée brièvement ici : un changement brusque dans la direction du vent (passant de S à O) entre minuit et 2 h est fortement corrélé à une forte augmentation d'ozone (de 40 à 60 ppb environ) et une diminution du CO (de 170 à 110 ppb). L'analyse PREV'AIR du 18 juin (Fig. 3.8) montre en effet une forte production d'ozone sur la côte nord de l'Espagne, ce qui explique les variations d'ozone observées (Fig. 3.7).

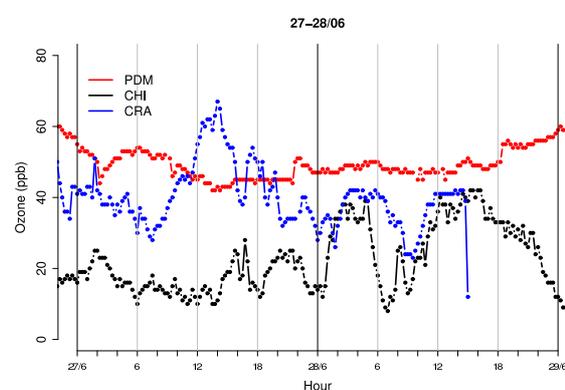
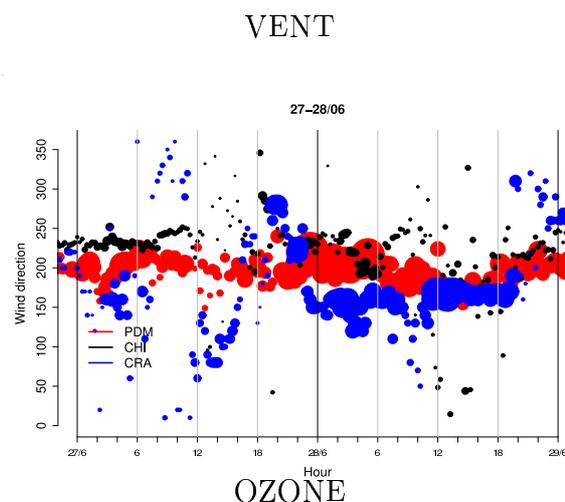
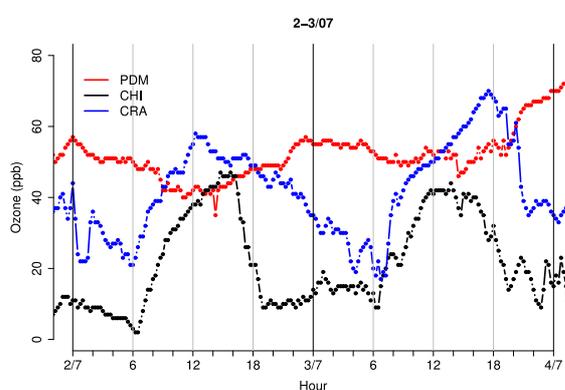
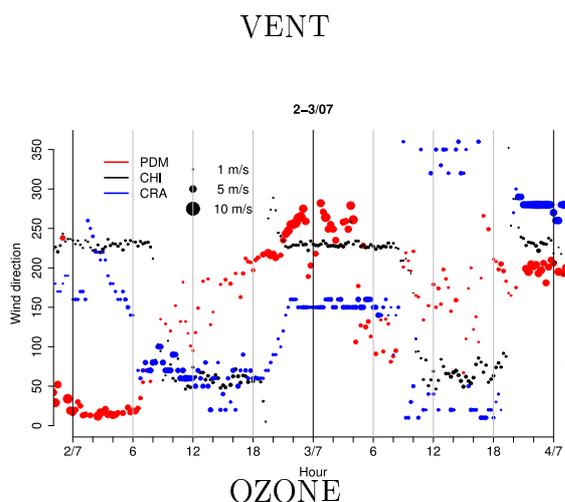


FIG. 6.7 – Direction et vitesse du vent et concentration d’ozone les 2 et 3 juillet 2005 (journées de brise).

FIG. 6.8 – Direction et vitesse du vent et concentration d’ozone les 27 et 28 juin 2005 (épisode de foehn).

6.3.4 Pics de pollution à l’ozone au PDM les jours de brise

Nous avons vu précédemment qu’en général, les journées de brise sont accompagnées d’un cycle diurne inversé au PDM. Il existe cependant une exception notable lors de la campagne. Dans la journée du 23 juin, pourtant une situation de brise, le PDM a subi un pic de pollution à l’ozone, s’ajoutant à des concentrations de fond déjà très élevées, entre 10 et 18 h. Ce pic de pollution est très bien corrélé à celui observé au CRA. Ce cas fait l’objet d’une étude approfondie présentée dans le chapitre 8.

OZONE

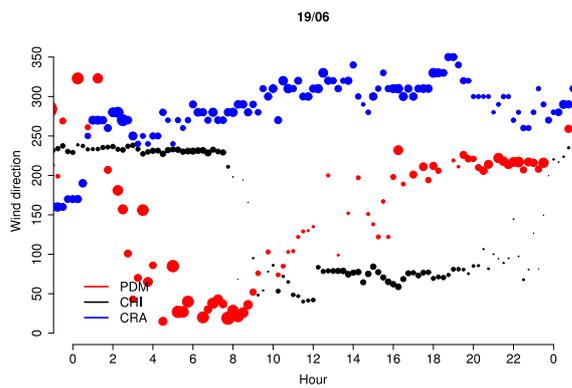
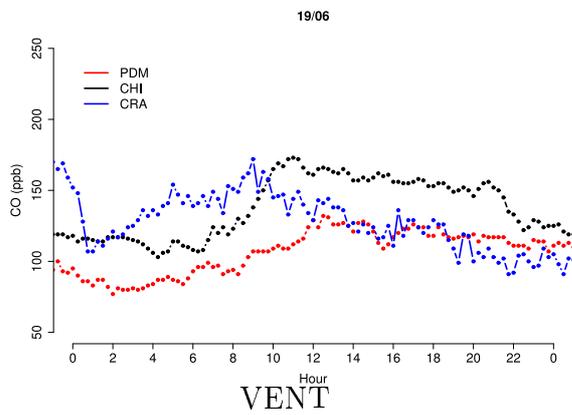
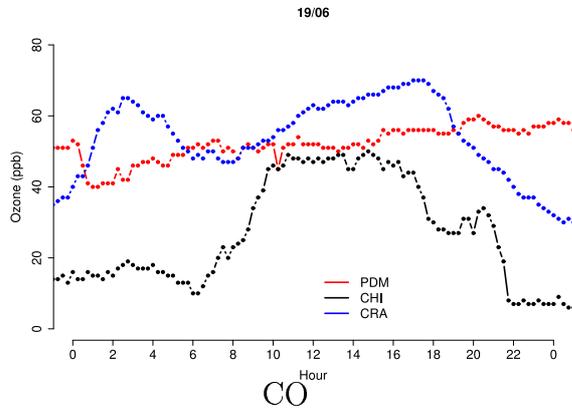


FIG. 6.9 – Concentrations d’ozone, de CO et direction du vent (la taille des points représente la vitesse) aux trois stations le 19 juin 2005 (entrée maritime).

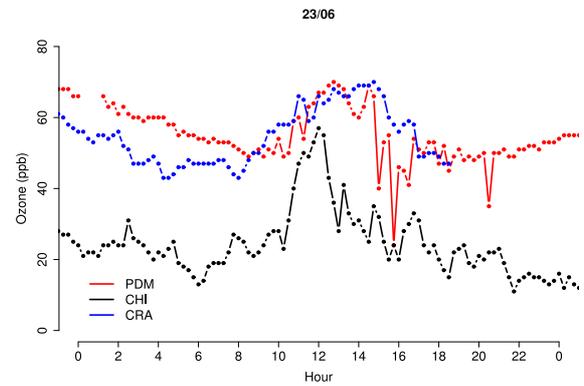


FIG. 6.10 – Concentrations d’ozone aux trois stations le 23 juin 2005 (journée de brise avec pic de pollution au Pic du Midi).

6.4 Conclusion

La climatologie de PIC 2005 a mis en évidence plus de 50 % de journées de brise, caractérisées par un cycle diurne inversé de l’ozone au PDM en altitude.

Le cycle inversé est un phénomène fréquemment observé par les stations de haute altitude. Si les stations situées au delà de 2000 m peuvent être considérées comme représentatives de la TL, elles sont, et particulièrement en période estivales, influencées par les circulations catabatiques et anabatiques (brises). A contrario, quand le régime de brise ne peut pas se mettre en place (lors des épisodes de foehn par exemple), aucun cycle n’est observé pour l’ozone.

Les observations faites dans ce chapitre suggèrent une nette influence de la couche limite en journée en période de brise. Une hypothèse a été formulée à partir de ces observations, permettant de fournir une explication assez naturelle de ce cycle diurne inversé en altitude : en journée, les brises de pente ascendantes font remonter de l’air des basses couches vers le PDM. Or même au maximum de production photochimique, la concentration en ozone dans les vallées adjacentes (CHI) est souvent moins élevée que la valeur de fond à l’altitude du PDM. Le mélange diurne avec de l’air plus propre de basse couche fait donc baisser la concentration, qui remonte ensuite la nuit vers sa valeur de fond. Pour valider cette hypothèse, nous avons utilisé le modèle numérique MésosNH, tout d’abord en configuration semi-idéalisée, puis en situation réelle, avec une approche statistique sur l’ensemble de la campagne. Cette étude est présentée dans le chapitre 7.

Au contraire, une plaine exceptionnellement chargée en ozone devrait, en situation de brise, créer un pic de pollution à l’ozone en altitude. C’est pour cela qu’une étude détaillée du cas du 23 juin 2005 est proposée au chapitre 8.

Chapitre 7

Cycle diurne de l'ozone inversé au PDM en période de brise : modélisation du mécanisme

Sommaire

7.1	Simulations en configuration semi-idéalisée	138
7.2	Statistiques sur la campagne : in-situ vs. modélisation	142
7.3	Conclusion	145

Afin de comprendre le mécanisme qui engendre le cycle diurne inversé de l'ozone dans les stations d'altitude, deux types de modélisation ont été réalisées. Partant de l'hypothèse que les brises thermiques amènent en journée de l'air plus propre en ozone des basses couches en altitude, les premières simulations ont été faites en configuration semi-idéalisée en ne conservant que les forçages principaux (le forçage radiatif). Dans un second temps, l'étude numérique a porté sur la simulation en configuration réelle des 21 jours de campagne, intégrant la climatologie de PIC 2005.

7.1 Simulations en configuration semi-idéalisée

Dans ce paragraphe, le modèle numérique Mésos-NH a été utilisé dans une configuration semi-idéalisée, où une représentation réaliste du relief à haute-résolution (2 km) a été conservée mais où seul est actif le forçage radiatif solaire. Ainsi des circulations thermiques pures peuvent se développer à partir d'une atmosphère au repos. Cette configuration a ainsi pour but de vérifier les hypothèses exprimées dans les conclusions du chapitre 6 à partir des observations sur l'influence variable de la couche limite au PDM et à la variabilité induite pour l'ozone. Les caractéristiques spécifiques de cette simulation sont données en Annexe A.

Pour connaître l'influence de la couche limite au niveau du PDM, un traceur passif initialisé à 1000 u.a. (unité arbitraire) dans la CLA et à 0 dans la TL a été utilisé. Partant de 0 à l'initialisation du modèle (6 h), la concentration en traceur au PDM monte à plus de 950 u.a. en journée pour retomber à moins de 150 u.a. la nuit suivante (Fig. 7.1). On voit sur cette figure que Mésos-NH parvient à simuler des brises ascendantes sous la seule action du rayonnement. C'est de toute évidence le transport par ces circulations qui module la concentration du traceur au sommet.

De la même façon, les mesures d'ozone à CHI et PDM ont inspiré la définition d'un second traceur passif représentatif de l'ozone, de la façon suivante :

- au dessus de 1500 m d'altitude, le traceur est initialisé à une valeur de fond de 55 ppb (en rouge dans Fig. 6.2) ;
- au niveau du sol, le traceur est émis à chaque instant avec une valeur oscillant sinusoidalement variant entre 5 ppb à 2 h et 35 ppb à 14 h pour décrire une atmosphère de basses couches "propre" mais soumise à un cycle diurne de production/destruction de l'ozone (et entre 35 et 75 ppb aux mêmes heures pour décrire une atmosphère de basses couches "polluée"). Entre le sol et 1500 m, une interpolation linéaire est appliquée pour connecter les deux valeurs. Le modèle démarre à 6 h.

La concentration en traceur est représentée sur la figure 7.2, en coupe verticale sud-nord passant par le PDM, à 14 h pour la simulation en plaine propre (et 16 h pour celle en plaine polluée) puis 04 h la nuit suivante.

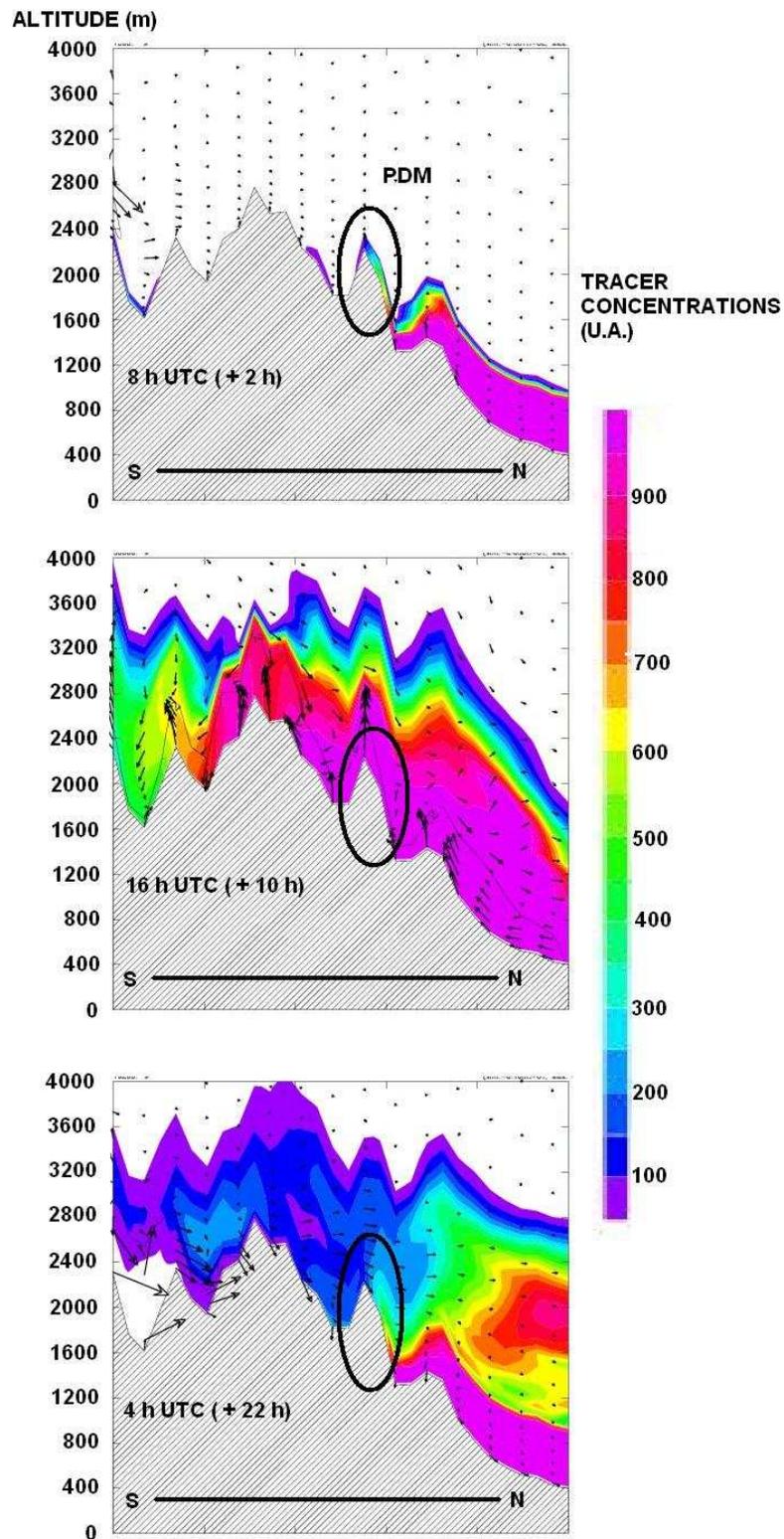


FIG. 7.1 – Simulation MésóNH du transport de traceur passif de CL par les brises de pente : coupe sud-nord passant par le Pic du Midi. (Simulation ID, voir Annexe A).

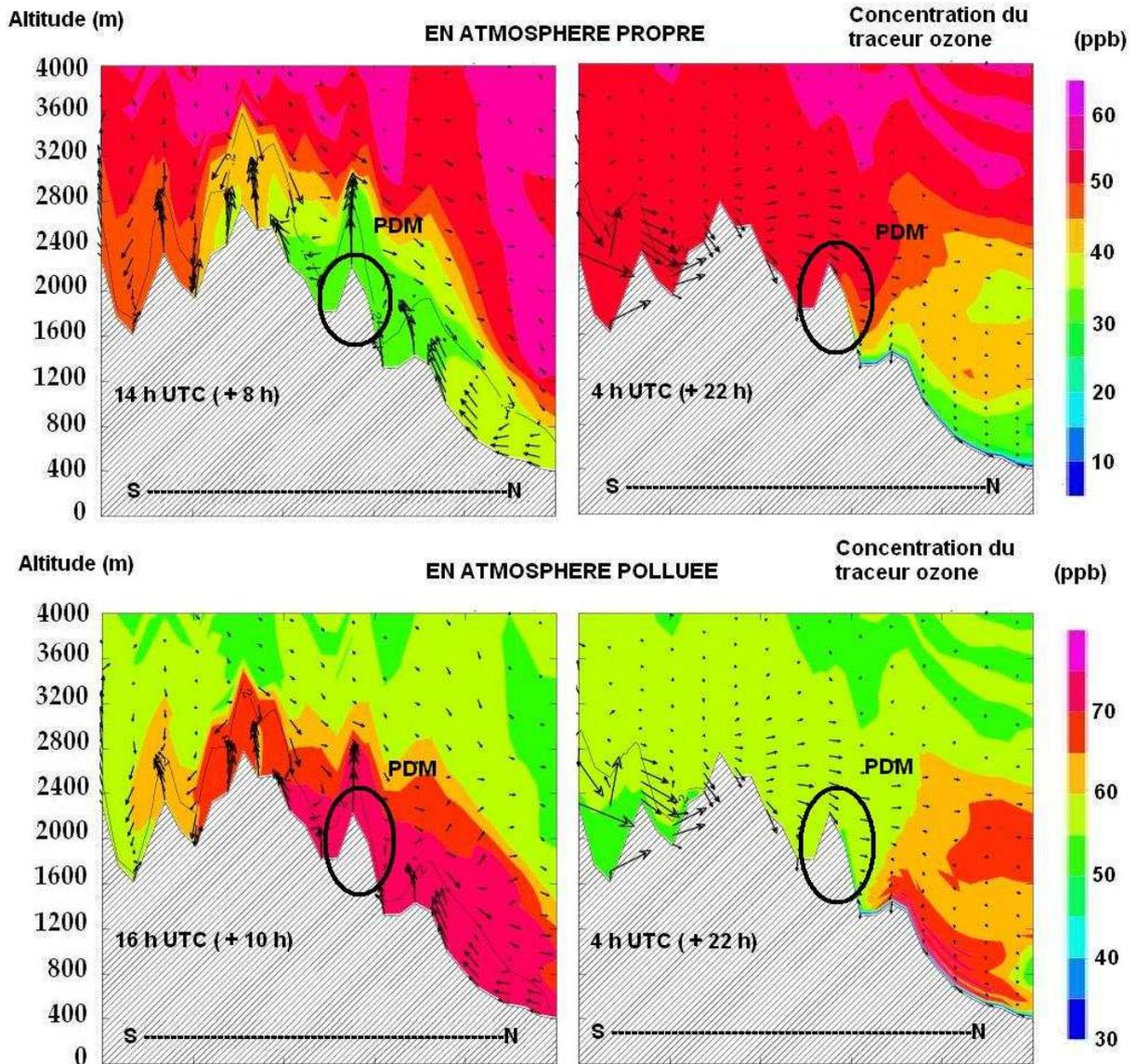


FIG. 7.2 – Simulation MésoNH du transport d'ozone par les brises de pente en atmosphère propre et polluée : coupe sud-nord passant par le Pic du Midi représentant la concentration en traceur ozone (échelle colorée, en ppb) et la composante du vent dans le plan vertical (vecteurs). (Simulation ID, voir Annexe A).

Dans la simulation "Plaine Propre", en journée (14 h) la couche de brise montante est clairement visible sur le versant nord du PDM. Au sommet, la concentration est entre 30 et 35 ppb, soit en dessous de la valeur de fond (55 ppb). La nuit la brise est plus faible mais descendante, et le sommet du PDM, à nouveau dans la TL, enregistre des valeurs proches de 55 ppb. Le cycle diurne est ainsi inversé.

Dans la simulation "Plaine Polluée", la couche de brise montante est bien visible mais amène de l'air riche en ozone de plaine, ce qui conduit à des concentrations en ozone, en journée, supérieures à 70 ppb. La nuit, de même que précédemment, les concentrations au PDM rechutent aux alentours de 55 ppb. Le cycle diurne est alors du type de la situation du 23 juin 2005 (Fig. 6.9).

Quand on se place dans le cas de l'atmosphère propre, la figure 7.3 illustre aussi très bien l'influence de la CL sur la mesure en altitude. Les cycles diurnes du CO et de l'ozone observés sont bien corrélés respectivement avec les traceurs de CL et "ozone propre". Le CO, polluant principalement de source anthropogénique n'a que peu de sources en altitude, sa présence est fortement liée aux remontées de CL, ce qui se voit très bien en comparant le cycle diurne moyen du CO avec l'évolution diurne du traceur de CL. De même, avec le traceur ozone "propre", le cycle diurne inversé au PDM est bien reproduit.

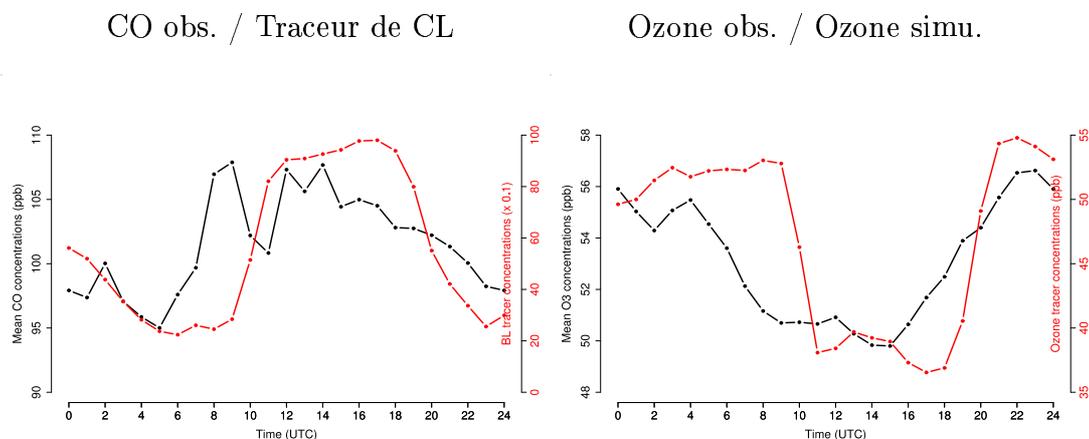


FIG. 7.3 – Variations journalières moyennes de CO et d'ozone (pour les observations, en noir) et du traceur "CL" et "ozone" (pour la simulation idéalisée, en rouge). (Simulation ID, voir Annexe A).

Les phénomènes de brise thermique peuvent permettre, à elles seules, avec une version extrêmement simplifiée du modèle, d'expliquer le cycle diurne inversé de l'ozone au PDM. Une comparaison de statistiques réalisées avec un jeu de simulations de cas réels, basées sur les analyses des jours de campagne, va permettre d'étayer ces premiers résultats.

7.2 Statistiques sur la campagne : in-situ vs. modélisation

La modélisation de la campagne a aussi été réalisée à 12 et 3 km de résolution en post-traitement, s'appuyant sur les analyses de Météo France, et non plus sur ses prévisions. Une description plus précise de la simulation est donnée en Annexe A (Simulation CR-stat). Des statistiques ont pu être réalisées sur les 21 jours de campagne, présentant, avec la modélisation, des résultats tout à fait analogues aux résultats issus de l'observation, en terme de traceur "ozone", traceur "CL" et de direction du vent au PDM, CHI et CRA.

Tout d'abord d'un point de vue météorologique, Méso-NH simule avec beaucoup de réalisme, en moyenne sur les 21 jours de campagne, les vitesses et directions de vent au PDM, CHI et CRA (Fig. 7.4). En particulier, le modèle est capable de générer le phénomène de brise, bien mis en évidence au CRA et au CHI avec des bascules de vent nettes et synchrones entre résultats de modèle et observations (ces bascules sont matérialisées par un changement brusque de direction du vent et un affaiblissement des vents). La signature des brises est aussi visible au PDM avec un vent variable et affaibli en journée.

D'un point de vue chimique, par rapport à la simulation idéalisée, un traceur "ozone", plus représentatif des concentrations réelles au CRA, oscillant entre 30 et 50 ppb en journée, a été introduit. Avec ce traceur, qualifié d'intermédiaire, et représentant le cycle diurne moyen de l'ozone au CRA, le cycle diurne moyen simulé au PDM est très bien corrélé avec le cycle diurne moyen observé pendant la campagne (Fig. 7.5). Enfin, la figure 7.6 présente la comparaison entre les variations diurnes moyennes du CO et de l'humidité spécifique au PDM avec le traceur de CL dans le premier cas, et le traceur de CL et l'humidité spécifique tirée de la modélisation dans le second cas. Ces champs sont très bien corrélés les uns avec les autres et montrent la forte influence de la CL sur la mesure au PDM.

Cette analyse montre :

- que Méso-NH est capable de bien reproduire les phénomènes de transport par les brises thermiques,
- que la variabilité diurne des paramètres chimiques mesurée au Pic du Midi s'explique de façon suffisante par des transports de petite échelle.

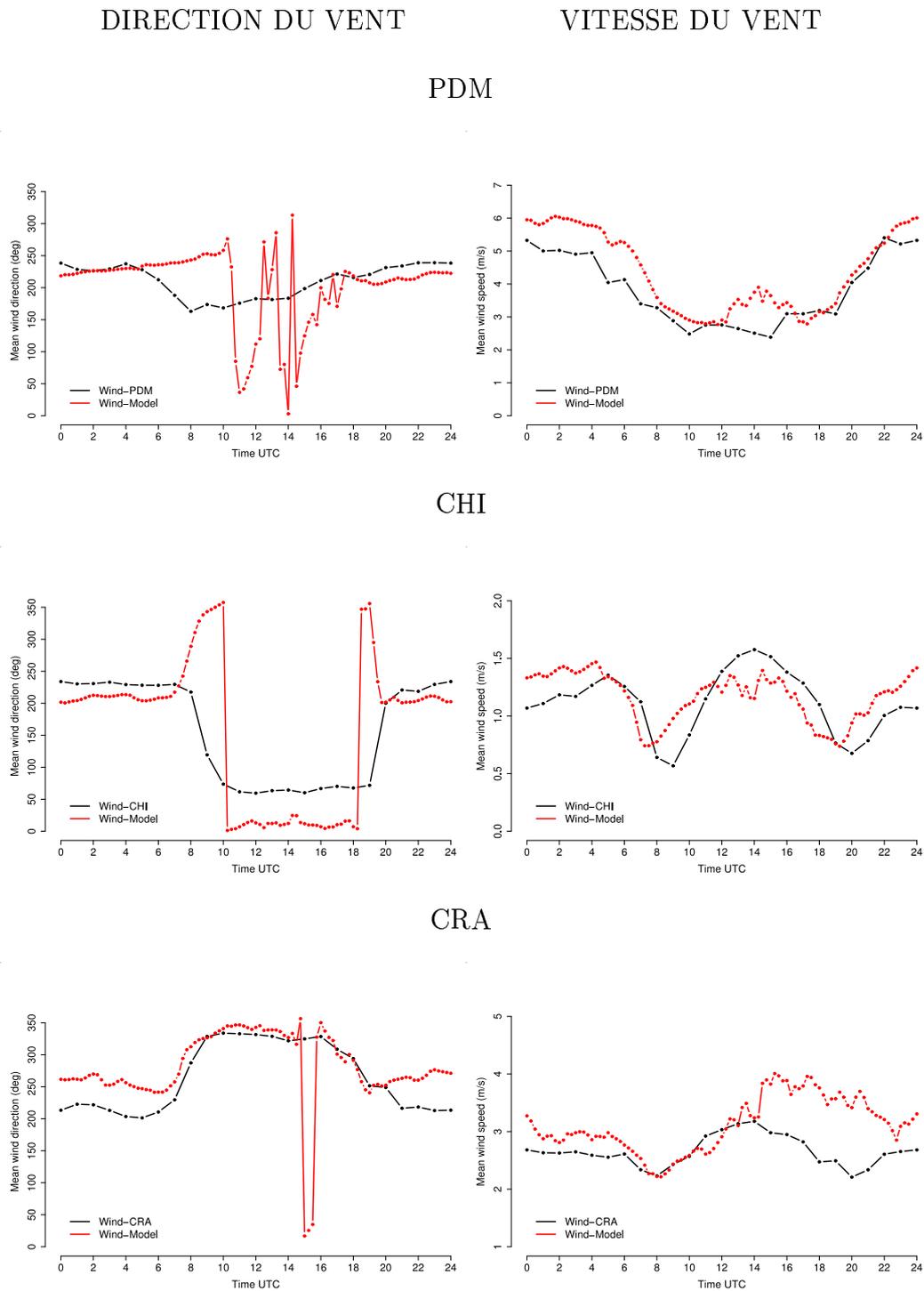


FIG. 7.4 – Variations journalières moyennes pour les paramètres du vent (direction et vitesse) aux trois stations. Les moyennes des observations et des 21 simulations Mésó-NH sont respectivement en noir et en rouge.

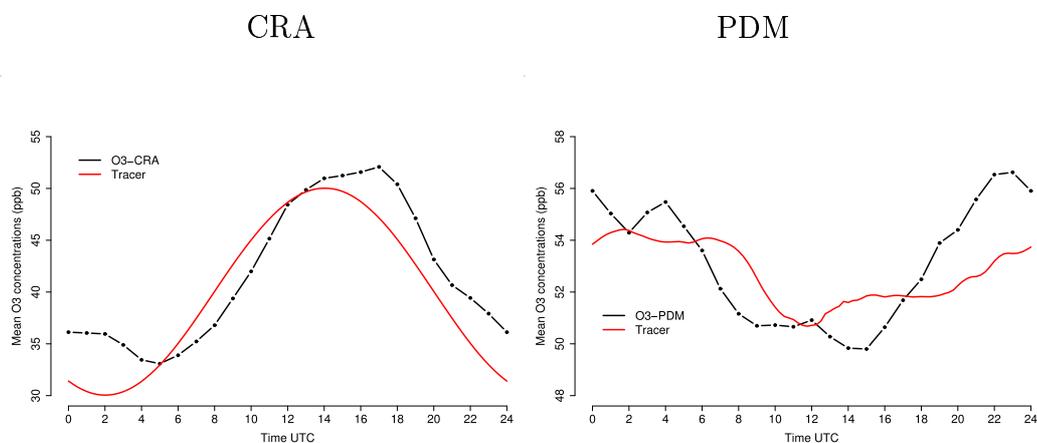


FIG. 7.5 – Variations journalières moyennes d'ozone (pour les observations, en noir) et du traceur "ozone intermédiaire" (pour la moyenne des 21 simulations, en rouge) au CRA et au PDM.

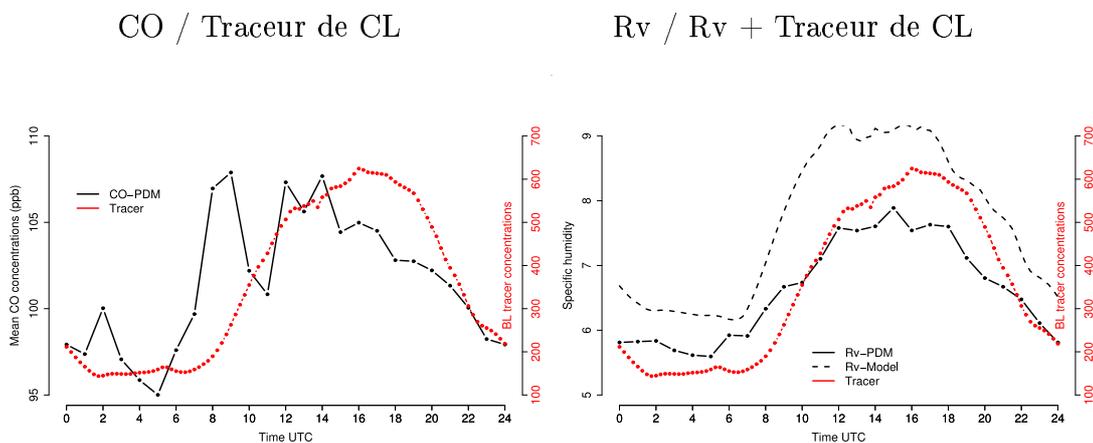


FIG. 7.6 – Variations journalières moyennes de CO et d'humidité spécifique (pour les observations, en noir) et du traceur "CL" (pour la moyenne des 21 simulations, en rouge) au PDM.

7.3 Conclusion

La modélisation en configuration semi-idéalisée et en configuration réelle (représentée statistiquement sur les 21 jours de campagne) ont confirmé l'hypothèse selon laquelle le cycle diurne inversé de l'ozone en altitude serait lié à une remontée d'air, ordinairement propre, de couche limite au sommet, venant diluer des concentrations naturellement plus élevées en altitude.

Le chapitre suivant explore la journée du 23 juin, caractérisée par une forte exposition du PDM à l'ozone en pleine journée. Le 23 juin, avec son pic de pollution à l'ozone au PDM, constitue en soit un contre exemple de la journée typique de brise ; il étaye cependant bien les résultats mis en évidence dans ce chapitre, car il correspond en fait à la simulation idéalisée de "plaine polluée". L'instrumentation déployée pendant PIC 2005 a permis de générer de nombreuses données destinées à mieux caractériser la distribution spatiale des polluants autour du Pic du Midi. La modélisation numérique via Méso-NH présente un intérêt majeur car elle permet de restituer les différents champs (dynamiques, thermodynamiques et de traceurs) en trois dimensions. Ces deux outils combinés ont permis d'étudier ce cas d'étude d'une manière approfondie.

Chapitre 8

Etude numérique du 23 juin 2005

Sommaire

8.1	Observations	148
8.1.1	Pic d’ozone en journée au PDM et CRA	148
8.1.2	Arguments en faveur d’un transport rapide de la plaine vers le Pic du Midi	149
8.2	Dispositifs numériques	151
8.2.1	Méso-NH	151
8.2.2	MOCAGE	153
8.3	Contexte météorologique et validation du modèle	153
8.4	Dynamique à petites échelles : brises	155
8.5	Interprétation des masses d’air au CRA et au PDM	157
8.5.1	Masses d’air au CRA	157
8.5.2	Masses d’air au PDM	165
8.6	Conclusions et bilan de l’épisode de pollution	174

Ce chapitre traite le cas du 23 juin 2005, journée de brise, caractérisée par un pic d'ozone au Pic du Midi entre 10 et 14 h. L'analyse faite s'arrête vers 14 h, heure du développement orageux.

8.1 Observations

8.1.1 Pic d'ozone en journée au PDM et CRA

La figure 8.1 représente les variations journalières de l'ozone le 23 juin aux trois stations (PDM, CHI et CRA, voir la figure 3.3), superposées au cycle journalier moyen sur la campagne (13 juin - 7 juillet).

- Au PDM, alors que les concentrations journalières moyennes en ozone sur la campagne varient en général entre 50 et 55 ppb, ces dernières sont déjà proches des 70 ppb le 23 juin à 0 h. L'ozone amorce un cycle diurne inversé avec des concentrations d'ozone qui chutent pour atteindre 50 ppb environ vers 9-10 h. Ce cycle inversé est brutalement interrompu vers 10 h par une augmentation des niveaux d'ozone, assez bien corrélée avec le début du pic d'ozone au CRA.

- De fortes concentrations par rapport à la moyenne de campagne sont observées au CHI dès 0 h le 23 juin. Ces concentrations au CHI restent très élevées toute la matinée (en valeur relative pour cette station) et forment un pic d'ozone, très bref (2 h), atteignant 60 ppb (encore une valeur exceptionnelle pour la station) vers 12 h le 23.

- La couche limite au CRA est aussi exceptionnellement chargée en ozone, avec des concentrations comprises entre 50 et 75 ppb le 22 à partir de 12 h et entre 40 et 70 ppb le 23 jusqu' à 14 h. L'ozone au CRA connaît un cycle photochimique classique, évoluant de 10 à 20 ppb au-dessus des valeurs moyennes du cycle diurne moyen observé pendant la campagne.

Lors de la période intensive d'observation du 23 juin, les deux lidars ALTO et ULCO étaient tous les deux basés au CRA.

- Une comparaison directe des concentrations in-situ d'ozone au CRA est possible avec les données fournies par le lidar ULCO, qui mesure l'ozone dans les premières couches au-dessus du sol (jusqu'à 1.5 km environ). Le pic de pollution au sol se voit très bien par la mesure ULCO près du sol. La concentration en ozone commence à augmenter après 8 h à partir de valeurs de fond très hautes (de l'ordre de 55 ppb), atteint un maximum de 75 ppb vers 14 h. Les concentrations repassent en dessous des 60 ppb après 16 h. La corrélation entre les observations in-situ et lidar (ULCO), donnée dans la figure 8.2, est très bonne. Le signal sur les basses couches semble reproduire le cycle photochimique classique. Ce pic de pollution a une extension d'environ 400 m (entre 600 et 1000 m d'altitude, visible sur la figure 8.3-ULCO).

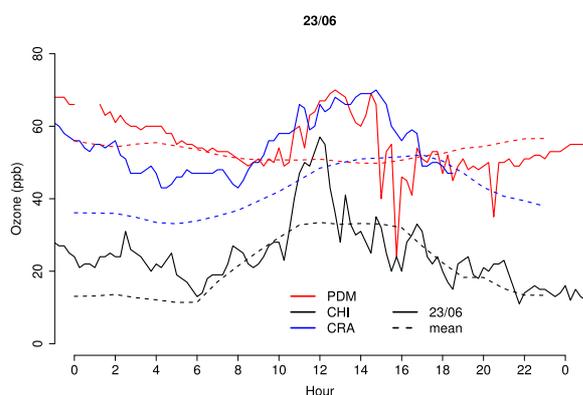


FIG. 8.1 – Variations diurnes des concentrations d'ozone aux trois stations le 23 juin, et en moyenne sur la campagne (13 juin - 7 juillet).

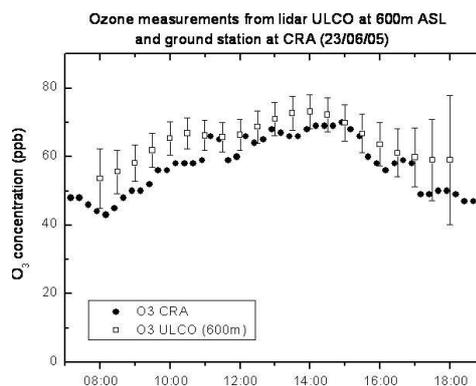


FIG. 8.2 – Observations comparées au CRA du lidar ULCO à 600 m asl (mesure la plus proche du sol) et des mesures de surface en ozone.

- La figure 8.3-ALTO montre les variations diurnes en ozone au dessus du CRA à partir de 1300 m vues par ALTO. Une bulle d'ozone est présente au-dessus du CRA entre 8 et 17 h et présente une extension verticale qui s'étend de 1300 à plus de 3500 m, avec des concentrations en ozone croissantes, passant à 8 h de 70 ppb environ à plus de 100-120 ppb vers 14 h. En dessous de 1500 m, l'air est très chargé en ozone, avec notamment deux bulles d'ozone fortement concentrées (autour de 75 ppb) vers 5 h, et entre 7 et 9 h, et des concentrations supérieures à 80 ppb à partir de 12 h. Au dessus de 1500 m, les maxima de pollution à l'ozone sont atteints à partir de 12 h, avec des concentrations dépassant les 100 ppb.

Quelle est l'origine des masses d'air arrivant au PDM pouvant justifier de si fortes concentrations tout le long de la journée du 23 juin ? La pollution au dessus du CRA peut elle être connectée au pic de pollution à l'ozone au Pic du Midi se produisant le 23 juin à partir de 10 h ?

8.1.2 Arguments en faveur d'un transport rapide de la plaine vers le Pic du Midi

La figure 8.4 représente les variations diurnes des observations chimiques d'O₃, de CO, d'humidité de l'air et de particules, ainsi que celles du vent aux trois stations. Les deux principales informations tirées de cette figure sont les suivantes :

- les pics d'ozone au PDM et au CRA sont parfaitement superposés. Le pic d'ozone débute vers 8 h au CRA et vers 10 h au PDM. Ces pics d'ozone sont synchrones à un relatif coup de vent de N-NO au CRA (supérieur à 5 m.s⁻¹), susceptible de "pousser" de l'air de plaine pollué vers le PDM.

ULCO

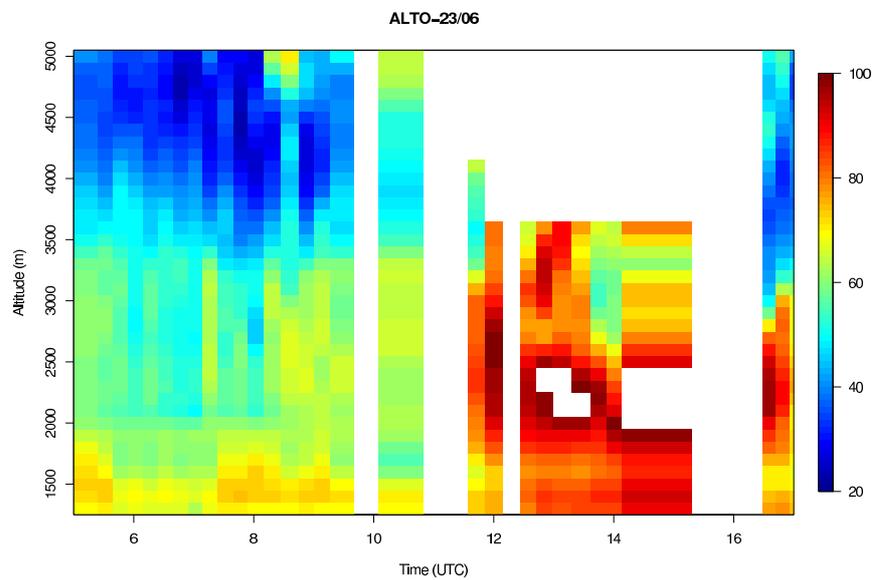
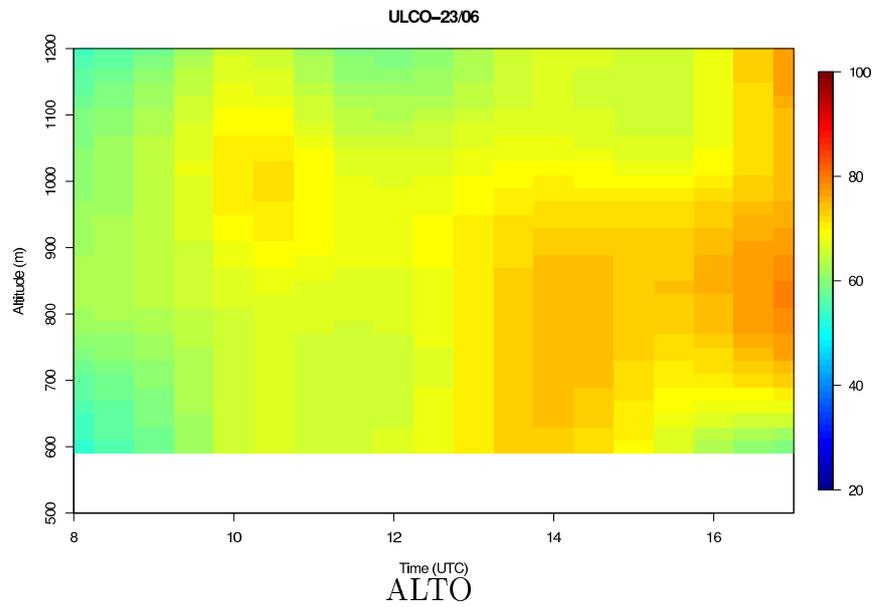


FIG. 8.3 – Observations lidar (concentrations en ozone, en ppb) par ULCO et ALTO au CRA entre 8 et 17 h et 5 et 17 h le 23 juin 2005, respectivement.

- l'augmentation de l'ozone au PDM vers 10 h est synchrone à celle du CO et des particules au PDM, mais aussi à une brutale augmentation de l'humidité spécifique, tous trois bons traceurs de la CL. Tous ces changements dans les paramètres chimiques sont en phase avec la bascule de la brise dans la vallée du CHI.

Ces éléments suggèrent donc que le pic d'ozone au PDM peut être issu du transport de la couche limite polluée de la plaine en altitude, et pas forcément d'une production photochimique rapide. La modélisation par Méso-NH permet une meilleure compréhension de la situation dans les paragraphes suivants.

8.2 Dispositifs numériques

8.2.1 Méso-NH

Une description précise de la configuration numérique est donnée en Annexe A (CR-juin). Voici cependant ici quelques points essentiels :

- La simulation débute respectivement les 22 juin à 0 h, 22 juin à 12 h et 23 juin à 6 h pour les modèles à 8 km, 2 km et 500 m de résolution (avec des sorties toutes les 2 h, 30 minutes et 5 minutes respectivement).
- Des traceurs passifs de CL (décrits dans l'Annexe A), français et espagnols, ont été utilisés afin de caractériser l'origine des différentes masses d'air.
- Sont essentiellement exploités dans ce chapitre les résultats d'une analyse lagrangienne basée sur le calcul de rétrotrajectoires, lancées au-dessus du CRA et du PDM, afin de connaître à rebours dans le temps, les positions des particules d'air, avec un pas de temps variable (2 heures, 30 minutes et 5 minutes respectivement pour le modèle à 8 km, 2 km et 500 m de résolution), depuis l'instant d'initialisation du modèle. Cette technique permet de localiser la source d'une pollution en terme d'altitude et de coordonnées géographiques. Les rétrotrajectoires arrivant au CRA ont été réalisées dans le modèle à 8 km de résolution. Quant à celles arrivant au PDM, elles ont aussi été réalisées dans le modèle à 8 km de résolution quand elles parviennent au PDM avant 6 h. A partir de 7 h, les rétrotrajectoires aboutissant au PDM présentées dans cette partie ont été réalisées en cascade. Les rétrotrajectoires ont d'abord été réalisées à 500 m de résolution avec un pas de temps de 5 minutes. Les coordonnées de la particule ont été extraites juste avant la sortie du domaine. Une rétrotrajectoire a ensuite été réalisée, à 2 km de résolution, à partir des nouvelles coordonnées ainsi trouvées (latitude, longitude et altitude). Cette technique est appliquée une fois encore entre le modèle à 2 et à 8 km de résolution.

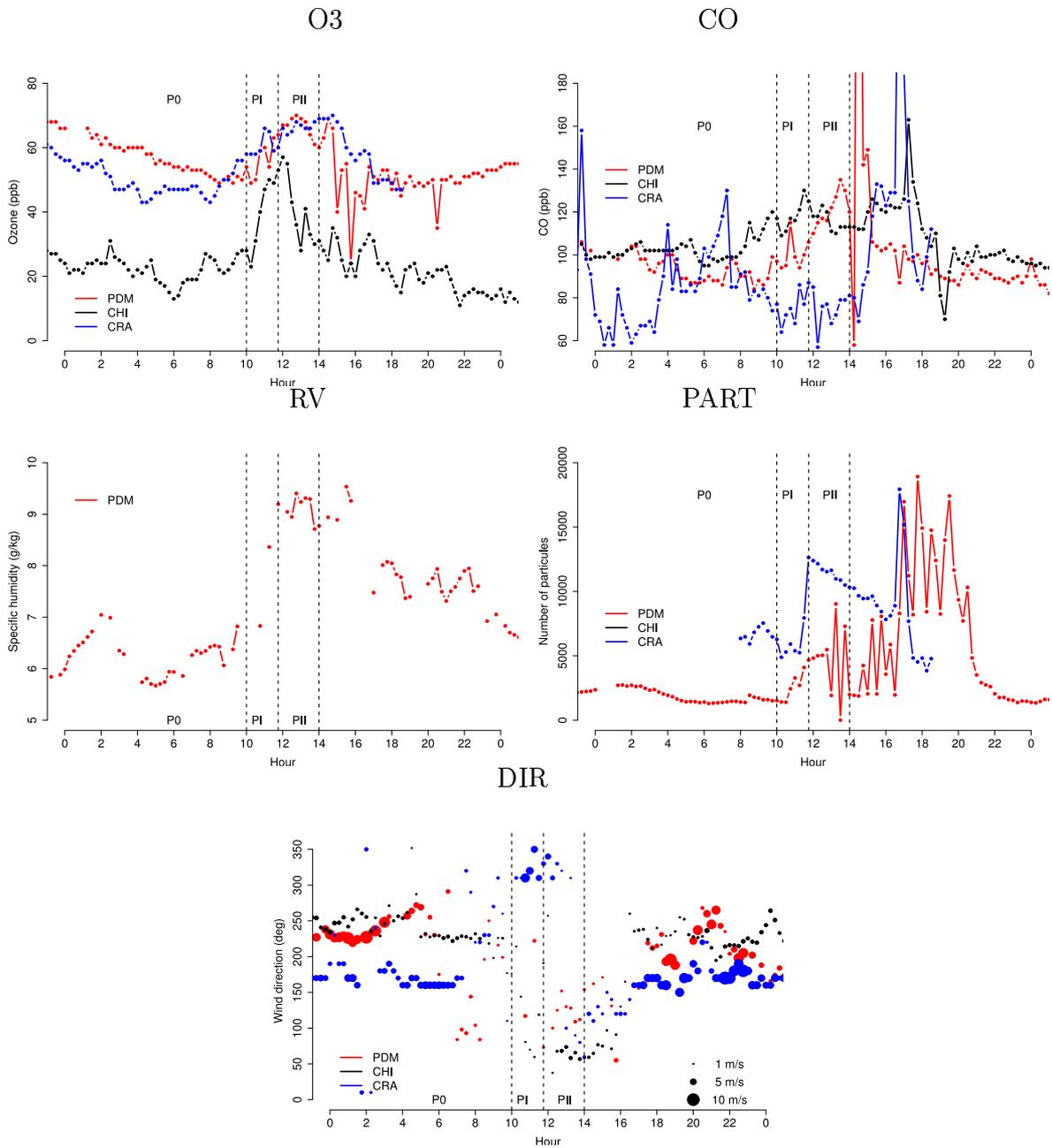


FIG. 8.4 – Observations aux trois stations des paramètres chimiques et météorologiques le 23 juin 2005. Pour la figure DIR (direction du vent), une indication qualitative de la vitesse du vent est donnée par la taille des points.

8.2.2 MOCAGE

MOCAGE, MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle [Peuch *et al.*, 1999], est capable de simuler les interactions entre dynamique, physique, microphysique et chimie dans la basse stratosphère et la troposphère. Il présente une interface avancée avec les sorties opérationnelles des modèles ARPEGE (pour les domaines globaux et "Europe") ou ALADIN (par exemple pour la France, car ALADIN échantillonne jusqu'à une dizaine de kilomètres de résolution contre environ 20-25 pour ARPEGE sur la France), et tient compte des flux d'émission et de dépôt à la surface. La rétroaction entre les distributions chimiques calculées par MOCAGE et la dynamique produite par le modèle ARPEGE-CLIMAT est possible. Une chimie détaillée, à la fois troposphérique et stratosphérique est prise en compte avec de fortes résolutions verticale (47 niveaux, sommet à 5 hPa) et horizontale (2° soit 222 km sur le globe). Dans cette étude, nous ne nous sommes intéressés qu'aux 20 premiers niveaux, allant de la surface à 7900 m (résolution de 80 m au sol, 300 m à 1000 m, 400 m à 2000 m, 500 m à 3000 m, 600 m à 4000 et 5000 m et enfin 800 m au delà). Des domaines imbriqués pour des simulations à haute résolution sont possibles lorsque le forçage météorologique est issu d'ARPEGE comme c'est le cas dans cette étude. Enfin, ici, la résolution est de 0.1° (soit 11 km) sur le domaine couvrant la France, et de 0.5° (soit 55 km) sur le domaine couvrant l'Europe.

L'analyse couplée des rétrotrajectoires de Méso-NH et des champs d'ozone produits par MOCAGE permet d'apporter une vision 3D des champs chimiques. A partir des coordonnées géographiques et de l'altitude en chaque point des rétrotrajectoires, une interpolation des niveaux d'ozone MOCAGE a pu être réalisée, fournissant ainsi à chaque point de la rétrotrajectoire une estimation des concentrations en ozone (colocalisées en espace et en temps vues par MOCAGE). Il ne s'agit en effet que d'une estimation dans la mesure où les champs de vent de MOCAGE et Méso-NH ne sont pas identiques et ne représentent pas les masses d'air à la même échelle.

8.3 Contexte météorologique et validation du modèle

La figure 8.5 compare les analyses météorologiques GFS (Global Forecast System, www.emc.ncep.noaa.gov/modelinfo/) aux sorties de Méso-NH à 8 km de résolution. Le flux en moyenne troposphère est globalement de sud-ouest mais ondulant sur le flanc ouest d'une dorsale, s'étendant de l'Algérie vers la Suisse et s'évacuant vers l'est. Ces ondulations expliquent la rotation du flux d'ouest à sud dans la journée du 23 juin. L'approche d'un thalweg de courte longueur d'onde est favorable au développement orageux se manifestant l'après midi du 23 à partir de 14 h sur la montagne et son piémont.

Les sorties de Méso-NH ont aussi été comparées aux champs de vent issues des analyses ARPEGE au sol, à 1000 et 3000 m (non présentées). Il existe un très bon accord entre les analyses ARPEGE et les sorties de vent de Méso-NH. Les grandes structures de vent sont

bien représentées, avec des masses d'air venant d'Espagne, contournant pour une large part le massif pyrénéen par l'ouest, et dans une moindre mesure passant au-dessus. Les sorties de Méso-NH et les analyses ARPEGE sont plus discordantes en ce qui concerne les données au sol, mais ceci est dû au lissage du relief beaucoup plus important dans ARPEGE. Etant donné que les analyses Méso-NH sont interpolées sur les analyses ARPEGE, il est plus pertinent de comparer les sorties du modèle aux mesures réalisées sur le terrain.

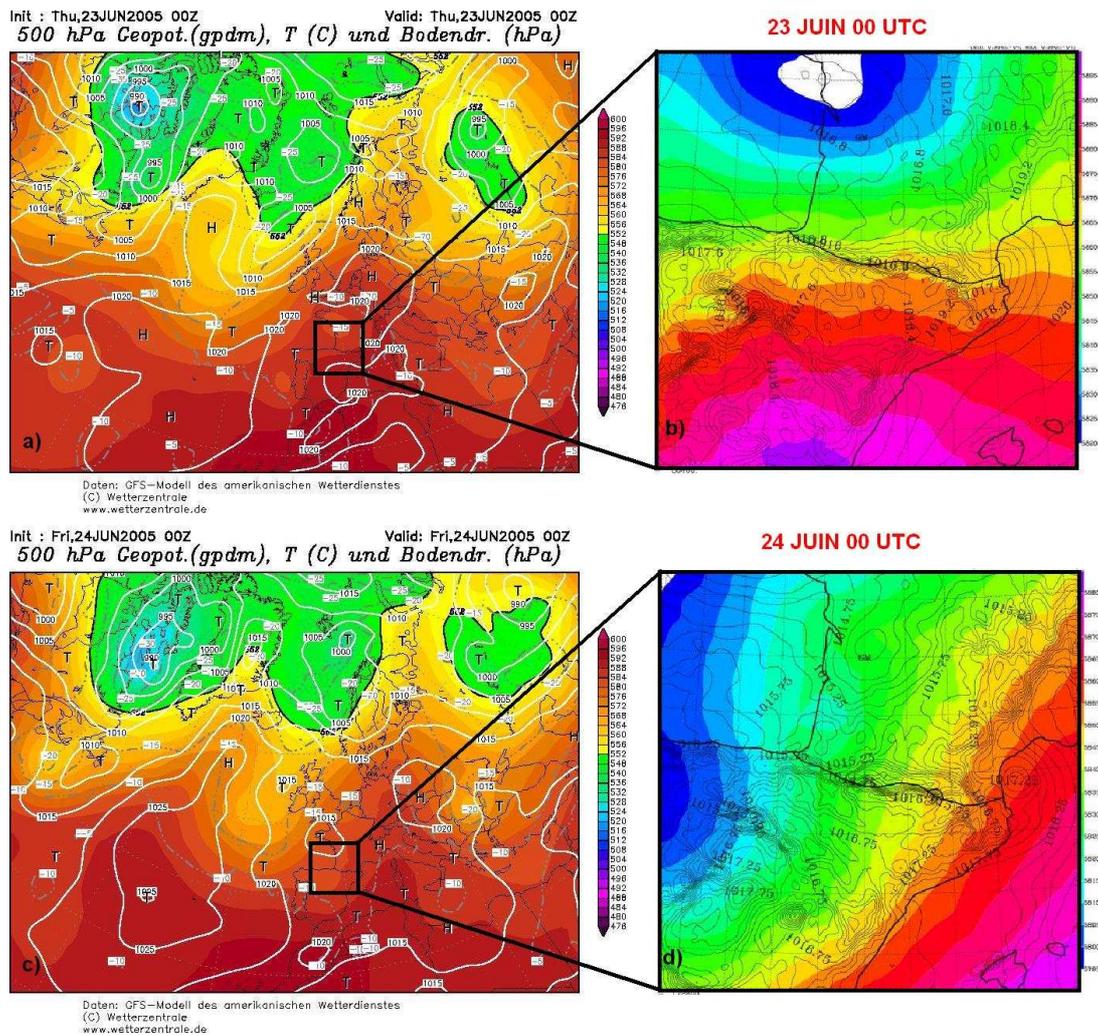


FIG. 8.5 – Comparaison a) des analyses GFS et b) des sorties de MESO-NH 8 km le 23 juin à 0 h pour le geopotential à 500 hPa et pressions au sol. c) et d), idem pour le 24 juin à 0 h.

Les données de direction et de vitesse de vent aux trois stations ont pu être extraites des sorties du modèle. La figure 8.6 représente, pour les trois stations, les directions de vent mesurées par les stations météorologiques sur place et celles issues du modèle.

- Au PDM, il existe un bon accord entre les directions de vent simulées et celles mesurées : le vent est de SO la nuit, variable faible en journée et de SSO en soirée. Le modèle sous-estime un peu les vitesses de vent. Cela peut être dû au lissage du relief dans le modèle, rendant le PDM moins saillant et d'altitude plus basse que dans la réalité.

- Au CHI, les directions de vent et de la brise (SO la nuit, SE le jour) sont assez bien simulées, avec un petit décalage lié à l'imprécision dans la localisation de la station du CHI et au fait que les vallées sont d'autant moins creusées que la résolution est faible. Les vitesses de vent sont bien évaluées par le modèle.

- Enfin, au CRA, le vent varie de SE à SO la nuit et en soirée, et est de N la journée. Les vitesses sont assez bien évaluées ; les directions aussi, excepté la nuit du 23 juin (2-8 h) où le modèle donne du vent de SO, alors qu'un vent de SE est mesuré. A noter cependant que ce vent provient dans les deux cas de la chaîne pyrénéenne. Cette description converge vers l'établissement très probable de brises dans la journée. Les données de vent issues de la modélisation ont aussi été comparées à celles du radar VHF profileur de vent établi au CRA, l'accord est aussi très bon (Fig. 8.7).

Méso-NH semble reproduire les conditions météorologiques du 23 juin de façon satisfaisante à l'échelle de la zone PIC 2005. En particulier, les phénomènes locaux (brises, orages) se développent aussi avec une chronologie très réaliste dans le modèle.

8.4 Dynamique à petites échelles : brises

Les données de surface de vent sont représentées sur la figure 8.4-DIR et 8.6. La signature du phénomène de brise thermique par le modèle est claire en plaine (CRA) et en vallée (CHI) avec deux bascules du vent nettes à 9 et 19 h, allant vers la montagne le jour et descendant vers la vallée la nuit. La signature des brises au PDM est caractérisée par un affaiblissement du vent en journée, qui peut s'interpréter par la convergence des vents de pentes de tous côtés vers le sommet. Ces mesures météorologiques de vent au PDM, CHI et CRA concordent avec l'hypothèse que le 23 juin est une journée sous régime de brises thermiques, observables dans la simulation aussi bien à l'échelle du massif pyrénéen qu'à une échelle plus locale.

Pour détailler le développement des brises en journée, nous avons utilisé les sorties du modèle à 500 m de résolution entre 10 et 13 h. La figure 8.8 représente les champs de vent au sol (a) ou en coupe verticale (b et c). Les coupes verticales "CV1" (b) et "CV2" (c) sont représentées sur la figure 8.8a et correspondent respectivement à des coupes passant par le PDM, en O-E pour "CV1" et selon l'axe PDM-CHI pour "CV2". Les brises ascendantes débutent vers 10 h et s'arrêtent vers 13 h 30, juste avant la perturbation orageuse de 14 h. Elles sont au maximum de leur développement vers 13 h - 13 h 30. Ces brises sont aussi visibles sur les sorties à 8 km et 2 km mais à ces résolutions qui adoucissent le relief, elles se développent plus faiblement.

PDM

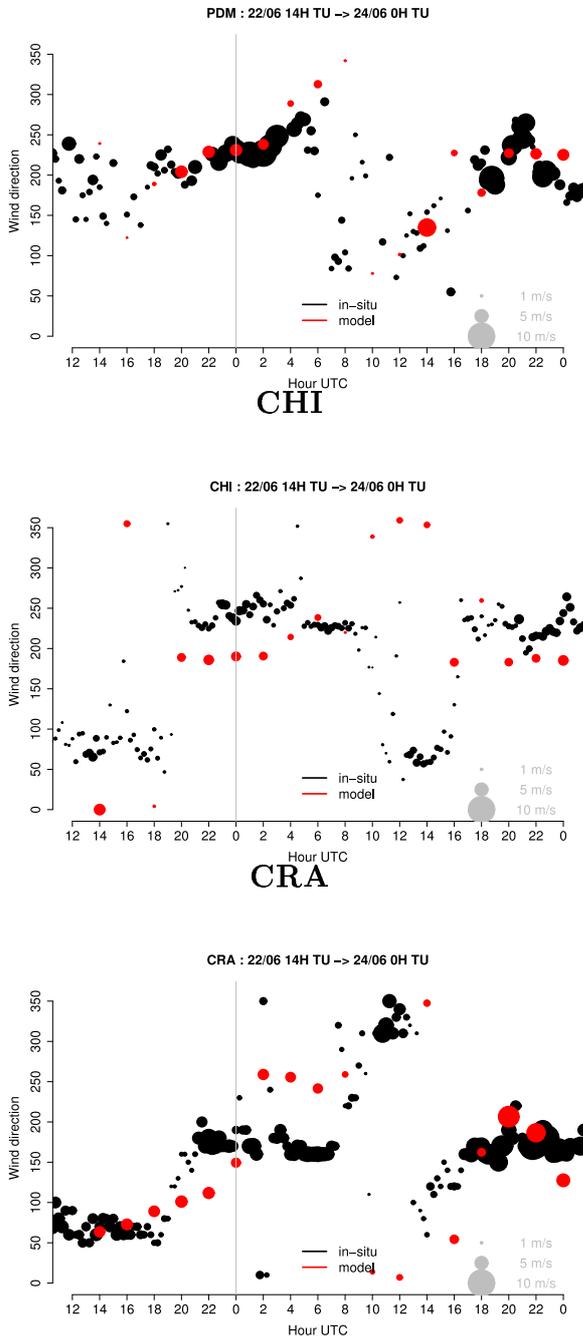
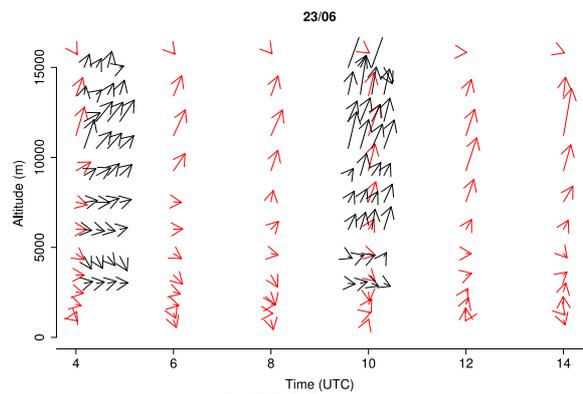


FIG. 8.6 – Vent mesuré (noir) et modélisé (rouge) par le modèle 2 km au PDM, CHI et CRA. La vitesse du vent modélisée/mesurée est donnée par la taille des points.

0-15000 m



0-5000 m

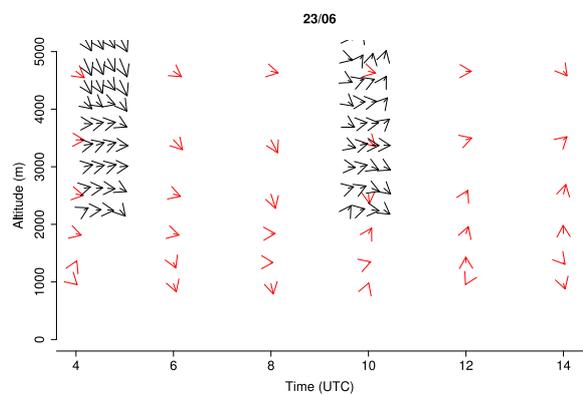


FIG. 8.7 – Vent observé par le radar de vent VHF (noir) et modélisé (rouge) par le modèle à 2 km de résolution au-dessus du CRA.

A l'échelle du massif pyrénéen, les mouvements ascendants liés aux brises de pente sont bien visibles sur toutes les pentes (Fig. 8.8a) et tous les sommets autour du PDM (Fig. 8.8b). Les brises se développent plus intensément sur les flancs est, sud et ouest que nord pour la journée du 23 (ce qui est généralement vrai lors de toute la campagne). Ceci s'explique par une plus grande exposition au soleil. La prédominance des vents d'est au PDM en journée, mise en évidence dans la climatologie PIC 2005, est bien illustrée dans les coupes O-E de la figure 8.8b, qui montre clairement une couche de brise montant des vallées à l'est du PDM ("CV1").

A plus fine échelle, des coupes NO-SE (Fig. 8.8c, "CV2") joignant le CHI au PDM montrent aussi nettement l'établissement des brises entre la vallée et le sommet. La convergence des vents au sommet est en particulier bien visible sur cette figure à 13 h. La figure 8.9 représente la comparaison directe entre direction et vitesse du vent observées et issues de la modélisation à 500 m. Elle montre un très bon accord entre la modélisation et les données in-situ en ce qui concerne la direction du vent au PDM, entre 10 et 14 h. Avant 10 h, la différence entre simulation et observations s'explique par le temps nécessaire au modèle pour ajuster les paramètres physiques (début de simulation à 6 h). Au PDM, à partir de 10 h, du vent d'est inférieur à 2 m.s^{-1} a été observé. La modélisation est cohérente avec ces observations aussi bien sur la figure 8.8 que sur la figure 8.9 à 13 h. Ceci permet aussi de valider le modèle utilisé pour la compréhension des phénomènes locaux de petite échelle.

8.5 Interprétation des masses d'air au CRA et au PDM

8.5.1 Masses d'air au CRA

Nous avons vu dans le paragraphe 7.1.1., que le CRA a été fortement marqué par un pic de pollution à l'ozone entre 8 et 14 h, dans les basses couches (jusqu'à 1 km, d'après ULCO) et les couches supérieures (d'après ALTO). Ce pic de pollution au CRA est probablement à mettre en relation avec le pic de pollution à l'ozone au PDM observé à partir de 10 h (soit deux heures plus tard qu'au CRA). Quelle est l'origine de cette pollution au CRA, qui débute dès 8 h du matin, avant le développement de la production photochimique ? L'analyse PREV'AIR présentée sur la figure 8.10 semble montrer que l'épisode de pollution qui frappe le CRA touche plus généralement la plaine française dans la région. Quelle est l'étendue géographique de cette pollution au dessus du CRA et peut-elle justifier le pic d'ozone au PDM ?

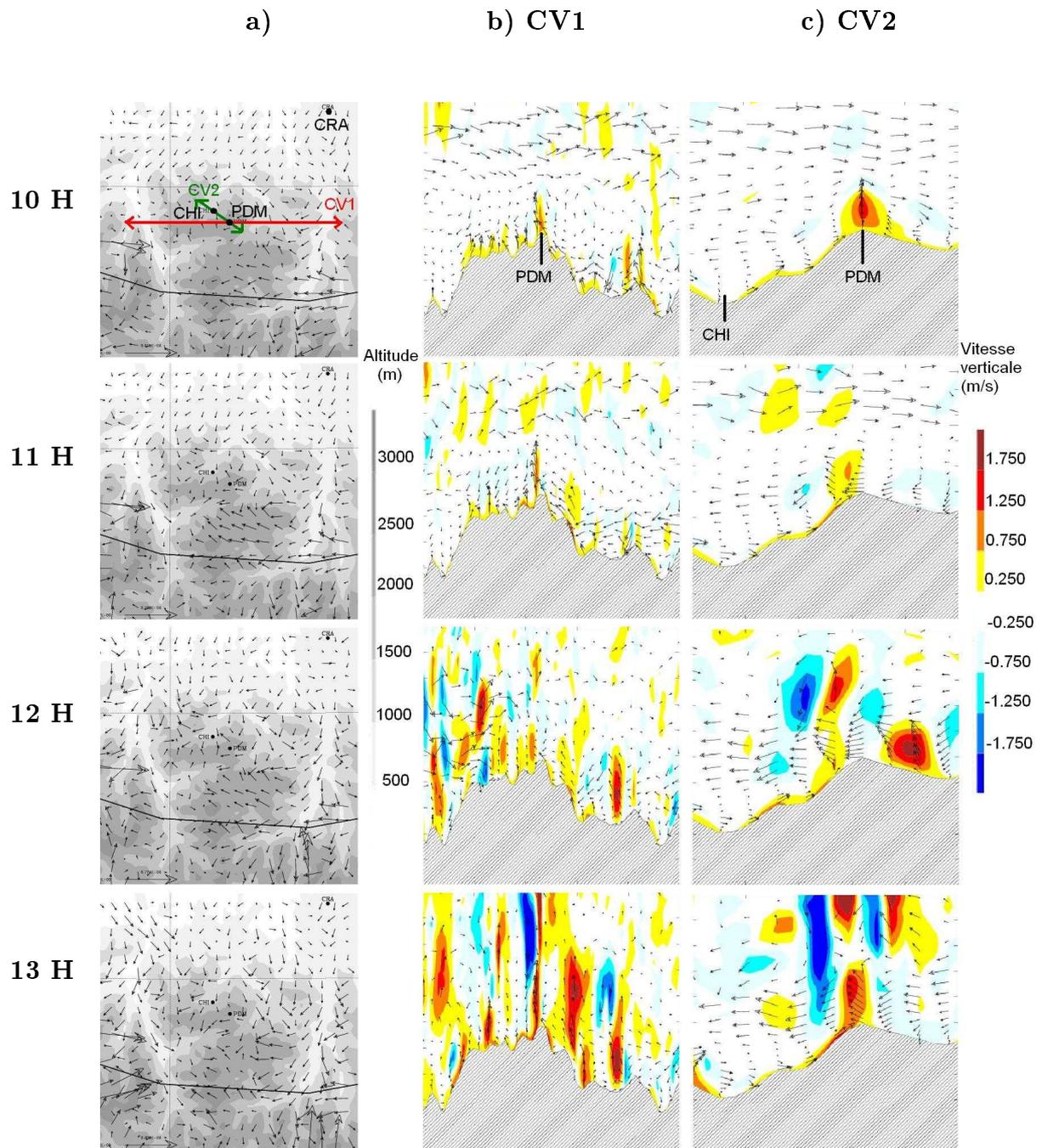


FIG. 8.8 – a) Champ de vent au sol, b) coupes O-E du massif pyrénéen passant par le PDM et c) coupes NO-SE de la vallée joignant le CHI au PDM. Sur les coupes verticales (b et c), le champ de vent est représenté par les flèches et la vitesse verticale par la couleur. Sorties de modèle à 500 m de résolution, le 23 juin à 10, 11, 12, 13 H.

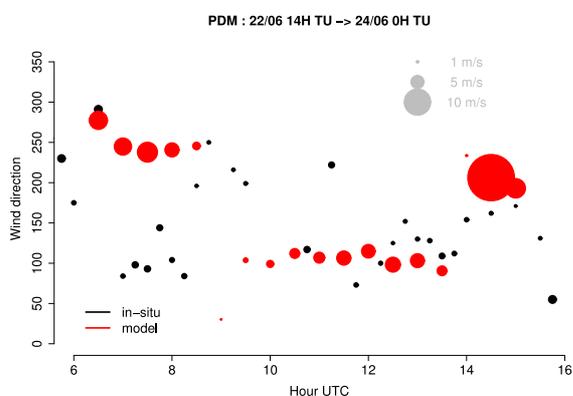


FIG. 8.9 – Vent mesuré (noir) et modélisé (rouge) à 500 m de résolution au PDM.

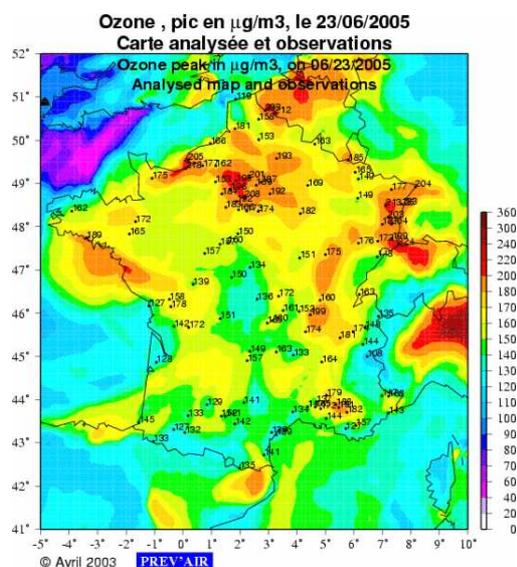


FIG. 8.10 – Analyse PREV'AIR le 23 juin (maximum d'ozone journalier) au-dessus de la France et du nord de l'Espagne.

Pour cette analyse, quatre types de données ont été exploitées :

- Le diagramme hauteur-temps fourni par le lidar ALTO (Fig. 8.11-ALTO), permet de définir 4 masses d'air bien distinctes avant le développement orageux (à 14 h), numérotées de I à IV.
- Les coupes hauteur-temps du traceur de CL permettent de préciser dans un premier temps l'origine, française ou espagnole, de ces masses d'air. L'observation lidar est bien corrélée avec le traceur de CL espagnol (Fig. 8.11- TRACEURS de COUCHE LIMITE).
- Des rétrotrajectoires arrivant au CRA entre 6 et 12 h à 1500 et 2500 m permettent de définir plus distinctement les origines de ces masses d'air. Ces rétrotrajectoires sont présentées sur les figures 8.12 et 8.15. L'altitude le long des rétrotrajectoires est donnée par les figures 8.13 et 8.16.
- Les cartes MOCAGE permettent enfin d'apporter une vision 3D des champs chimiques le long des rétrotrajectoires et de mieux comprendre le déplacement de la pollution (Fig 8.14 et 8.17).

L'analyse des quatre masses d'air est présentée en détail ci-dessous.

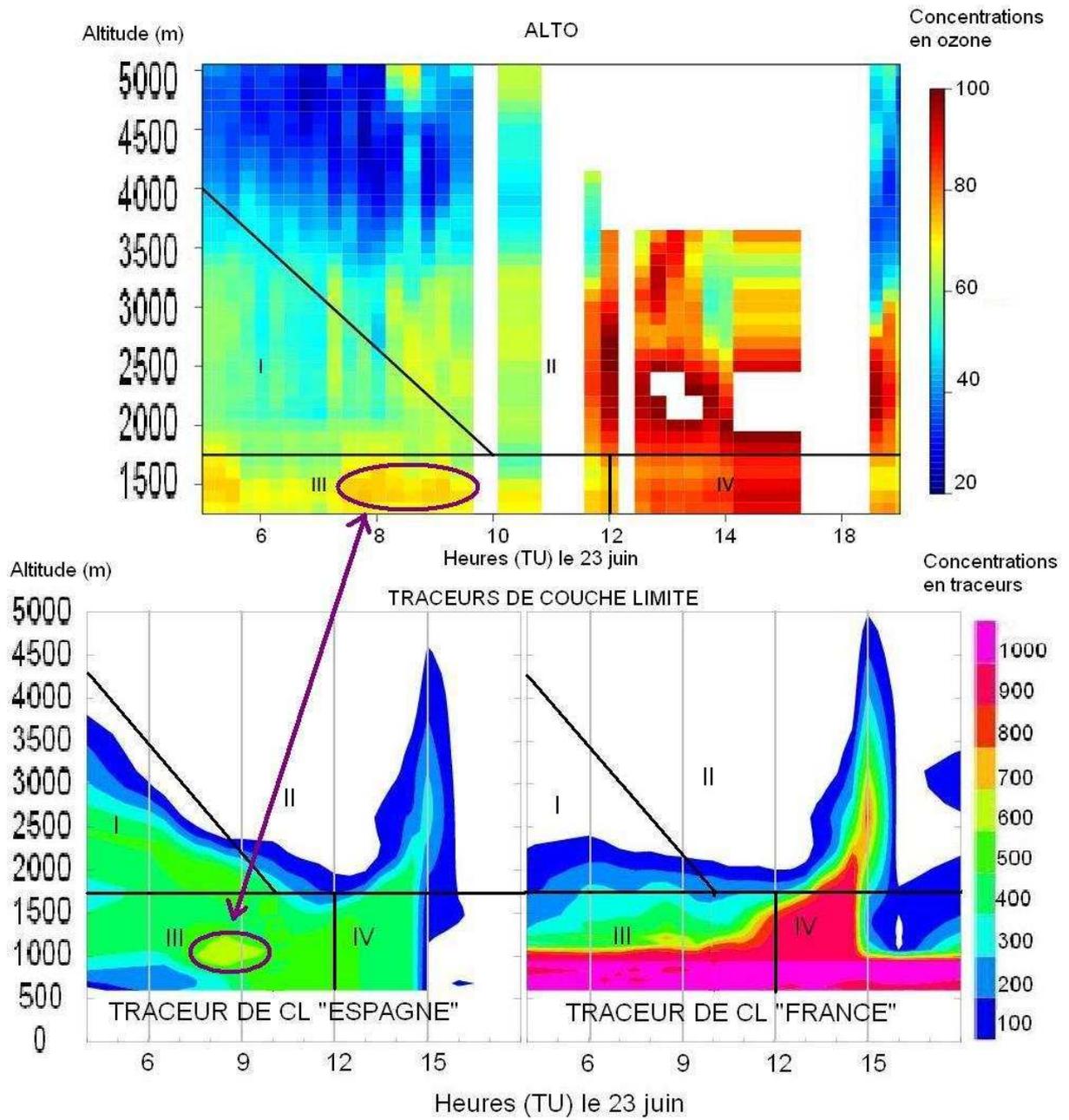


FIG. 8.11 – Coupes hauteur-temps des concentrations d’ozone vues par le lidar ALTO et des traceurs français et espagnols de Més0-NH au-dessus du CRA, entre 5 et 17 h.

Masse d'air I et II (en troposphère libre) / Figures 8.12, 8.13 et 8.14

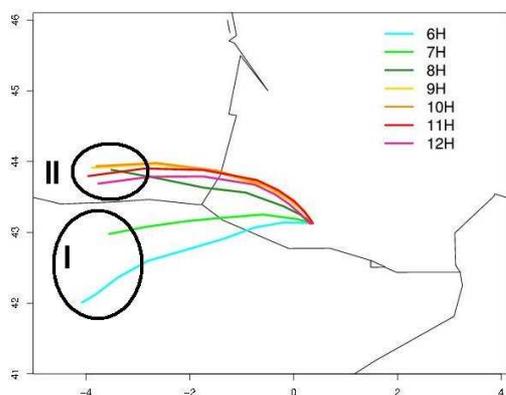


FIG. 8.12 – Rétrotrajectoires arrivant au dessus du CRA à 2500 m de 6 à 12 h.

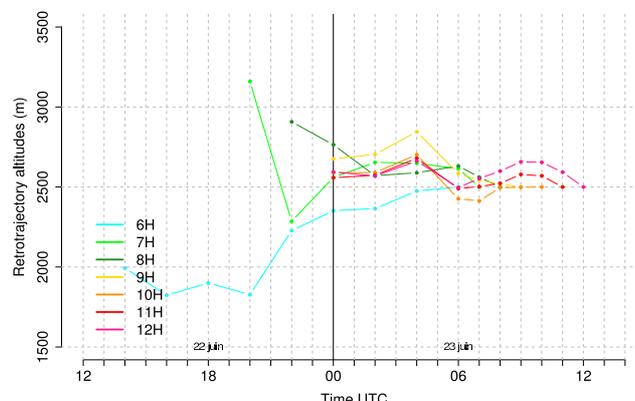


FIG. 8.13 – Altitude le long des rétrotrajectoires arrivant au dessus du CRA à 2500 m de 6 à 12 h.

- La *masse d'air I* se caractérise par des concentrations d'ozone assez uniformes (autour de 60-65 ppb) et par une forte présence de traceur espagnol (400-700 u.a.), à haute comme à basse altitude (Fig. 8.11). Elle provient essentiellement, d'après les rétrotrajectoires de la figure 8.12, du coeur de l'Espagne.

- La *transition entre les masses d'air I et II* sur la figure ALTO (Fig. 8.11-ALTO) suit la même pente que celle faite par le gradient de traceur espagnol. Elle se matérialise bien sur les figures des rétrotrajectoires (Fig. 8.12). En effet, les particules arrivant à 2500 m au dessus du CRA ont deux origines géographiques différentes : intérieur des côtes nord espagnoles pour celles arrivant à 6 et 7 h (I) et Golfe de Gascogne, pour les rétrotrajectoires arrivant à 8, 9 et 10 h (II) (Fig. 8.12).

- La *masse d'air II* plonge progressivement dans les basses couches (Fig. 8.11-ALTO). Elle se caractérise par de fortes valeurs d'ozone, pouvant atteindre 100 ppb ce qui est excessivement élevé entre 2000 et 4000 m. La particularité de cette masse d'air est l'absence nette de traceur de CL espagnol (Fig. 8.11- TRACEURS de COUCHE LIMITE). Cette masse d'air provient du Golfe de Gascogne (Figure 8.12), ce qui justifie l'absence de traceur de CL espagnol.

La figure 8.13 présente l'altitude le long des rétrotrajectoires arrivant au CRA entre 6 et 12 h. A partir de 0 h le 23 juin, les masses d'air gardent la même altitude, et évoluent autour des 2500 m. La figure 8.14 représente les champs d'ozone MOCAGE à 2400 m. Il a été vérifié que les altitudes des rétrotrajectoires restaient comprises entre deux niveaux MOCAGE (2400-2800 m), et que les champs d'ozone présentaient les mêmes grandes structures entre les deux niveaux encadrant l'altitude des rétrotrajectoires. Le champ d'ozone est donc présenté entre 20 h le 22 juin et 12 h le 23 juin, avec un pas de temps de 2 h. Sur chacun des champs ont été superposées les rétrotrajectoires arrivant entre 6 et 12 h au CRA

pour l'altitude correspondante, un symbole matérialise la position de la rétrotrajectoire à l'heure du champ d'ozone tracé. A 2500 m, une différence nette existe entre le parcours des rétrotrajectoires qui arrivent avant ou après 8 h. Avant 7 h (inclus), les masses d'air (qui proviennent du centre de l'Espagne) devancent un front d'ozone qui progresse du SO vers le NE. Après 9 h (inclus), les masses d'air sont derrière le front, ce qui permet de justifier la bulle d'ozone (II) à partir de 10-11 h.

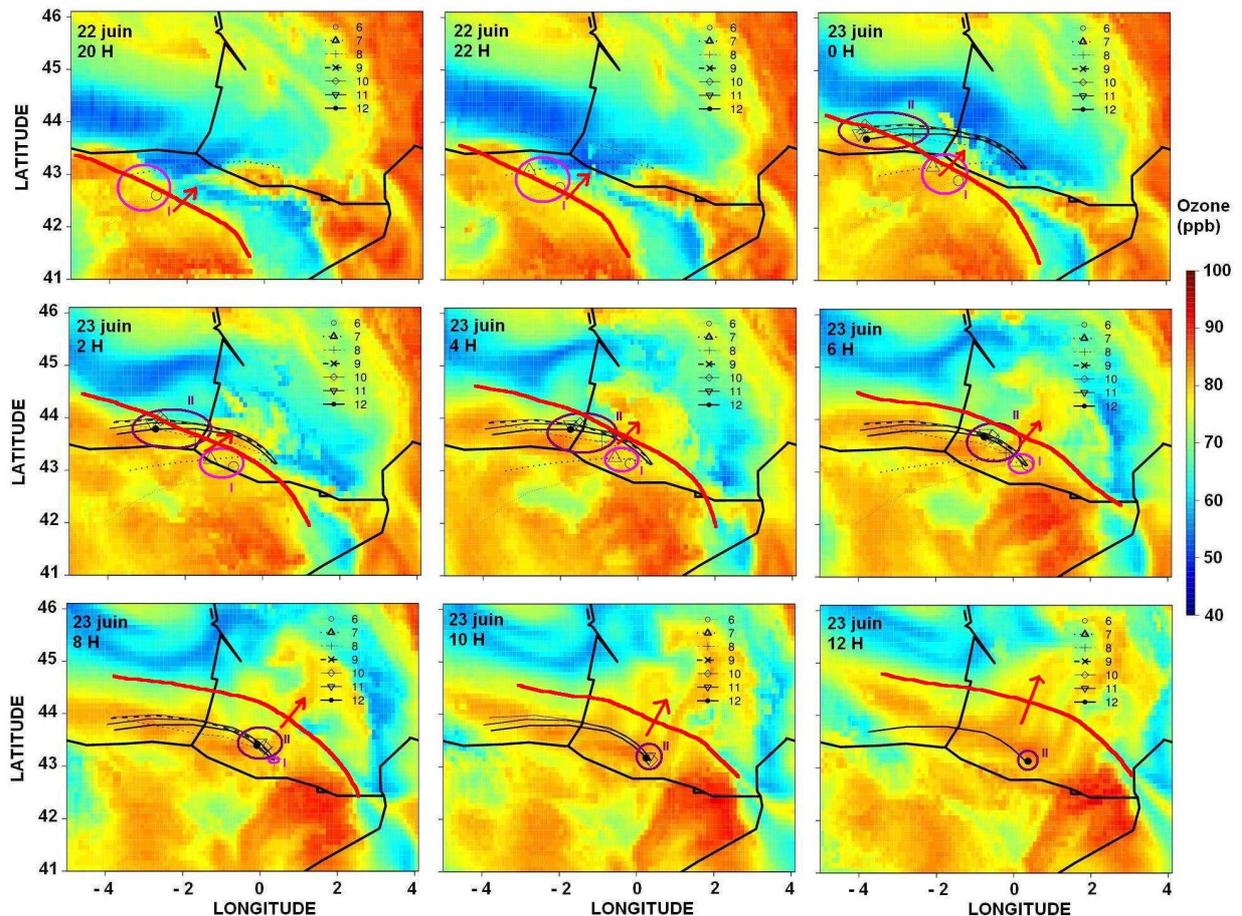


FIG. 8.14 – Champs d'ozone MOCAGE à 2400 m entre 20 h le 22 juin et 12 h le 23 juin aux heures indiquées en haut à gauche des images. Les positions des rétrotrajectoires arrivant au CRA à 2500 m le 23 juin aux heures indiquées par les symboles sont superposées. La progression du front riche en ozone est matérialisé en rouge. En rose et violet sont entourées les positions des rétrotrajectoires des masses d'air I et II respectivement.

Masses d'air III et IV (en couche limite) / Figures 8.15, 8.16 et 8.17

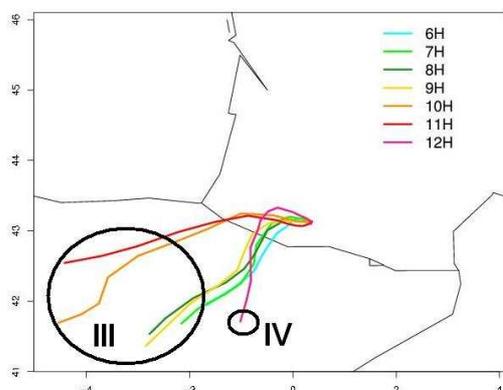


FIG. 8.15 – Rétrotrajectoires arrivant au dessus du CRA à 1500 m de 6 à 12 h.

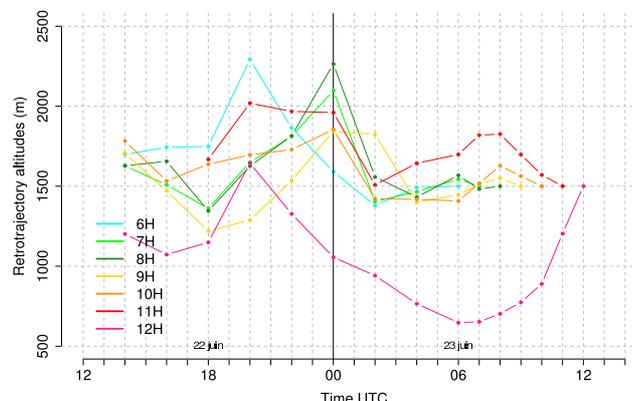


FIG. 8.16 – Altitude le long des rétrotrajectoires arrivant au dessus du CRA à 1500 m de 6 à 12 h.

- La *masse d'air III* se caractérise par des niveaux élevés en ozone variant de 65 à 80 ppb; en particulier, la bulle d'ozone vue par le lidar ALTO entre 7 h 30 et 9 h coïncide avec une poche de traceur espagnol, présent sur la même période à 600-700 u.a. (Fig. 8.11-ALTO). Les particules de la masse d'air III proviennent toutes d'Espagne, mais de régions assez différentes (Fig. 8.15) : coeur de l'Espagne à 12 h et avant 10 h, sud des côtes nord espagnoles à 10 et 11 h. A partir de 10 h, les rétrotrajectoires présentent la caractéristique commune de toutes survoler la plaine française avant d'arriver au CRA, alors qu'avant, elles franchissent les Pyrénées et parviennent directement au CRA.

- La *masse d'air IV* se caractérise par des concentrations supérieures à 80 ppb dès 12 h, qui peuvent dépasser les 90 ppb (Fig. 8.11-ALTO). Les particules de cette masse d'air proviennent du coeur de l'Espagne. La figure 8.11-TRACEURS met bien en évidence le fort développement vertical de la CL française avec plus de 900 u.a. de traceur français présent à 1500 m.

L'altitude le long de chacune des rétrotrajectoires est donnée par la figure 8.16. Excepté pour la rétrotrajectoire arrivant à 12 h à 1500 m au dessus du CRA (masse d'air IV), les rétrotrajectoires de la masse d'air III évoluent entre 1300 et 2300 m d'altitude, et en moyenne vers 1700 m le 22 juin à partir de 12 h et autour de 1500 m le 23 juin. De même que précédemment, il a été vérifié que les champs d'ozone présentaient les mêmes grandes structures entre les différents niveaux encadrants l'altitude des rétrotrajectoires (1300, 1600, 2000 et 2400 m). La figure 8.17 représente donc les champs d'ozone à 1600 m fournis par MOCAGE et les rétrotrajectoires arrivant entre 6 et 11 h au CRA superposées (la rétrotrajectoire arrivant à 12 h a été supprimée de la comparaison car l'altitude de la masse d'air n'est pas comparable à celle des autres rétrotrajectoires). Les particules suivent un front d'ozone qui évolue du SO vers le NE en Espagne et qui atteint la France à partir

de 0 h le 23 juin. Ce front justifie des concentrations élevées en ozone dès 5 h, oscillant entre 65 et 75 ppb jusqu'à 12 h.

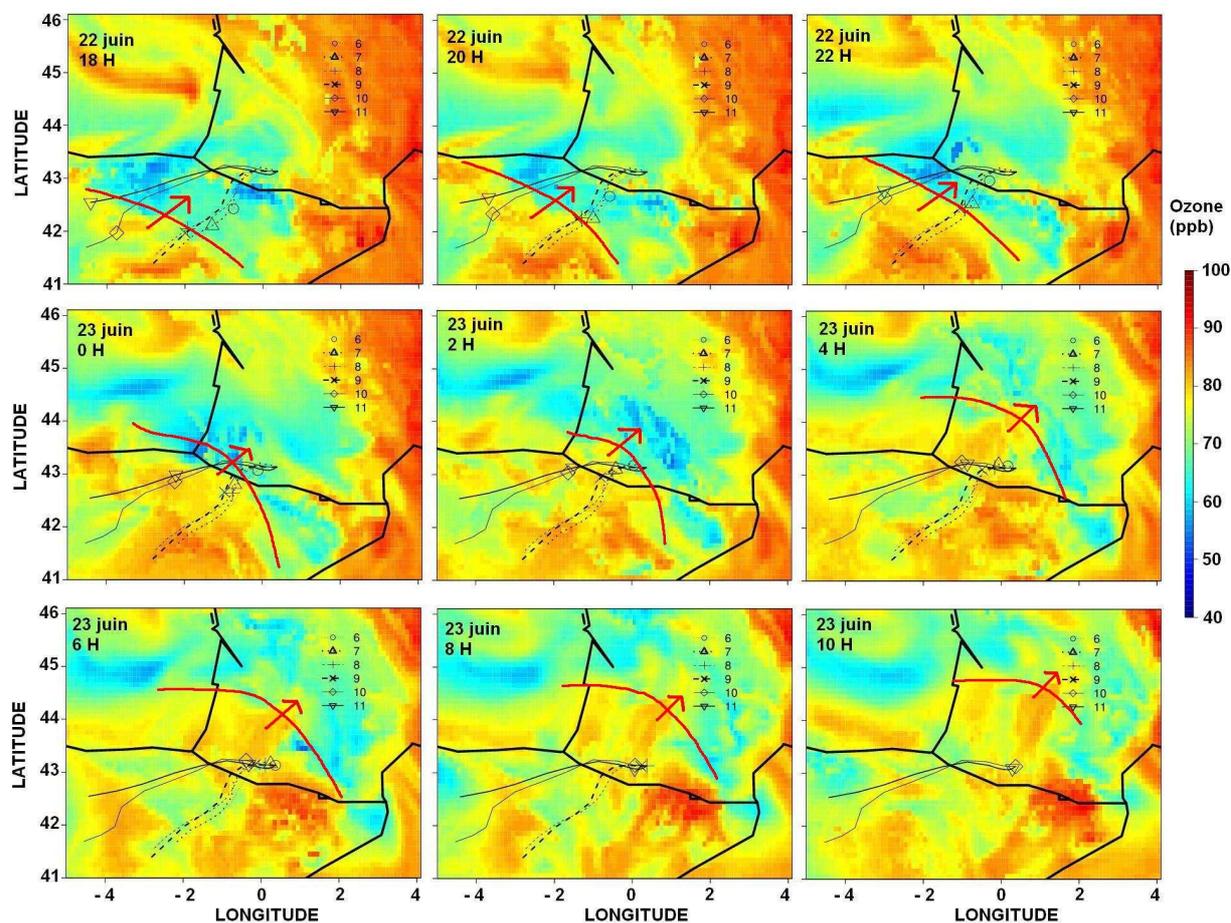


FIG. 8.17 – Champs d’ozone MOCAGE à 1600 m entre 18 h le 22 juin et 10 h le 23 juin aux heures indiquées en haut à gauche des images. Les positions des rétrotrajectoires arrivant au CRA à 1500 m le 23 juin aux heures indiquées par les symboles sont superposées. La progression du front riche en ozone est matérialisé en rouge.

L’analyse couplée des rétrotrajectoires et des simulations MOCAGE le long des rétrotrajectoires a permis de comprendre les différentes observations réalisées, en particulier avec les lidars, au CRA. La pollution à l’ozone au CRA autour de 1500 m à partir de 5 h a été identifiée et provient d’un front d’ozone qui balaye l’Espagne à 1500 m du SO vers le NE, et qui atteint la France à partir du 23 juin à 0 h. La pollution observée entre 2000 et 4000 m à partir de 10 h le 23 juin provient quant à elle de la zone côte nord espagnole / Golfe de Gascogne.

8.5.2 Masses d'air au PDM

Le 23 juin a été caractérisé, la nuit, par des concentrations en ozone particulièrement élevées aux trois stations avec des concentrations 10 à 20 ppb supérieures aux moyennes journalières de l'ensemble de la campagne. Il est aussi sujet à un épisode de pollution à l'ozone au PDM en situation de brise (alors que typiquement, les journées de brise y sont caractérisées par un minimum d'ozone en journée). Comment expliquer ce pic de pollution synchrone au CRA et au PDM ? De la même manière que pour l'analyse du pic de pollution au CRA, nous allons utiliser les rétrotrajectoires aboutissant à différentes heures de la journée du 23 juin au PDM. Selon l'échelle pertinente pour l'analyse, les rétrotrajectoires ont été calculées dans le seul modèle à 8 km de résolution, ou bien en cascade à partir du modèle à 500 m de résolution. Nous utiliserons aussi les résultats de Mésos-NH sur les traceurs de CL et les simulations réalisées avec MOCAGE.

Traceurs de CL

La figure 8.18 représente les variations diurnes des concentrations de traceur de CLA "France" et "Espagne", modélisées par Mésos-NH au-dessus du PDM à partir du 22 juin à 14 h jusqu'au 23 juin à 18 h. Le traceur de CL espagnol est présent en moyenne jusqu'à 14 h dans une concentration de 100-200 u.a. au PDM.

Au moment du pic d'ozone au PDM, entre 11 et 14 h, le traceur de CL français atteint presque 700 u.a. mais le traceur espagnol est également à plus de 400 u.a. Les valeurs élevées en traceur français renseignent sur l'origine récente de la masse d'air : la masse d'air présentant une concentration élevée en traceur français, elle n'a pas eu le temps de se mélanger et renforce l'hypothèse d'un transport rapide de la CL française vers le PDM.

La présence significative de traceur espagnol est à relier à l'histoire plus ancienne de la masse d'air. La figure 8.19 représente la présence du traceur espagnol à 2500 m (il s'agit de l'altitude moyenne des particules arrivant au sol au PDM entre 4 et 13 h, ce qui sera précisé par la suite) à partir de 14 h le 22 juin avec un pas de temps de 8 h. Dès 14 h le 22 juin, la concentration en traceurs espagnols varie entre 100 et 800 u.a. à 2500 m dans le NO de l'Espagne. On voit bien la masse d'air espagnole envahir progressivement le SO de la France (entourée en orange sur la figure), poussée par un flux de SO. A 14 h le 23 juin, des résidus de cette masse sont encore visibles sur le relief pyrénéen, atteignant 100 à 200 u.a. dans la zone PIC 2005.

Cette première analyse des traceurs de CL semble montrer que les niveaux de fond élevés en ozone la nuit du 22 au 23 juin au PDM seraient liés à une pollution espagnole, plus ancienne. Le pic de pollution entre 10 et 14 h au PDM s'expliquerait quant à lui par du transport rapide venant de la plaine, elle aussi chargée en ozone comme le montrent les mesures des analyseurs ozone et CO et des lidars au CRA. Ceci est précisé dans ce qui suit.

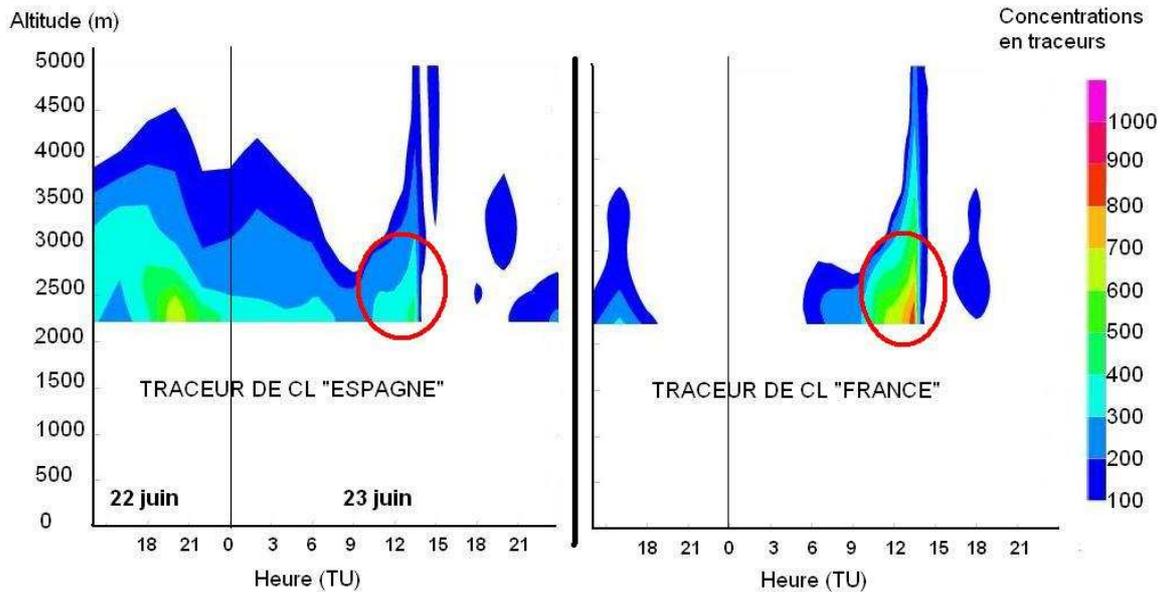


FIG. 8.18 – Coupes hauteur-temps des traceurs français et espagnols au-dessus du PDM. Les cercles rouges montrent qu'il s'agit d'air de CL à la fois française et (plus anciennement) espagnole.

Caractéristiques des rétrotrajectoires

Des rétrotrajectoires arrivant au sommet du PDM entre 0 et 13h30 le 23 juin ont été calculées afin de déterminer l'origine des concentrations de fond importantes en ozone pendant cette période, ainsi que celle du pic de pollution qui s'est produit à partir de 10 h. Nous présentons ici plus spécifiquement les rétrotrajectoires qui arrivent au PDM à 4 h, puis entre 6 et 13 h avec un pas de temps d'une heure. 6 h correspond à l'amorce des brises ascendantes au sommet du PDM. L'ensemble de ces rétrotrajectoires est présenté sur la figure 8.20. Un schéma récapitulatif est aussi donné sur cette figure. Selon l'heure d'arrivée des particules au PDM, les masses d'air ne suivent pas les mêmes trajectoires, en particulier à partir des Pyrénées (qu'elles franchissent plus ou moins à l'ouest du PDM selon les heures d'arrivée des rétrotrajectoires) :

- Les masses d'air arrivant au PDM avant 5 h franchissent la chaîne pyrénéenne et parviennent ainsi directement au PDM.
- Les masses d'air arrivant au PDM entre 6 et 9 h franchissent les Pyrénées un peu plus à l'ouest du PDM que précédemment. Elles parviennent au PDM par l'ouest du massif.
- Les masses d'air arrivant au PDM à 10 et 11 h franchissent les Pyrénées dans la direction sud-nord aussi, mais contournent le PDM par le nord ou le sud. Elles se retrouvent en vallée à l'est du PDM. Lors de l'établissement franc des brises de pente (vers 8-9 h),

8.5 Interprétation des masses d'air au CRA et au PDM

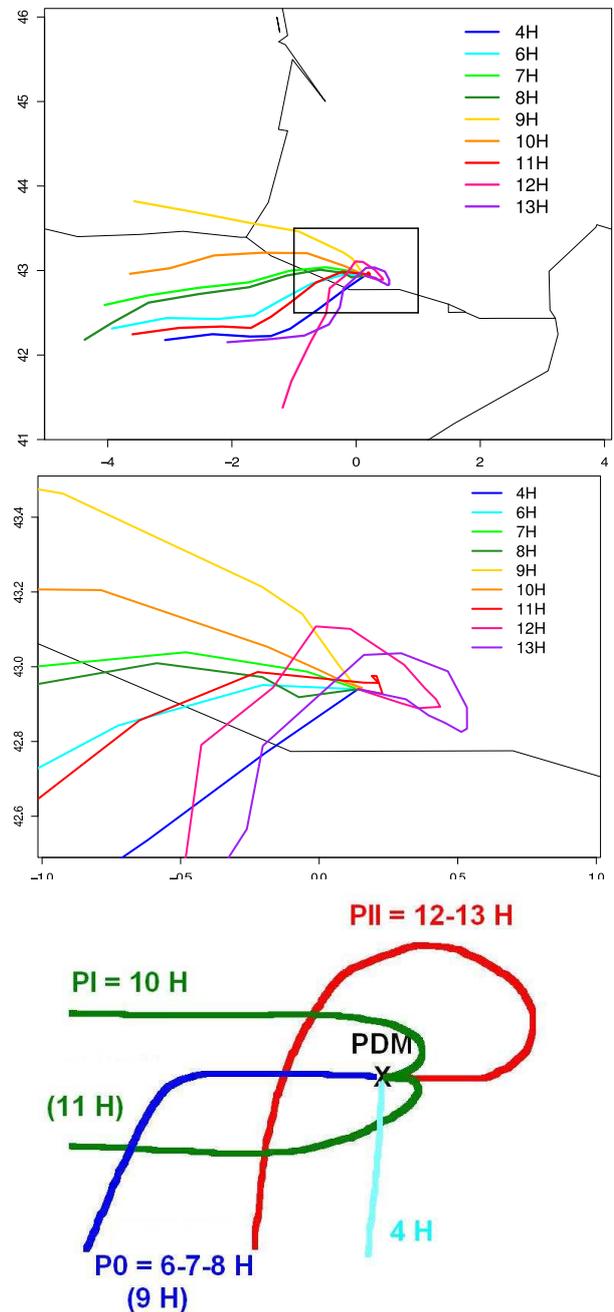
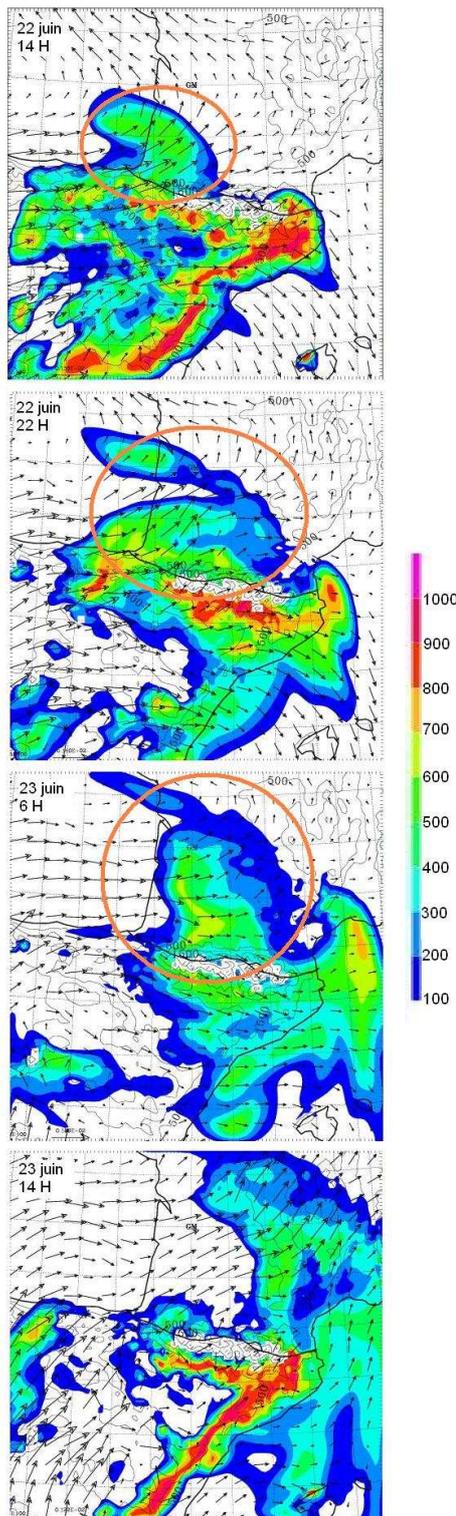


FIG. 8.19 – Concentration en traceur de CL espagnol à 2500 m de 14 h le 22 juin à 14 h le 23 juin, avec un pas de temps de 8 h. La progression de la masse d'air espagnole qui envahit le SO de la France est entourée en orange.

FIG. 8.20 – Rétrotrajectoires des particules arrivant au PDM à 4 h et entre 6 et 13 h. Zoom (milieu) et schéma récapitulatif (bas).

elles changent de direction et parviennent ainsi au PDM par l'est.

- Les masses d'air parviennent au PDM à 12 et 13 h avec une trajectoire en spirale : franchissement des Pyrénées à l'ouest du PDM, mais à une longitude proche, contournement par l'ouest du PDM, passage au dessus de la plaine française, retour vers les Pyrénées, à l'est cette fois du PDM, séjour en vallée française à l'est du PDM et arrivée au PDM par l'est.

L'altitude le long des rétrotrajectoires est représentée sur la figure 8.21. De même que précédemment pour les rétrotrajectoires, un schéma récapitulatif donne les altitudes, le long des rétrotrajectoires, en fonction de caractéristiques communes (les altitudes ont été prises relativement au niveaux MOCAGE afin de faciliter l'analyse qui suivra) :

- Les masses d'air arrivant au PDM jusqu'à 8 h évoluent à une altitude constante, comprise entre 2000 et 2400 m.

- Les masses d'air arrivant au PDM à 9 et 10 h évoluent à une altitude supérieure, autour de 2800 m, avant de plonger vers le PDM.

- L'altitude des masses d'air arrivant au PDM après 11 h varie beaucoup mais se caractérise principalement par la mise en évidence nette du phénomène de brise qui amène de l'air des basses couches en haut du PDM dans les heures précédant l'arrivée.

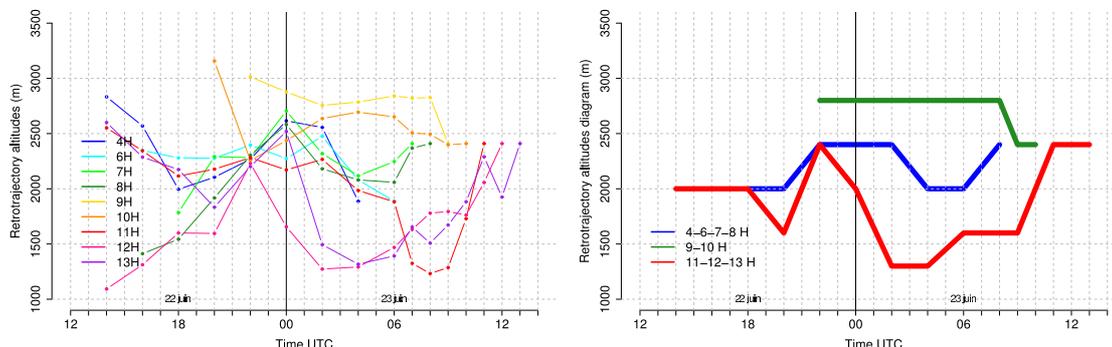


FIG. 8.21 – Altitude des particules le long des rétrotrajectoires de Méso-NH arrivant au PDM à 4 h et entre 6 et 13 h (à gauche). Schéma récapitulatif à droite.

A partir de l'analyse des rétrotrajectoires (évolution et altitude), trois périodes ont été définies : la période P0, bien avant le pic de pollution au PDM, entre 4 et 8 h; la période PI, centrée autour de 10 h, qui correspond à l'amorce du pic de pollution au PDM et enfin la période PII, qui débute après 11 h, pendant le pic de pollution. 9 et 11 h constituent des régimes transitoires. Une attention particulière sera accordée aux régimes établis (P0, PI et PII).

Avant le pic de pollution : P0 / Figure 8.22

Les masses d'air proviennent globalement du NO de l'Espagne (Fig. 8.20). On peut noter qu'avant 6 h, les masses d'air circulent en Espagne jusqu'à 2 h environ, franchissent les Pyrénées à une altitude supérieure à celle du PDM et plongent ensuite vers le PDM. Au delà de 6 h, la figure 8.21 montre que les masses d'air montent au PDM par l'ouest. Toutes ces masses d'air gardent une altitude relativement constante, comprise entre 2000 et 2500 m, le long des rétrotrajectoires.

La figure 8.22 présente les champs d'ozone MOCAGE entre 22 h le 22 juin et 8 h le 23 juin, à 2000 ou 2400 m selon l'altitude moyenne des rétrotrajectoires arrivant au PDM entre 4 et 8 h (l'altitude des champs d'ozone utilisés correspond à l'altitude des rétrotrajectoires présentée sur le schéma de la figure 8.21). Sont superposées aux champs d'ozone les rétrotrajectoires arrivant entre 4 et 8 h au PDM. Les particules des différentes masses d'air de P0 appartiennent toutes à la même nappe de pollution très chargée en ozone, présentant des concentrations comprises entre 75 et 80 ppb entre 2000 et 2500 m, présente en Espagne dès le 22 juin après midi, et s'évacuant vers le NE, en direction du SO de la France. Cette vague d'ozone en altitude justifie des concentrations de fond relativement élevées en fin de nuit et le matin au PDM.

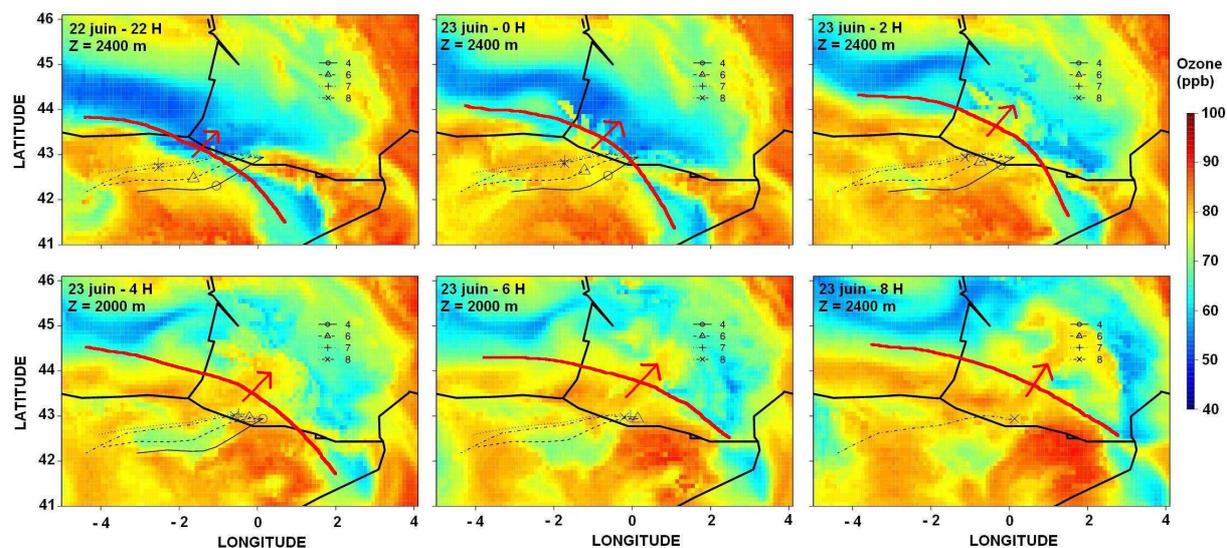


FIG. 8.22 – Champs d'ozone MOCAGE à 2000 et 2400 m (altitude indiquée en haut à gauche des images) entre 22 h le 22 juin et 8 h le 23 juin aux heures indiquées en haut à gauche des images. Les positions des rétrotrajectoires arrivant au sommet du PDM (environ 2400 m) le 23 juin aux heures indiquées par les symboles sont superposées. La progression du front d'ozone est matérialisé en rouge.

Première phase du pic de pollution : PI / Figure 8.23

La première phase du pic de pollution (PI, 10 h) se caractérise par des masses d'air qui proviennent du nord de l'Espagne. A partir de 0 h le 23 juin, les particules d'air traversent les Pyrénées d'ouest en est, à une altitude comprise entre 2500 et 3000 m. Elles remontent au PDM par l'est, ceci est cohérent avec l'observation des données de surface au PDM, caractérisées par du vent d'est d'après la figure 8.4-DIR. Les particules évoluent à une altitude comprise entre 2500 et 3000 m et n'ont que de faibles mouvements verticaux.

La figure 8.23 présente les champs d'ozone MOCAGE entre 0 et 10 h le 23 juin, à 2400 ou 2800 m selon l'altitude de la rétrotrajectoire arrivant au PDM à 10 h. La masse d'air concernée semble appartenir à la même vague d'ozone que celle décrite précédemment (P0) malgré une fin de parcours des trajectoires différente; cette dernière semble en effet avoir une étendue géographique très importante, couvrir une grande partie du NO de l'Espagne, et aussi avoir une extension verticale importante : cette vague de pollution couvre au minimum la hauteur 2000-2800 m.

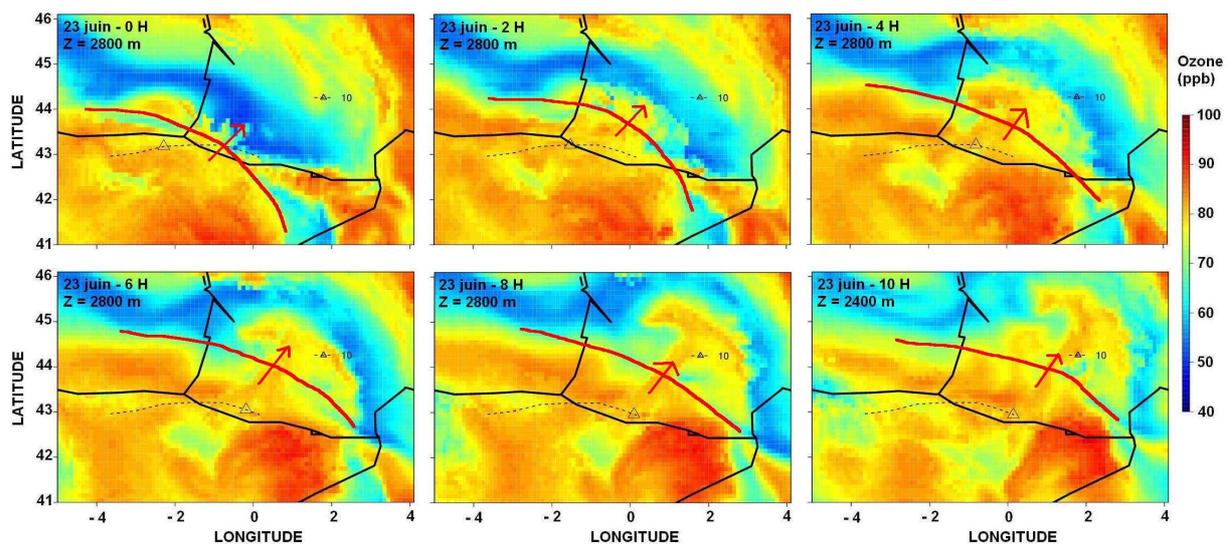


FIG. 8.23 – Champs d'ozone MOCAGE à 2400 et 2800 m (altitude indiquée en haut à gauche des images) entre 0 et 8 h le 23 juin aux heures indiquées en haut à gauche des images. Les positions de la rétrotrajectoire arrivant au sommet du PDM (environ 2400 m) le 23 juin à 10 h est superposée. La progression du front d'ozone est matérialisé en rouge.

Avant 10 h, les masses d'air arrivant au PDM circulent depuis le 22 juin après midi en Espagne à une altitude comprise entre 2000 et 3000 m, où on voit nettement se former puis avancer une vague d'ozone qui finit par envahir le SO de la France significativement à partir de 4 h. Cela est résumé sur les figures 8.22 et 8.23 (pour les masses d'air P0 et P1 respectivement) et justifie des concentrations élevées en ozone au PDM. Ces observations sont cohérentes avec les commentaires développés sur la progression du traceur de CL espagnol et la figure associée (Fig. 8.19).

Régime de transition de 11 h : Figure 8.24

Le régime de brise s'amorce dès 6 h du matin en altitude, au niveau du sommet du PDM. A l'échelle de la vallée ou du massif (Fig. 8.8), il n'a été vraiment mis en évidence par le modèle qu'à partir de 10 h. Une des caractéristiques de la rétrotrajectoire de 10 h par rapport aux précédentes est la montée de la masse d'air au PDM non par l'ouest comme avant, mais par l'est. Ceci est dû à un retour de la particule, induit par le changement de direction des brises, qui se produit dans la vallée située à l'est du PDM (la vallée d'Aure). Ce retour est perceptible dans la rétrotrajectoire de 10 h à 500 m de résolution, mais est bien plus marqué dans celle de 11 h. C'est pourquoi il est présenté sur la figure 8.24. Ce rebours de la particule met bien en évidence la bascule de vent en vallée lors de l'établissement des brises. A partir de 11 h, les masses d'air circulent vraiment en vallée, à basse altitude, avant d'atteindre le sommet du PDM.

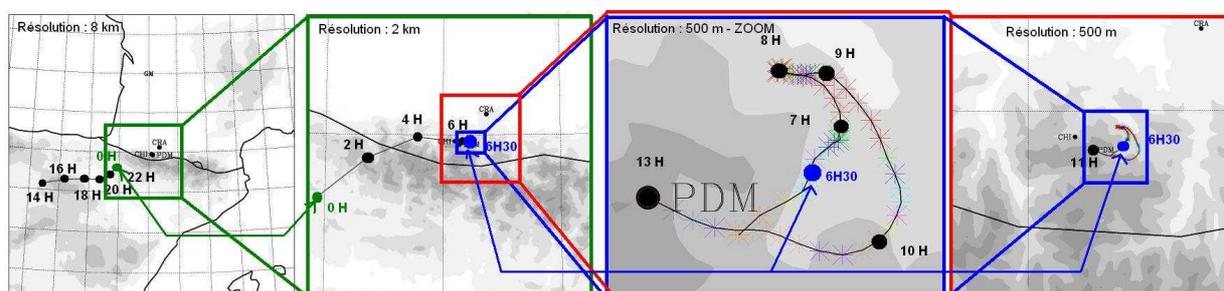


FIG. 8.24 – Rétrotrajectoire de la particule arrivant à 11 h au PDM, réalisée en cascade avec les modèles à 8 km, 2 km et 500 m de résolution. Représentation par pas de 5 min à 500 de résolution et de 2 H à 2 et 8 km de résolution.

Seconde phase du pic de pollution : PII

La phase PII du pic de pollution (12 et 13 h) est caractérisée par des particules qui réalisent une trajectoire en spirale autour du PDM, leur permettant de passer au dessus de la plaine du CRA à relativement basse altitude. La figure 8.25 détaille la spirale décrite par la rétrotrajectoire arrivant à 13 h. La masse d'air évolue tout d'abord au dessus de l'Espagne, franchit les Pyrénées puis circule au dessus de la plaine française, non loin du CRA. Finalement, elle s'introduit dans une vallée située à l'est du PDM, repart vers l'ouest pour atteindre le sommet du PDM par l'est.

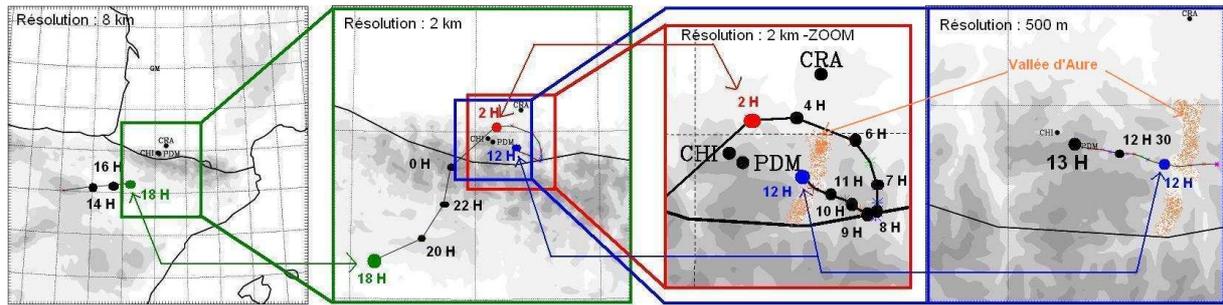


FIG. 8.25 – Rétrotrajectoire de la particule arrivant à 13 h au PDM, réalisée en cascade avec les modèles à 8 km, 2 km et 500 m de résolution. Représentation par pas de 5 min à 500 de résolution, de 30 min de 12 h à 6 h et de 2 h entre 6 et 18 h à 2 km de résolution et de 2 h à 8 km de résolution. Vallée d'Aure représentée en orange.

D'après les figures 8.20 et 8.21, les rétrotrajectoires de 12 et 13 h ne présentent pas tout à fait les mêmes origines jusqu'au 23 juin à 2 h : la masse d'air arrivant à 12 h provient du sud alors que celle arrivant à 13 h de l'ouest de l'Espagne, avec l'une et l'autre des altitudes différentes. Avant 22 h, la masse d'air qui arrive au PDM vers 12 h circule en dessous de 2000 m, celle qui arrive à 13 h au dessus de 2000 m. Mais à partir de 2 h, l'évolution des masses d'air est quasi similaire : de 2 à 6 h, elles évoluent dans le piémont pyrénéen, à proximité de la plaine du CRA, entre 1300 et 1500 m. Puis elles pénètrent en vallées pyrénéennes à partir de 6 h, et particulièrement en vallée d'Aure à partir de 6 h-6 h 30 pour la rétrotrajectoire qui arrive à 12 h et à partir de 11 h pour la rétrotrajectoire arrivant à 13 h. Dans ce dernier cas, entre 6 et 11 h, les particules circulent dans la vallée à l'est de la vallée d'Aure (Fig. 8.25). Le phénomène de brise est bien visible sur l'altitude des rétrotrajectoires à partir de 6 h : les particules s'élèvent alors de 1000 m et atteignent le PDM par le flanc est.

La figure 8.26 montre les concentrations d'ozone simulées par MOCAGE le long des rétrotrajectoires Méso-NH arrivant au PDM pendant PII. L'air arrivant au PDM à 12 et 13 h semble se charger principalement en ozone entre 2 et 6 h, c'est-à-dire au dessus de la plaine du CRA (à une altitude comprise entre 1200 et 1500 m, d'après les figures 8.25 et 8.21). L'enrichissement de la masse d'air en ozone se comprend bien si on considère la figure ALTO dans les plus basses couches (Fig. 8.11) : les particules qui arrivent au PDM à partir de 11 h circulent à basse altitude (entre 1000 et 1500 m) au dessus de la plaine française entre 4 et 6 h, période qui coïncide avec une bulle d'ozone au CRA vers 1500 m pouvant atteindre 75 ppb d'ozone. La figure 8.27, représentant le champ d'ozone MOCAGE aux altitudes des rétrotrajectoires de PII permet de voir l'étendue géographique de la bulle de pollution observée au CRA : le profil d'ozone obtenu avec ALTO au dessus du CRA est représentatif de la plaine environnante jusqu'aux vallées pyrénéennes. Cela explique aussi la simultanéité du pic d'ozone au PDM et au CRA, bien que la masse d'air arrivant au PDM l'après midi n'ait circulé autour du CRA qu'en deuxième partie de nuit.

8.5 Interprétation des masses d'air au CRA et au PDM

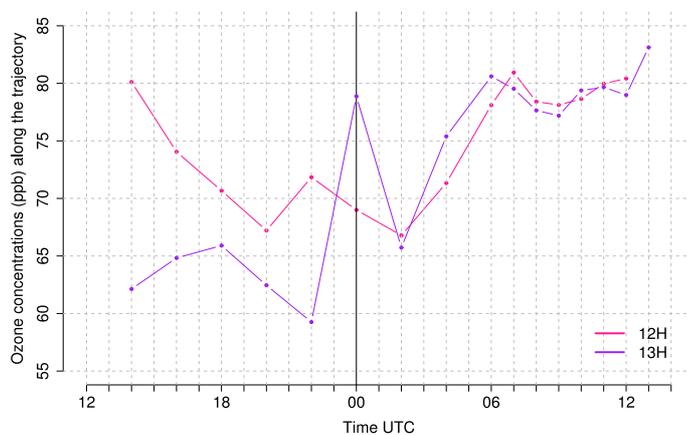


FIG. 8.26 – Concentrations d’ozone simulées par MOCAGE le long des rétrotrajectoires de Més0-NH arrivant au PDM à 12 et 13 h.

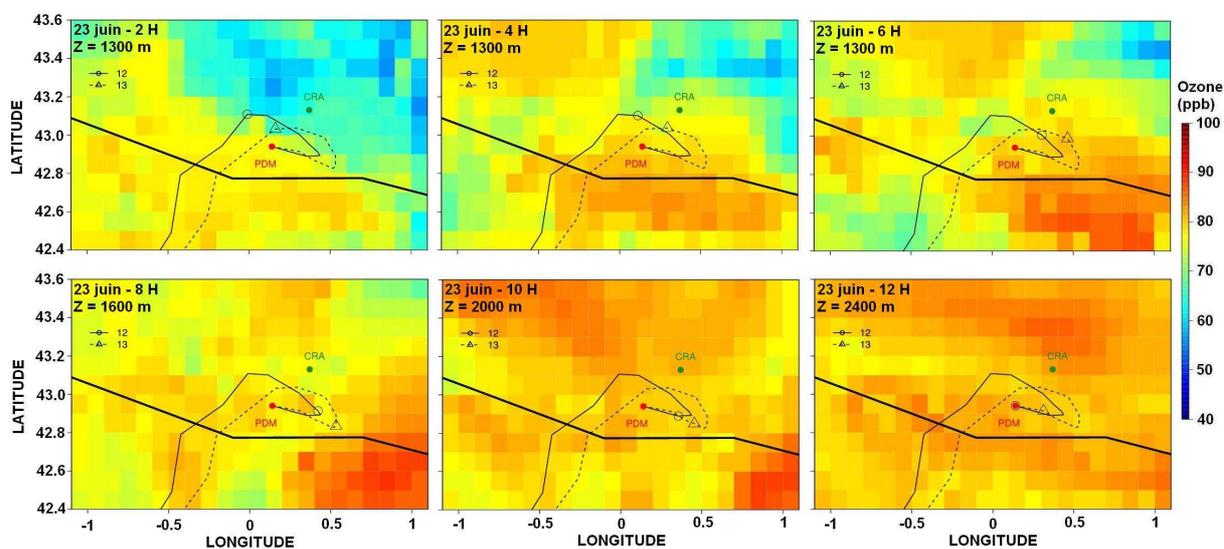


FIG. 8.27 – Champs d’ozone MOCAGE entre 1300 et 2400 m (altitude indiquée en haut à gauche des images) entre 2 et 12 h le 23 juin aux heures indiquées en haut à gauche des images. Les positions des rétrotrajectoires Més0-NH arrivant au sommet du PDM (environ 2400 m) le 23 juin à 12 et 13 h sont superposées.

8.6 Conclusions et bilan de l'épisode de pollution

L'épisode de pollution du 22-23 juin sur la zone PIC 2005 s'est déroulé dans des conditions anticycloniques caractérisées par un flux de sud-ouest. Une vague de pollution photochimique bourgeonne le 22 juin à l'ouest et au centre de l'Espagne et se dirige en direction du nord-est, vers le sud-ouest de la France. L'arrivée de cette vague de pollution permet d'expliquer des niveaux de fond élevés au PDM la nuit et jusqu'à 10 h, ainsi que les bulles d'ozone observées au CRA (à 5 h, de 7 h à 9 h à 1500 m et à partir de 8-9 h au dessus de 2000 m au CRA). Le pic de pollution observé à partir de 10 h au PDM a quant à lui une double origine liée à l'influence directe de la CL française, et celle indirecte de la CL développée la veille en Espagne :

- les simulations MOCAGE ont permis de montrer que le profil d'ozone au dessus du CRA obtenu par le lidar ALTO est bien représentatif de la plaine alentour, jusqu'aux vallées pyrénéennes,

- l'altitude le long des rétrotrajectoires montre du transport venu de plaine (entre 1300 et 1500 m), depuis la région du CRA après un transit dans les vallées situées à l'est du Pic du Midi et une remontée finale par les brises ascendantes.

Le pic de pollution est donc lié à une pollution générale venue du sud-ouest, observée au CRA par ALTO en début de matinée, puis amenée vers les sommets dans la journée par les brises ascendantes. Ce pic de pollution est une conséquence directe du transport à l'échelle synoptique (et non seulement de production locale sur le piémont pyrénéen, comme l'analyse rapide des données de la campagne le laissait supposer), où les brises de pentes ont un impact évident sur la pollution observée en altitude. Il met bien en évidence le problème de la pollution transfrontière France-Espagne, très difficile à quantifier (et qui souligne l'importance, au sein de l'Europe, de politiques et de réglementations communes relatives à la qualité de l'air).

Pour résumer, ce cas d'étude présente tout à fait la dualité des stations d'altitude, sous l'influence de l'échelle synoptique et soumise à l'influence locale des basses couches sous l'effet des brises de pente.

Conclusions et perspectives

Les mesures anciennes d'ozone réalisées au Pic du Midi ont montré une augmentation de l'ozone troposphérique régulière de 1.6% par an depuis le début du XX^{ème} siècle et jusque dans les années 1990. Les réseaux de mesures internationaux ont eux aussi enregistré une nette augmentation dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Cette évolution semble toutefois s'être ralentie depuis une décennie. Une grande incertitude demeure sur le bilan de l'ozone troposphérique dans les prochaines décennies.

Une série de mesures pluri-décennale, effectuées loin des sources directes de pollution (particulièrement en altitude), est donc indispensable pour préciser les différents scénarios de changement climatique et de composition chimique de l'atmosphère. Les données de surface sont en effet essentielles pour les modèles atmosphériques (sans donnée fiable à l'entrée d'un modèle, aucune donnée fiable ne peut être obtenue en sortie). Elles servent à alimenter et à valider les modèles de prévision de la qualité de l'air à l'échelle nationale et européenne. De plus, les décennies à venir devraient voir émerger les observations de la pollution atmosphérique de la basse atmosphère par mesure satellitaire. Les stations de surface sont aussi un atout précieux pour la calibration des données satellitaires à partir de points fixes, et la validation de ces observations satellitaires. Le service d'observation PAES est né dans ce contexte.

En France, la surveillance de l'ozone est bien assurée en zone urbaine (par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air, AASQA), et aussi en zone rurale (le réseau MERA, coordonné par l'ADEME), mais pas en altitude. Ce manque d'observation de la pollution atmosphérique en altitude en France a convaincu l'ADEME et le CNRS de financer ma thèse, dans le cadre d'une bourse BDI (Bourse Docteur Ingénieur), et l'ADEME et l'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers), et de financer le service d'observation PAES. Ce dernier a désormais 3 ans de fonctionnement.

Le principal objectif de cette thèse portait sur l'exploitation scientifique et la valorisation du travail d'observation réalisé avec la base de données PAES. Mon travail de thèse a allié terrain, observation, exploitation de base de données et modélisation, me permettant d'appréhender différents aspects de la pollution et de la qualité de l'air.

PAES opérationnel

La première phase de la thèse a consisté à assurer le contrôle qualité des données, et à faire évoluer la base de données pour la rendre plus ergonomique vis-à-vis des futurs utilisateurs, scientifiques ou non. La présence d'artéfacts dans les données chimiques et météorologiques au Pic du Midi, corrélés à de forts pics de particules a montré la nécessité de déplacer l'instrumentation en ozone, CO et aérosols (initialement et malencontreusement placée près d'un groupe électrogène, affectant les mesures en polluant chimiques) et d'un problème au niveau de la mesure du vent, matérialisé par l'absence totale de vent de nord et de nord-ouest, situation météorologiquement peu vraisemblable au Pic du Midi. De même, la nécessité de réagir rapidement aux pannes, anomalies ou dérives d'appareils a nécessité la mise en place d'un système d'alerte. Un bilan hebdomadaire de la base de données est envoyée à l'"équipe PAES" tous les lundis par e-mail, depuis janvier 2007, dans cet objectif.

Ces trois années ont été nécessaires pour la mise en place technique et la montée en régime du service d'observation. PAES étant initialement destiné à la surveillance à long terme de la pollution de fond (et donc prévu pour fournir de la donnée sur plus d'une décennie), il était important d'établir un cahier des charges précis en terme de suivi de l'instrumentation et de transfert des données.

Si l'effort pour améliorer la qualité des données reste à poursuivre, les principaux problèmes liés à l'instrumentation (emplacement, alertes "panne", etc.) ont été réglés. Le réseau fonctionne, les données produites sont de qualité suffisante pour combler le manque d'observation d'ozone et de CO en altitude en France et être déjà utile à la communauté scientifique (e.g. publication de Chevalier et al. [2007]). PAES peut donc maintenant avoir l'ambition d'intégrer des réseaux de mesure nationaux et internationaux et ainsi avoir un rayonnement international. La base de donnée est ouverte à la communauté scientifique, sans restriction, sur le lien paes.aero.obs-mip.fr/paes+.html.

On respire mieux dans la troposphère libre aujourd'hui que dans les années 1980 (en ce qui concerne l'ozone et le monoxyde de carbone)

Une des vocations de PAES est, à long terme, la surveillance des principaux changements de l'atmosphère. L'analyse des données d'ozone des stations PAES et MERA en France et en Europe EMEP, NABEL ainsi que les réseaux de mesure cantonaux suisses d'une part, et des données de CO issues de PAES et du WDCGG d'autre part, a permis de dresser un bilan de la qualité de l'air en France dans un contexte européen depuis les années 1980.

Au Pic du Midi, les concentrations d'ozone sont stables depuis les années 1990 : la croissance rapide des concentrations observée dans les années 1980 ne s'est pas prolongée. Une analyse détaillée des tendances, décade par décade a montré que la tendance à la hausse de l'ozone est de moins en moins significative au cours des décades. Elle tend même

à s'annuler depuis quelques années.

Quant au monoxyde de carbone, ses concentrations au Pic du Midi ont diminué de 10% par rapport aux années 1980. Cette tendance au Pic du Midi est cohérente avec celle observée à la Zugspitze en Allemagne. Elle est principalement due à une tendance négative pendant la période hivernale - printanière (janvier - avril). Ces résultats peuvent être interprétés en partie comme une des conséquences de la ratification du protocole européen de Göteborg en 1999 par lequel la France s'est engagée à diminuer ses émissions de Composés Organiques Volatils (avec une répercussion directe sur les teneurs en monoxyde de carbone) et des oxydes d'azote d'ici 2010. Aucune tendance n'est apparue sur les mois estivaux (de juin à septembre), ce qui laisse penser que la capacité oxydante de l'atmosphère est suffisante en été pour lisser toute perturbation du bilan du monoxyde de carbone troposphérique.

La même analyse sur les données de monoxyde de carbone montre aussi des tendances qui ralentissent et qui perdent, au fil du temps, leur significativité. Depuis le début du XXI^{ème} siècle, les émissions décroissent, mais plus faiblement qu'il y a 10-20 ans. Depuis ces dernières années, les concentrations dans la troposphère semblent stagner. Il faudrait probablement réduire plus drastiquement les sources anthropiques de CO pour retrouver des tendances à la baisse significatives pour le CO troposphérique. Il est cependant trop tôt pour évaluer cette nouvelle tendance. En attendant d'avoir, dans 50 ans, des satellites géostationnaires qui mesureront la composition de l'atmosphère de façon continue et avec une haute résolution verticale et horizontale, l'intérêt des stations d'altitude (et de PAES) a été clairement démontré ici. Une étude intéressante à mener serait d'analyser les évolutions du monoxyde de carbone avec celles du méthane et des radicaux OH, et de confronter ces évolutions aux émissions.

Représentativité spatio-temporelle des stations de surface

A plus courte échelle de temps, PAES a permis d'analyser la variabilité de l'ozone à l'échelle synoptique, via une caractérisation de la représentativité spatio-temporelle des stations de surface. Dans cet objectif, une réflexion a été menée à partir de trois types de données : surface, aéroportées (MOZAIC) et satellitaires (MOPITT). Les profils verticaux MOZAIC ont permis d'établir une climatologie de la stratification des champs d'ozone et de monoxyde de carbone dans la basse troposphère (0-5000 m). Les observations satellitaires MOPITT ont permis d'évaluer la variabilité spatiale du monoxyde de carbone à l'échelle de l'Europe de l'ouest.

Les mesures in-situ au sol considérées dans cette étude sont effectuées dans des stations d'altitudes situées loin des sources directes de pollution. L'analyse des données d'ozone et de monoxyde de carbone du réseau PAES en particulier (mais aussi du réseau MERA et des différentes stations européennes) a montré que le meilleur accord entre les données de surface et les données aéroportées MOZAIC (utilisées comme référence de la troposphère

libre) est obtenu pour les stations les plus hautes. Il est suggéré dans ce travail que les stations de surface dédiées à la surveillance de la pollution de fond, aussi bien pour les composés primaires (monoxyde de carbone) que secondaires (ozone) dans la troposphère libre, doivent être situées au dessus de 1200 m et idéalement au dessus de 2000 m.

Les champs d'ozone et de monoxyde de carbone sont très stratifiés sur les 4 premiers kilomètres de l'atmosphère. En particulier pour l'ozone, une transition nette entre les régimes de couche limite et de troposphère libre a été trouvée vers 1000 m. Cette transition a aussi été mise en évidence en étudiant la variabilité de l'ozone, en été en particulier. La variabilité des mesures ozone est gouvernée par les processus photo-chimiques à basse altitude et par les variations météorologiques synoptiques, avec une influence des processus photochimiques qui s'estompe avec l'altitude.

La représentativité spatiale et temporelle des stations de surface a été évaluée, par analyse des données de surface comparées aux données aéroportées MOZAIIC et satellitaires MOPITT. Les stations de surface telles que celles de PAES s'avèrent capables de suivre non seulement les changements de la composition globale de l'atmosphère mais aussi, à plus court terme, la variabilité de cette composition aux échelles inter-annuelle, saisonnière et même synoptique. Les phénomènes locaux et/ou de photochimie diurne semblent cependant prendre une part importante dans la variabilité observée pour les stations les plus basses.

Comprendre la mesure en altitude : du cas par cas

Que mesure-t-on en altitude ? L'étude de la variabilité de l'ozone en fonction de l'altitude a montré que même au delà de 2000 m d'altitude, les mesures d'ozone sont parfois influencées par la photochimie de couche limite. Sur de plus courtes échelles de temps (sub-diurnes) associées à des effets locaux, l'analyse des données PAES a motivé la campagne de mesures PIC 2005, réalisée autour du Pic du Midi dans les Pyrénées entre le 13 juin et le 7 juillet 2005. Le principal objectif de cette campagne était de savoir quand est-ce que la mesure au Pic peut être considérée caractéristique de la troposphère libre, et si et comment elle est influencée par l'air de couche limite.

L'utilisation quotidienne des bulletins PREV'AIR couplée aux analyses prévisionnelles Méso-NH a permis de planifier 7 journées d'observation intensive impliquant deux lidars ozone. L'analyse couplée d'observations (station PAES et données d'instruments placés lors de la campagne en plaine et en vallée) et de simulations (à l'aide du modèle méso-échelle Méso-NH) a permis notamment de comprendre le cycle diurne inversé observé dans certaines stations d'altitude et de mettre en évidence le rôle des échanges couche limite - troposphère libre. L'ozone ne présente pas (ou peu) de cycle photochimique particulier en troposphère libre, mais du fait de la forte stratification de l'ozone en basse troposphère, l'air des basses couches est généralement plus pauvre qu'en troposphère libre, même au maximum de production photochimique. La remontée d'air des basses couches par le biais des brises de pente provoque en journée une baisse de l'ozone observé au Pic du Midi (ainsi

que sur d'autres stations d'altitude dans le monde).

Une étude de cas de brise est traitée : le 23 juin 2005 a été caractérisé par un maximum d'ozone diurne au Pic du Midi, bien synchronisé avec un pic d'ozone au CRA. Le pic de pollution inhabituel mis en évidence au Pic du Midi résulte de deux processus, le transport à l'échelle synoptique d'une pollution née la veille en Espagne, responsable de concentrations de fond élevées en plaine et en altitude dans la région du Pic, et le transport de couche limite. Ce cas d'étude valide d'une certaine manière l'hypothèse proposée pour expliquer le cycle diurne inversé, dans la configuration "plaine polluée".

PIC 2005 est une collaboration entre le Laboratoire d'Aérodologie, le Service d'Aéronomie (Paris) et le Laboratoire de Physique-Chimie de l'Atmosphère (Dunkerque). Cette thèse ne présente qu'une partie des analyses de PIC 2005. Une analyse de la variabilité au Pic du Midi, ainsi qu'à moyenne et à grande échelle est en cours, ainsi qu'une seconde étude de cas (le 2 et 3 juillet, journée typique de brise). De nombreux résultats sont attendus de ces différentes études, menées principalement par le SA et le LPCA. Un aperçu plus ample des questions en jeu a été présenté en conclusion du chapitre 3.

Les données de surface de PAES s'intègrent bien aux données de surface européennes et ont déjà prouvé leur utilité, comblant un manque d'observation, en France et en altitude, de l'ozone et de monoxyde de carbone. Le réseau compte aujourd'hui 3 stations labellisées par l'INSU, et doit maintenant, dans sa configuration actuelle, rentrer dans une phase d'acquisition sur une période longue (si possible au moins dix ans). Il sera alors temps de se pencher sur la nouvelle décennie de mesures et dresser des bilans. Cela n'exclut pas, à terme, de nouveaux développements du réseau PAES.

Le premier devrait concerner l'intégration de stations pour surveiller la pollution photochimique et les aérosols dans la zone méditerranéenne. En effet, les zones littorales de la Méditerranée sont très sensibles à la pollution photochimique, par le concours d'un fort ensoleillement estival, de fortes émissions en précurseurs autour des grandes agglomérations voisines (Marseille, Rome..., villes densément peuplées et à forte capacité industrielle), et de fréquents feux de forêts et de garrigues. L'Observatoire de Haute Provence participe déjà à cette surveillance ; bien que fonctionnel techniquement depuis 2004 au même titre que les autres stations, sa labellisation par l'INSU l'intégrera officiellement au service d'observation. Une implantation en Corse permettra de compléter la surveillance dans cette zone. Cette station bénéficiera de l'aide technique et logistique de l'AASQA Qualitair Corse. Une première étude sur site (Serra di Pigno) a eu lieu été 2006 (28 juin - 18 octobre) en collaboration avec cette association. L'analyse de cette campagne a bien illustré le caractère régional des épisodes estivaux de pollution à l'ozone sur la Méditerranée (entre

le Monte Cimone, en Italie, l'Observatoire de Haute Provence et le Pigno).

Un chantier important pour PAES est celui de la mesure des oxydes d'azote. Cette mesure est un complément très intéressant à celle de l'ozone et du monoxyde de carbone pour l'exploitation des données [Zanis et al., 2007]. Cependant, cette mesure en altitude, à bas niveaux de polluants, s'avère délicate avec les appareils du commerce, adaptés à la mesure urbaine opérationnelle. Une collaboration est amorcée avec des équipes suisses de l'EMPA et de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich, de façon à intégrer les développements déjà réalisés par PAES (système de calibration automatique) à une instrumentation adaptée à des fins de recherche.

Enfin, un axe de perspectives concerne le développement de la mesure de propriétés physiques des aérosols, dans le cadre du projet intégré européen EU-SAAR (www.eusaar.net). Cette action sera d'abord ciblée sur un ou deux sites, le Puy de Dôme et le Pic du Midi. L'effort de recherche sur l'aérosol atmosphérique et de son impact sur le changement climatique est en effet en plein essor, or les manques en terme d'observation en France sont, là aussi, très importants.

Annexe A

Le modèle Méso-NH

Méso-NH est un modèle numérique, développé conjointement par le CNRM (Centre National de Recherches Météorologiques) et le Laboratoire d'Aérodynamique (*Lafore et al.* [1998], `mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh/`). Ce modèle tri-dimensionnel de dynamique atmosphérique est capable de simuler des écoulements atmosphériques, depuis l'échelle synoptique (ou échelle méso- α , typique des grandes perturbations atmosphériques, de l'ordre de plusieurs dizaines de kilomètres de résolution) jusqu'aux échelles méso- γ (échelles caractérisant les phénomènes de couche limite, de l'ordre d'une centaine de mètres de résolution). Des simulations à différentes échelles peuvent être en particulier réalisées avec la technique "two-way grid-nesting" [*Stein et al.*, 2000], qui permet, via l'utilisation de modèles imbriqués pouvant interagir les uns avec les autres, de descendre à des résolutions très fines.

Le système d'équations de Méso-NH est basé sur l'approximation anélastique de *Durran* [1989]. Cette formulation repose sur l'hypothèse selon laquelle l'atmosphère ne s'éloigne que peu d'un état de référence dans lequel la température potentielle varie progressivement en altitude. L'état de référence défini dans Méso-NH correspond à une atmosphère au repos, en équilibre hydrostatique, avec des profils de température et de vapeur d'eau horizontalement homogènes. Ces profils sont déduits de la moyenne horizontale initiale des champs de grande échelle sur le domaine de simulation. Pour représenter correctement les processus aérodynamiques, en particulier en zone montagneuse, il est important d'opter pour des équations du mouvement non hydrostatiques où l'accélération verticale n'est pas négligée devant la composante verticale de la force de pression.

Les variables pronostiques sont les composantes du vent (u , v , et w), la température potentielle θ , les rapports de mélange massique pour la vapeur d'eau (rv) et les espèces d'eau condensées liquides ou solides. Les autres variables sont déduites de celles là. L'initialisation des variables météorologiques (u , v , w , θ et rv) s'effectue par interpolation des analyses du modèle de prévision ARPEGE ou du Centre Européen, sur la grille Méso-NH.

Le modèle Méso-NH permet une représentation détaillée des processus physiques par un ensemble complet de paramétrisations :

- Schéma microphysique : traite les nuages et les précipitations à l'échelle de la maille. L'eau peut être présente sous 6 formes (vapeur, eau nuageuse, eau précipitante, glace nuageuse, neige, grésil)
- Schéma de turbulence [*Cuxart et al.*, 2000] : permet la représentation des mouvements turbulents sous-maille, aussi bien pour la couche limite que pour la haute troposphère
- Schéma de convection 1D [*Bechtold et al.*, 2001] : représente la convection de couche limite et la convection profonde. Ce schéma est important car les nuages convectifs profonds ont un effet essentiel sur la distribution à grande échelle de la chaleur et l'humidité ; ils permettent de stabiliser l'atmosphère verticalement et d'assécher les zones où l'air de basses couches est surchauffé et humide
- Schéma de rayonnement du Centre Européen [*Morcrette*, 1989] : permet de déterminer les flux radiatifs dans les domaines visibles et infra-rouge en atmosphère claire

ou nuageuse par absorption, réflexion, diffusion

- Schéma de surface [*Mascart et al.*, 1995] : prend en compte les interactions entre la surface (mer, étendues d'eau, villes ou couverts végétaux) et l'atmosphère via des flux de quantité de mouvement, des flux turbulents, des flux de chaleur ou des flux radiatifs

Le modèle Méso-NH est ainsi tout à fait adapté à l'étude dynamique en zone de relief.

Types de simulations utilisées

Trois types de simulations ont été utilisés dans ce manuscrit, la simulation semi-IDéalisée (ID), les simulations en Configuration Réelle des 21 jours de la campagne PIC 2005, analysées globalement de manière STATistique (CR-stat), et la simulation en Configuration Réelle du 23 JUIN 2005 (CR-juin).

La simulation semi-idéalisée possède une représentation réaliste du relief à 2 km de résolution mais, partant d'une atmosphère au repos, seul le forçage radiatif a été conservé pour générer les circulations.

Les simulations en configuration réelle des 21 jours de campagne reposent sur les analyses ARPEGE durant les 21 jours de campagne, avec des modèles imbriqués à 3 et 12 km. Ces simulations ont été ensuite traitées globalement avec les outils statistiques de base (moyenne et écart-type).

Enfin, la simulation du 23 juin a fait l'objet d'une modélisation plus fine, prenant en compte 3 modèles imbriqués à 500 m, 2 km et 8 km de résolution.

Pour des raisons inhérentes au type de simulation (cas idéalisé / réel), de temps de calcul, de besoins propres à chaque simulation (par exemple dans la définition des traceurs), ces différentes simulations n'ont pas strictement les mêmes caractéristiques. Ces détails sont donnés dans le tableau A.1. Une représentation des domaines de simulation est donnée par la figure A.1.

Outils spécifiques utilisés

Une technique d'analyse lagrangienne par traceurs passifs eulériens a été utilisée (*Gheusi et Stein* [2002] ou `mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh/dir_doc/lag_m45_21mai2004/lagrangian_m45/`). Cette méthode permet à tout moment d'identifier l'origine de chaque masse d'air en se référant à sa position initiale, et de suivre son évolution dynamique et physique. La méthode permet également de tracer des rétro-trajectoires.

Des traceurs passifs de couche limite et simulant passivement des concentrations en ozone ont aussi été utilisés pour caractériser les masses d'air. Une description précise des traceurs utilisés est donnée par les figures A.2 et A.3.

Caractéristiques	ID	CR-stat	CR-juin
Nombres de modèles imbriqués	1	2	3
Type d'imbrication	/	2-way ¹	2 way ¹
Forçage aux limites	Voir	ARPEGE	ARPEGE
Conditions initiales	détail ²		
Résolution horizontale	3 km	3 km 12 km	500 m ³ 2 km 8 km
Nombre de points de grille	36 x 36	36 x 36 50 x 50	100 x 100 100 x 100 100 x 100
Dimensions associées (km) ⁴	108 x 108	108 x 108 600 x 600	50 x 50 200 x 200 800 x 800
Nombres de niveaux verticaux	72	72	72
Résolution au sol	40 m	40 m	40 m
Hauteur de simulation	20000 m	20000 m	20000 m
Résolution en haut de la simu.	500 m	500 m	500 m
Traceurs de CL	x	x	x
Traceurs de CL Français		x	x
Traceurs de CL Espagnol		x	x
Plafond d'émission du traceur H ⁵	1500 m	1500 m	1000 m
Traceurs ozone Propre ⁶	x	x	x
Traceurs ozone Medium ⁶		x	
Traceurs ozone Pollué ⁶	x	x	x

TAB. A.1 – Caractéristiques des simulations.

¹Le modèle père donne à chaque pas de temps, par interpolation, les conditions aux limites latérales au modèle fils, et ce dernier agit en retour sur le modèle père.

²La simulation numérique des phénomènes de brise par forçage thermique seul a imposé de définir des conditions initiales et aux limites variables dans le temps pour le modèle. Celles-ci ont été prescrites par interpolation 3D et adaptation dynamique sur la grille du modèle à partir d'un champ de vent uniforme (2 paramètres : force et direction) et d'un profil de température variable dans le temps, obtenu par intégration d'un modèle colonne d'atmosphère évoluant sous la seule action du rayonnement solaire et infrarouge. Ainsi les conditions aux limites obtenues suivent le cycle diurne et sont cohérentes avec le forçage radiatif du modèle 3D.

³Dans la simulation à 500 m, la résolution du terrain est en réalité lissée à 30 secondes d'arc du méridien terrestre, soit environ 900 m.

⁴Se reporter à la figure A.1 pour voir les domaines de simulation

⁵Se reporter à la figure A.2 pour voir comment les traceurs de CL ont été définis

⁶Se reporter à la figure A.3 pour voir comment les traceurs "ozone" ont été définis

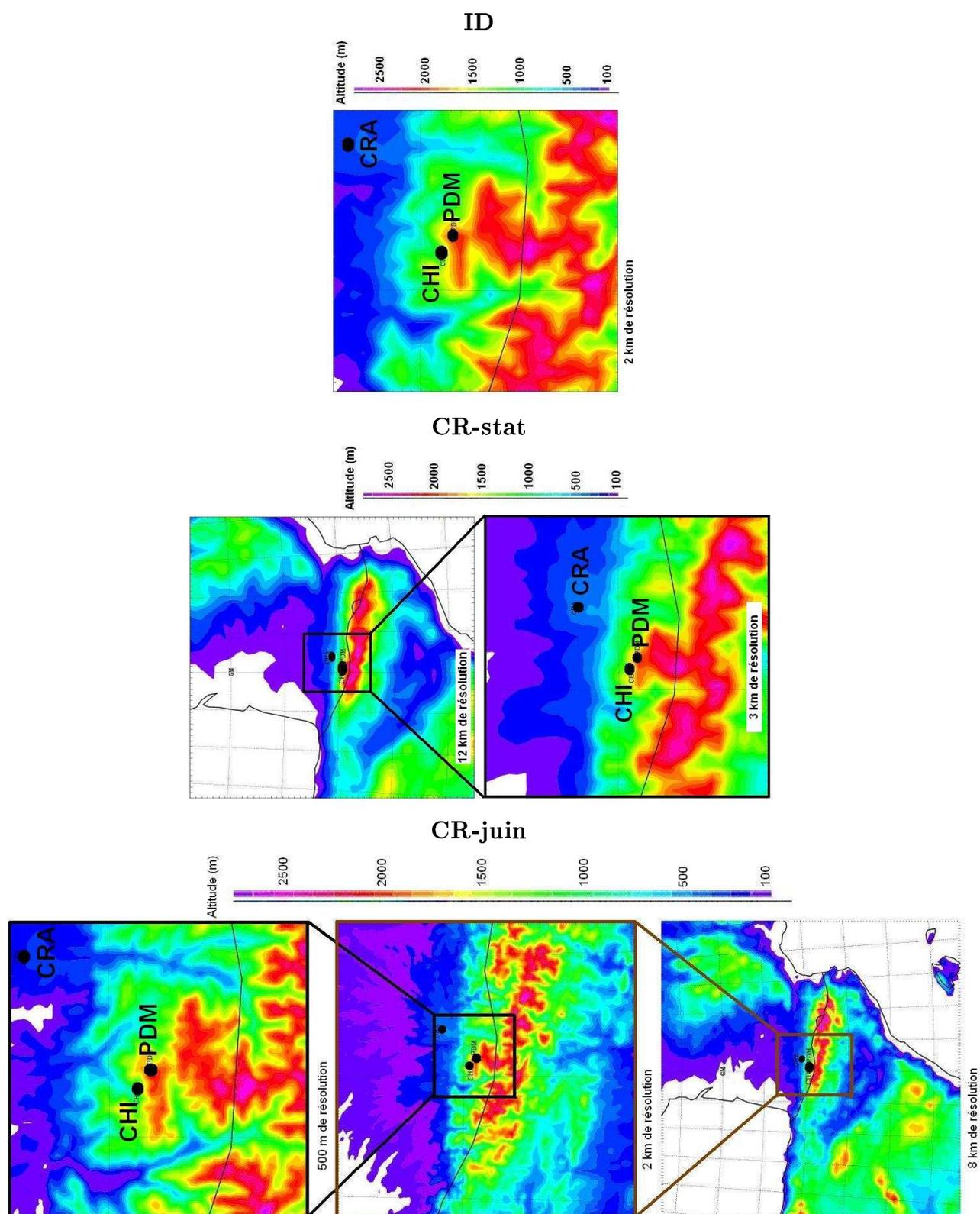


FIG. A.1 – Domaines de simulation et topographie (échelle de couleur, en m).

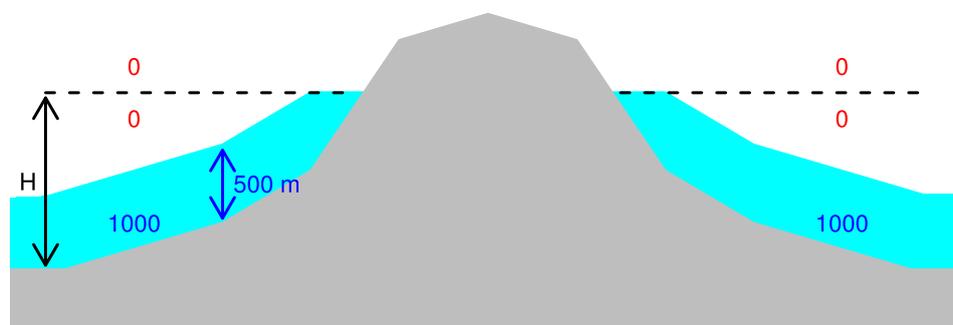


FIG. A.2 – Initialisation des traceurs passifs de CLA. Ces traceurs sont émis en continu, et forcés à chaque pas de temps à une valeur arbitraire fixée à 1000 dans la CLA et à 0 partout ailleurs. La CLA est ici définie comme étant la couche de 500 m d'épaisseur au dessus du sol, et plafonnée à 1000 m (ou 1500 m selon les simulations, cf. Table A.1) pour laisser émerger les reliefs.

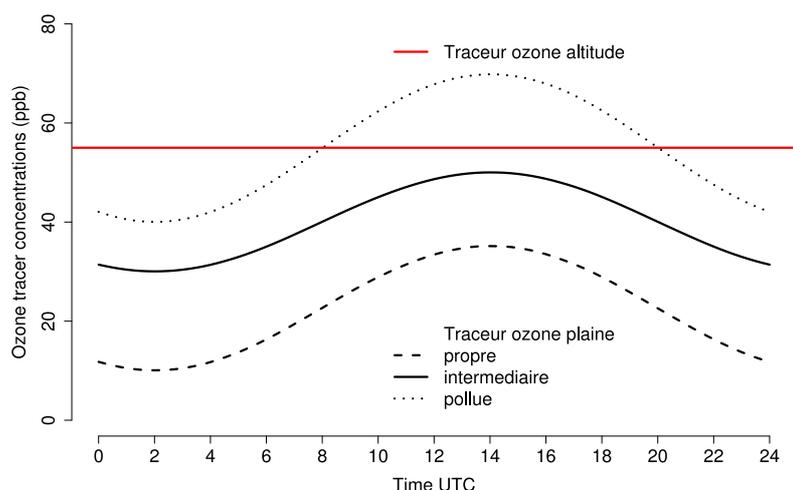


FIG. A.3 – Initialisation des traceurs passifs "ozone". Les traceurs "ozone" sont forcés à chaque pas de temps dans la couche limite (définie dans la figure A.2) à des valeurs inspirées des concentrations obtenues pendant la campagne au PDM et au CRA. Au sol, les traceurs sont initialisés suivant une valeur variant sinusoïdalement dans le temps, afin de modéliser schématiquement le cycle photochimique classique de production/destruction de l'ozone en plaine. Les valeurs extrêmes modélisent une couche limite (voir la figure A.2) propre, polluée ou intermédiaire. Au dessus de 1000 m (ou 1500 m selon les simulations), les deux traceurs ozone sont initialisés à une valeur de 55 ppb, caractéristique de la concentration de fond d'ozone au PDM à cette saison. Entre le sol et 1000 m (ou 1500 m), les valeurs sont interpolées linéairement.

Bibliographie

- Alexandrova, O., D. Boyer, J. Anderson, et H. Fernando, The influence of thermally driven circulation on PM₁₀ concentration in the Salt Lake Valley, *Atmospheric Environment*, *37*, 421–437, 2003.
- Ambrossetti, P., et al., Mesoscale transport of atmospheric trace constituents across the central Alps : TRANSALPtracer experiment, *Atmospheric Environment*, *32*, 1257–1272, 1998.
- Aneja, V., et Z. Li, Characterization of ozone at high elevation in the eastern United States : trends, seasonal variations, and exposure, *JGR*, *97*, 9873–9888, 1992.
- Aneja, V., S. Businger, Z. Li, C. Clairborn, et A. Murthy, Ozone climatology at high elevation in southern Appalachians, *JGR*, *96*, 1007–1021, 1991.
- Angle, R., et H. Sandhu, Urban and rural ozone concentrations in Alberta, Canada, *Atmospheric Environment*, *23*, 215–221, 1989.
- Assonov, S., C. Brenninkmeijer, P. Jöckel, R. Mulvaney, S. Bernard, et J. Chappellaz, Evidence for a CO increase in the SH during the 20th century based on firn air samples from Berkner Island, Antarctica, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *7*, 295–308, 2007.
- Baines, P., *Topographic effects in stratified flows*, Cambridge University Press, 1995.
- Bakwin, P., P. Tans, et P. Novelli, Carbon monoxide budget in the northern hemisphere, *Geophysical Research Letter*, *21*, 433–436, 1994.
- Baltensperger, U., H. Gäggeler, D. Jost, M. Lugauer, M. Schwikowski, et E. Weingartner, Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *JGR*, *102*, 19,707–19,715, 1997.
- Bates, D., et M. Nicolet, The photochemistry of atmospheric water vapor, *JGR*, *55*, 301–327, 1950.
- Baumann, K., H. Maurer, G. Rau, M. Piringer, U. Pechinger, A. Prévôt, M. Furger, B. Neininger, et U. Pellegrini, The influence of south Foehn on the ozone distribution in the Alpine Rhine valley - results from the MAP field phase, *Atmospheric Environment*, *35*, 6379–6390, 2001.

- Bechtold, P., J. Kain, E. Bazile, P. Mascart, et E. Richard, A mass flux convection scheme for regional and global models, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, *127*, 869–886, 2001.
- Beekmann, M., et al., Regional and global fold occurrences and related cross tropopause ozone flux, *J. Atmos. Chem.*, *28*, 29–44, 1997.
- Bhugwant, C., et P. Brémaud, Simultaneous Measurements of Black Carbon, PM₁₀, Ozone and NO_x Variability at a Locally Polluted Island in the Southern Tropics, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *39*, 261–280, 2001.
- Bogo, H., D. Gómez, S. Reich, R. Negri, et E. Román, Traffic pollution in a downtown site of Buenos Aires City, *Atmospheric Environment*, *35*, 1717–1727, 2001.
- Bonasoni, P., A. Stohl, P. Cristofanelli, F. Calzolari, T. Colombo, et F. Evangelisti, Background ozone variations at Mt. Cimone Station, *Atmospheric Environment*, *34*, 5183–5189, 2000.
- Bougeault, P., P. Binder, A. Buzzi, R. Dirks, R. House, J. Kuettner, R. Smith, R. Steinaecker, et H. Volkert, The MAP Special Observing Period, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, *82*, 433–462, 2000.
- Brönnimann, S., E. Schuepbach, P. Zanis, B. Buchmann, et H. Wanner, A climatology of regional background ozone at different elevations in Switzerland (1992–1998), *Atmospheric Environment*, *34*(29–30), 5191–5198, 2000.
- Brönnimann, S., B. Buchmann, et H. Wanner, Trends in near-surface ozone concentrations in Switzerland : the 1990s, *Atmospheric Environment*, *36*, 2002.
- Brunekreef, B., et S. Holgate, Air pollution and health, *Lancet*, *360*(9341), 1233–1242, 2002.
- Campana, M., Y. Li, J. Staehelin, A. Prévôt, P. Bonasoni, H. Loetscher, et T. Peter, The influence of south foehn on the ozone mixing ratios at the high alpine site Arosa, *Atmospheric Environment*, *39*, 2945–2955, 2005.
- Campistron, B., Y. Pointin, F. Lohou, et J. Pagès, Aspect sensitivity of VHF radar echoes observed in the middle and upper troposphere during the passage of a cut-off low, *Radio Sciences*, *34*, 667–679, 1999.
- Carslaw, D., On the changing seasonal cycles and trends of ozone at Mace Head, Ireland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*, 3441–3450, 2005.
- Chevalier, A., F. Gheusi, R. Delmas, C. Ordóñez, C. Sarrat, R. Zbinden, V. Thouret, G. Athier, et J.-M. Cousin, Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere : a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004, *ACPD*, *7*, 1327–1356, 2007.

- Clements, W., J. Archuleta, et P. Gudisken, Experimental design of the 1984 ASCOT Field Study, *Journal of Applied Meteorology*, 28, 405–413, 1989.
- Colette, A., et G. Ancellet, Impact of vertical transport processes on the vertical layering of tropospheric ozone above Europe. Part II : Climatological analysis of the last 30 years, *Atmospheric Environment*, 39, 5423–5435, 2005.
- Colette, A., G. Ancellet, et F. Borchi, Impact of vertical transport processes on the vertical layering of tropospheric ozone above Europe. Part I : Study of air mass origin using multi-variate analysis and clustering, *Atmospheric Environment*, 39, 5409–5422, 2005.
- Coll, I., F. Lasry, M. Samaali, J.-L. Ponche, et R. Vautard, On the determining role of CO in local ozone production, *Geophysical Research Abstracts*, 8, 2006.
- Crutzen, P., The influence of nitrogen oxides on atmospheric ozone content, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96, 320–325, 1970.
- Cuxart, J., P. Bougeault, et J. Redelsperger, A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 126, 1–30, 2000.
- Daniel, J., et S. Solomon, On the climate forcing of carbon monoxide, *Journal of Geophysical Research*, 103(D11), 13,249–13,260, 1998.
- Deeter, M., et al., Evaluation of operational radiances for the Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) instrument CO thermal band channels, *Journal of Geophysical Research*, 109(D03308), doi :10.1029/2003JD003,970, 2004.
- Delbarre, H., et al., Ground-based remote sensing observation of the complex behavior of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE, *Atmos. Res.*, 24, 403–433, 2005.
- Delmas, R., G. Megie, et V. Peuch, *Physique et Chimie de l'Atmosphère*, Belin, 2005.
- DeMazière, M., et al., Comparisons between SCIAMACHY scientific products and ground-based FTIR data for total columns of CO, CH₄ and N₂O, *Proceedings of the Second Workshop on Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, ESA/ESRIN, Frascati, Italy, May 2004 (ESA SP-562, August 2004), ESC02MDM, 2004.
- Derwent, R., M. Jenkin, S. Saunders, M. Pilling, P. Simmonds, N. Passant, G. Dollard, P. Dumitrescu, et A. Kent, Photochemical ozone formation in North West Europe and its control, *Atmospheric Environment*, 37, 2003.
- Derwent, R., D. Stevenson, W. Collins, et C. Johnson, Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38(13), 1891–1901, 2004.
- Dianov-Klokov, V., et L. Yurganov, Spectroscopic measurements of atmospheric carbon monoxide and methane 2 : seasonal variations and long-term trends, *J. Atmos. Chem*, 8, 153–164, 1989.

- Dlugokencky, E., K. Masarie, P. Lang, et P. Tans, Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden, *Nature*, *393*, 447–450, 1998.
- Drummond, J., et G. Mand, The Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) Instrument : Overall Performance and Calibration Requirements, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *13*, 314, 1996.
- Durand, P., et B. Cros, Une expérience d'étude de la pollution atmosphérique à l'échelle régionale : Le programme ESCOMPTE, *La Météorologie*, *44*, 16–27, 2004.
- Durrán, D., Improving the anelastic approximation, *J. Atmos. Sci.*, *46*, 1453–1461, 1989.
- Edwards, D., et al., Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite : Northern Hemisphere variability, *Journal of Geophysical Research*, *109*(D24202), doi :10.1029/2004JD004727, 2004.
- Emmons, L., et al., Validation of Measurements of Pollution In The Troposphere (MOPITT) CO retrievals with aircraft in situ profiles, *Journal of Geophysical Research*, *109*, 2004.
- Emmons, L., et al., MOPITT Validation exercises during Summer 2004 fields campaigns over North America, *JGR*, *112*, D12S02, doi :10.1029/2006JD007833, 2006.
- Fabian, P., C. Hausteiner, G. Jacobi, B. Rappenglück, et P. Suppan, Photochemical smog in the Munich metropolitan area, *Beitr. Phys. Atmos.*, *67*(1), 39–56, 1994.
- Fehsenfeld, F., M. Bollinger, S. Liu, D. Parrish, M. McFarland, M. Trainer, D. Kley, P. Murphy, et D. Albritton, A study of ozone in the Colorado mountains, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *1*, 87–105, 1983.
- Fischer, H., M. Lawrence, C. Gurk, P. Hoor, J. Lelieveld, M. Hegglin, D. Brunner, et C. Schiller, Model simulations and aircraft measurements of vertical, seasonal and latitudinal O₃ and CO distributions over Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *6*, 339–348, 2006.
- Forrer, J., R. Ruttimann, D. Schneiter, A. Fischer, B. Buchmann, et P. Hofer, Variability of trace gases at the high-Alpine site Jungfraujoch caused by meteorological transport processes, *JGR*, *105*(D10), 12,241–12,251, 2000.
- Furger, M., et al., The VOTALP Mesolcina Valley Campaign 1996 - concept, background and some highlights, *Atmospheric Environment*, *34*, 1395–1412, 2000.
- Galbally, I., A. Miller, R. Hoy, S. Ahmet, R. Joynt, et D. Attwood, Surface ozone at rural sites in the latrobe Valley and Cape Grim, Australia, *Atmospheric Environment*, *20*, 2403–2422, 1986.

- Gheusi, F., et J. Stein, Lagrangian description of air-flows using eulerian passive tracers, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 128, 337–360, 2002.
- Gleason, J., et al., Record low global ozone in 1992, *Science*, 260, 523–526, 1993.
- Granier, C., J.-F. Muller, S. Madronich, et G. Brasseur, Possible causes for the 1990-1993 decrease in the global tropospheric CO abundances : a three-dimensional sensitivity study, *Atmospheric Environment*, 30, 1673–1682, 1996.
- Gregg, J., C. Jones, et T. Dawson, Urbanization effects on tree growth in the vicinity of New York City, *Nature*, 424, 183–187, 2003.
- Guenther, A., et al., A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873–8892, 1995.
- Haan, D., et D. Raymund, Ice core record of CO variations during the last two millennia : atmospheric implications and chemical interactions within the Groenland ice, *Tellus B*, 50, 253–262, 1998.
- Haan, D., P. Martinerie, et D. Raynaud, Ice core data of atmospheric carbon monoxide over antarctica and greenland during the last 200 years, *Geophysical Research Letters*, pp. 2235–2238, 1996.
- Hauglustaine, D., *Le trou dans la couche d’ozone est-il rebouché ?*, Les Petites Pommes du Savoir, 2007.
- Hauglustaine, D., F. Hourdin, L. Jourdain, M. Filiberti, S. Walters, J. Lamarque, et E. Holland, Interactive chemistry in circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation, *JGR, D043*, doi : 10.1029 / 2003JD003,957, 2004.
- Henne, S., M. Furger, et A. Pévôt, Climatology of Mountain Venting-Induced Elevated Moisture Layers in the Lee of the Alps, *Journal of Applied Meteorology*, 44, 620–633, 2005.
- Henne, S., et al., Quantification of topographic venting on boundary layer air to the free troposphere, *ACPD*, 3, 5205–5236, 2003.
- IPCC, Climate change 2001 : The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pp., 2001.
- Jacob, D., *Introduction to atmospheric chemistry*, Princeton University Press, 1999.
- Jacoby-Koaly, S., B. Campistron, S. BERanrd, B. Bénech, F. Girard, J. Dessens, E. Dupont, et B. Carissimo, Turbulent dissipation rate in the boundary layer via UHF wind profiler Doppler spectral width measurement, *Boundary-Layer Meteorology*, 103, 361–389, 2002.

- Jaffe, D., L. Yurganov, E. Pullman, J. Reuter, A. Mahura, et P. Novelli, Measurements of CO and O₃ at Shemya, Alaska, *Journal of Geophysical Research*, *103*, 1493–1502, 1998.
- Jeannot, P., R. Stübi, G. Levrat, P. Viatte, et J. Staehelin, Ozone balloon soundings at Payerne (Switzerland) : Reevaluation of the time series 1967–2002 and trend analysis, *JGR*, *112* (D11302), doi :10.1029/2005JD006,862, 2007.
- Johnston, H., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic exhaust, *Science*, *173*, 517–522, 1971.
- Jonson, J., D. Simpson, H. Fagerli, et S. Solberg, Can we explain the trends in European ozone levels?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *6*, 51–66, 2006.
- Kanakidou, M., et P. Crutzen, The photovhemical source of carbon monoxide : Importance, uncertainties and feedbacks, *Chemosphere : Global Change Science*, *1*, 91–109, 1999.
- Karlsdottir, S., et I. Isaksen, Changing methane lifetime : Possible cause for reduced growth, *Geophysical Research Letters*, *27*(1), 93–96, 2000.
- Karlsdottir, S., I. Isaksen, et G. Myhre, Trend analysis of O₃ and CO in the period 1980–1996 : A three-dimensional model study, *Journal of Geophysical Research*, *105*(D23), 28,907–28,933, 2000.
- Khalil, M., et R. Rasmussen, Carbon monoxide in the earth's atmosphere : Increasing trend, *Science*, *224*, 54–56, 1984.
- Khalil, M., et R. Rasmussen, Global decrease in atmospheric carbon monoxide, *Nature*, *370*, 639–641, 1994.
- Kleinman, L., P. Daum, D. Imre, J. Lee, L. Nunnermacker, S. Springston, J. Weinstein-Lloyd, et L. Newman, Ozone production in the New-York City urban plume, *JGR*, *105*(D11), 14,495–14,511, 2000.
- Lafore, J., J. Stein, et N. A. et al., The Meso-NH atmospheric circulation system. part I : adiabatic formulation and control simulations, *Ann. Geophys.*, *16*, 90–109, 1998.
- Leguay, J.-P., *La pollution au Moyen-Age*, Edition Jean-Paul Gisserot, Paris, 1999.
- Lehning, M., H. Richner, et G. Kok, Pollutant transport over complex terrain : flux and budget calculations for the POLLUMET field campaign, *Atmospheric Environment*, *30*, 3027–3044, 1996.
- Logan, J., Trends in the vertical distribution of ozone : An analysis of ozonesonde data, *Journal of Geophysical Research*, *99*(D12), 25,553–25,586, 1994.
- Lugauer, M., U. Baltensperger, M. Furger, H. Gäggeler, D. Jost, M. Schwikowski, et H. Wanner, Aerosol transport to the high Alpine sites Jungfrauoch (3454 m sal) and Colle Gnifetti (4452 m asl), *Tellus, Ser. B*, *50*, 76–92, 1998.

BIBLIOGRAPHIE

- Malardel, S., *Fondamentaux de météorologie*, 2005.
- Marengo, A., Variations of CO and O₃ in the troposphere : Evidence of O₃ photochemistry, *Atmos. Environ.*, *20*, 911–918, 1986.
- Marengo, A., M. Macaigne, et S. Prieur, Meridional and vertical CO and CH₄ distributions in the background troposphere (70° N–60° S ; 0–12 km altitude) from scientific aircraft measurements during the STRATOZ III experiment, *Atmospheric Environment*, *23*, 185–200, 1989.
- Marengo, A., H. Gouget, P. Nédélec, et J.-P. Pagès, Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series. consequences : Positive radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, *99(D8)*, 16,617–16,632, 1994.
- Marengo, A., et al., Measurement of ozone and water vapour by Airbus in-service aircraft : The MOZAIC airborne program, an overview, *Journal of Geophysical Research*, *103(D19)*, 1998.
- Mascart, P., J. Noilhan, et H. Giordani, A modified parametrization of flux-profile relationships in the surface layer using different roughness length values for heat and momentum, *Boundary Layer Meteorology*, *72*, 331–344, 1995.
- Mendonca, B., Local wind circulation on the slopes of Mauna Loa, *Journal of Applied Meteorology*, *8*, 533–541, 1969.
- Mészáros, T., L. Haszpra, et A. Gelencsér, The assessment of the seasonal contribution of the anthropogenic sources to the carbon monoxide budget in Europe, *Atmospheric Environment*, *38*, 4147–4154, 2004.
- Mészáros, T., L. Haszpra, et A. Gelencsér, Tracking changes in carbon monoxide budget over Europe between 1995 and 2000, *Atmospheric Environment*, *39*, 7297–7306, 2005.
- Milford, J., A. Russel, et G. McRae, A new approach to photochemical pollution control : implications of spatial patterns in pollutant responses to reductions in nitrogen oxides and reactive organic gas emissions, *Environmental Science and Technology*, *23*, 1290–1301, 1989.
- Milford, J., D. Gao, S. Sillman, P. Blossey, et A. Russel, Total reactive nitrogen (NO_y) as an indicator for the sensitivity of ozone to NO_x and hydrocarbons, *JGR*, *99*, 3533–3542, 1994.
- Molina, M., et F. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, *249*, 810–812, 1974.
- Monks, P., A review of the observations and origins of the spring maximum, *Atmospheric Environment*, *34(21)*, 3545–3561, 2000.

- Morcrette, J., Description of the radiation scheme in the ECMWF model., *ECMWF Tech. Memo.*, 117, 536–549, 1989.
- Naja, M., H. Akimoto, et J. Staehelin, Ozone in background and photochemically aged air over central Europe : Anlysis of long-term ozonesonde data from Hohenpeissenberg and Payerne, *Journal of Geophysical Research*, 108(D2), 4063–4073, 2003.
- Narita, D., et al., Seasonal variation of carbon monoxide at remote sites in Japan, *Chemosphere : Global Change Science*, 1, 137–144, 1999.
- Nédélec, P., J.-P. Cammas, V. Thouret, G. Athier, J.-M. Cousin, C. L. C. Abonnel, F. Lecoœur, G. Cayez, et C. Marizy, An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft : technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1551–1564, 2003.
- Neininger, B., et J. Dommen, Pollumet - Luftverschmutzung und Meteorologie in der Schweiz Umwelt, *Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Materialien Nr. 63*, 282, 1996.
- Novelli, P., L. Steele, et P. Tans, Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 97, 20,731–20,750, 1992.
- Novelli, P., K. Masarie, P. Tans, et P. Lang, Recent changes in atmospheric carbon monoxide, *Science*, 263, 1587–1590, 1994.
- Novelli, P., K. Masarie, et P. Lang, Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19,015–19,033, 1998.
- Novelli, P., K. Masarie, P. Lang, B. Hall, R. Myers, et J. Elkins, Reanalysis of tropospheric CO trends : effects of the 1997-1998 wildfires, *Journal of Geophysical Research*, 108(D5), 2003.
- Oltmans, S., et al., Long-term changes in tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, 40, 3156–3173, 2006.
- Ordóñez, C., Trend analysis of ozone and evaluation of nitrogen dioxide satellite data in the troposphere over europe, Ph.D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2006.
- Ordóñez, C., H. Mathis, M. Furger, S. Henne, C. Hüglin, J. Staehelin, et A. Prévôt, Changes of daily surface ozone maxima in Switzerland in all seasons from 1992 to 2002 and discussion of summer 2003, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1187–1203, 2005.
- Peake, E., et B. Fong, Ozone concentrations at a remote mountain site and at two regional locations in southwestern Alberta, *Atmospheric Environment*, 24A, 475–480, 1990.

- Peuch, V., M. Amodei, T. Barthet, M. Cathala, B. Josse, M. Michou, et P. Simon, MO-CAGE : Modèle de chimie à grande échelle., *AMA CNRM, Toulouse, France*, 1999.
- Pfister, G., G. Pétron, L. Emmons, J. Gille, D. Edwards, J.-F. Lamarque, J.-L. Attié, C. Granier, et P. Novelli, Evaluation of CO simulations and the analysis of the CO budget for Europe, *Journal of Geophysical Research*, *109(D19304)*, doi :10.1029/2004JD004691, 2004.
- Pougatchev, N., et C. Rinsland, Spectroscopic study of the seasonal variation of carbon monoxide vertical distribution above Kitt Peak, *Journal of Geophysical Research*, *100*, 1409–1416, 1995.
- Prather, M., Lifetimes and eigenstates in atmospheric chemistry, *Geophysical Research Letters*, *21(9)*, 801–804, 1994.
- Prévôt, A., J. Kok, R. Schillawski, B. Neining, T. Staffelbach, A. Neftel, H. Wernli, et J. Dommen, The Milan photo-oxydant plume, *JGR*, *102(D19)*, 23,375–23,388, 1997.
- Prévôt, A., J. Dommen, M. Baumleb, et M. Furger, Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an Alpine valley, *Atmospheric Environment*, *34(9)*, 1413–1423, 2000.
- Prinn, R., et al., Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century, *Geophysical Research Letters*, *32*, 2005.
- Puxbaum, H., et D. Wagenbach, Editorial (Special issue on ALPTRAC), *Atmospheric Environment*, *32*, 3923, 1998.
- Ribas, A., et J. Peñuelas, Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin, *Atmospheric Environment*, *38*, 985–992, 2004.
- Rodgers, C., Inverse methods for atmospheric sounding, *World Scientific, Singapore*, 2000.
- Sarrat, C., Modélisation à l'Echelle Régionale de la Pollution Atmosphérique : Application à la campagne ESQUIF, Ph.D. thesis, 2003.
- Sarrat, C., R. Delmas, et V. Thouret, Mise en place d'un réseau d'altitude pour l'étude de la pollution à l'échelle synoptique, *Convention ADEME - UPS n° 0362C0041, n° 0362C0041*, 2003.
- Sauvage, B., Analyse des distributions d'ozone et de monoxyde de carbone en Afrique Equatoriale à partir des données du programme aéroporté MOZAIC, Ph.D. thesis, 2004.
- Scheel, H., et al., On the Spatial Distribution and Seasonal Variation of Lower-Troposphere Ozone over Europe, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *28*, 11–28, 1997.

- Schuepbach, E., T. F. P. Zanis, P. Monks, et S. Penkett, State space analysis of changing seasonal ozone cycles (1988-1997) at Jungfraujoch (3580 m asl) in Switzerland, *Journal of Geophysical Research*, *106(D17)*, 20,413–20,428, 2001.
- Seibert, P., H. Kromp-Kolb, A. Kasper, M. Kalina, H. Puxbaum, D. Jost, M. Schwikowski, et U. Baltensperger, Transport of polluted boundary layer air from the Po valley to high-alpine sites, *Atmospheric Environment*, *32(23)*, 3953–3965, 1998.
- Seibert, P., H. Feldmann, B. Neininger, M. Bäumle, et T. Trickl, South foehn and ozone in the Eastern Alps - case study and climatological aspects, *Atmospheric Environment*, *34*, 1379–1394, 2000.
- Seinfeld, J., et S. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, New York, 1997.
- Sillman, S., The relation between ozone and NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, *33*, 1821–1845, 1999.
- Sillman, S., J. Logan, et S. Wofsy, The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *JGR*, *95*, 1837–1851, 1990.
- Simmonds, P., R. Derwent, A. Manning, et G. Spain, Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003, *Atmospheric Environment*, *38(28)*, 4769–4778, 2004.
- Solomon, S., R. Garcia, F. Rowland, et D. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, *321*, 755–758, 1986.
- Staehelin, J., J. Thudium, R. Buehler, A. Volz-Thomas, et W. Graber, Trends in surface ozone concentrations at Arosa (Switzerland), *Atmospheric Environnement*, *28(1)*, 75–87, 1994.
- Stein, J., E. Richard, J. Lafore, J. Pinty, N. Asencio, et S. Cosma, High resolution non-hydrostatic simulations of flash-floods episodes with grid-nesting and ice-phase parameterization, *Meteorology Atmospheric Physics*, *72*, 101–110, 2000.
- Thompson, A., The oxidising capacity of the earth's atmosphere : probable past and future changes, *Science*, *286*, 1157–1165, 1992.
- Thouret, V., A. Marengo, J. Logan, P. Nédélec, et C. Grouhel, Comparisons of ozone measurements from the mozaic airborne program and the ozone sounding network at eight locations, *Journal of Geophysical Research*, *103(D19)*, 25,695–25,720, 1998.
- Tulet, P., Modélisation physico-chimique de la pollution régionale : impacts des divers processus de transport des polluants gazeux en situations complexes et tests de validations, Ph.D. thesis, 1999.

BIBLIOGRAPHIE

- Vautard, R., C. Honoré, M. Beekmann, et L. Rouil, Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios, *Atmospheric Environment*, *39*, 3291–3303, 2005.
- Vestreng, V., M. Adams, et J. Goodwin, Inventory review 2004 : Emission data reported to CLRTAP and under the NEC directive, EMEP/MSC-W status report 1/04, *The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway*, 2004.
- Vingarzan, R., A review of surface ozone background levels and trends, *Atmospheric Environment*, *38*, 3431–3442, 2004.
- Wang, C., et R. Prinn, Impact of emissions, chemistry and climate on atmospheric carbon monoxide : 100-yr prediction from a global chemistry-climate model, *Chemosphere : Global Change Science*, *1*, 73–81, 1999.
- Wayne, R., *Chemistry of atmospheres*, Oxford University Press, 2000.
- Weber, R., et A. Prévôt, Climatology of ozone transport from the free troposphere into the boundary layer south of the Alps during North Foehn, *JGR*, *107(D3)*, 10.1029/2001JD000987, 2002.
- Whiteman, D., Observations of thermally developed wind systems in mountainous terrains., *American Meteorological Society*, *23(45)*, 5–42, 1990.
- Wofsy, S., M. McElroy, et Y. Yung, The chemistry of atmospheric bromine, *Geophysical Research Letters*, *2*, 215–218, 1975.
- Wotawa, G., H. Kröger, et A. Stohl, Transport of ozone towards the Alps - results from trajectory analyses and photochemical model studies, *Atmospheric Environment*, *34*, 1367–1377, 2000.
- Wotawa, G., P. Novelli, M. Trainer, et C. Granier, Inter-annual variability of summertime CO concentrations in the Northern Hemisphere explained by boreal forest fires in North America and Russia, *Geophys. Res. Lett.*, *28(24)*, 4575–4578, 2001.
- Wunderli, S., et R. Gehrig, Surface ozone in rural, urban and alpine regions of Switzerland, *Atmospheric Environment*, *24A*, 2461–2646, 1990.
- Yurganov, L., E. Grechko, et A. Dzola, Zvenigorod carbon monoxide total column time series : 27 yr of measurements, *Chemosphere : Global Changing Science* *1*, pp. 127–136, 1999.
- Zander, R., P. Demoulin, D. Ehhalt, U. Schmidt, et C. Rinsland, Secular increase of total vertical column abundance of carbon monoxide above Central Europe since 1950, *Journal of Geophysical Research*, *94*, 11,021–11,028, 1989.

Zanis, P., A. Ganser, C. Zellweger, S. Henne, M. Steinbacher, et J. Staehelin, Seasonal variability of measured ozone production efficiencies in the lower free troposphere of Central Europe, *ACP*, 7, 223–236, 2007.

Zaveri, R., R. Saylor, L. Peters, R. McNider, et A. Song, A model investigation of summertime diurnal ozone behaviour in rural mountainous locations, *Atmospheric Environment*, 29(9), 1043–1065, 1995.

Zbinden, R., J.-P. Cammas, V. Thouret, P. Nédélec, F. Karcher, et P. Simon, Mid-latitude Tropospheric Ozone Columns from the MOZAIC program : climatology and interannual variability, *Atmos. Chem. Phys Discuss*, 6, 2006.

Zellweger, C., et al., Summertime no_y speciation at the Jungfrauoch, 3580 m above sea level, Switzerland, *JGR*, 105(D5), 6655–6667, 2000.

Zellweger, C., J. Forrer, P. Hofer, S. Nyeki, B. Schwarzenbach, E. Weingartner, M. Ammann, et U. Baltensperger, Partitioning of reactive nitrogen (no_y) and dependence on meteorological conditions in the lower free troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 779–796, 2003.

Zhang, R., et M. Wang, Modelling the sudden decrease in ch_4 growth rate in 1992, *Advanced Atmospheric Sciences*, 16(2), 242–250, 1999.

Zhang, R., M. Wang, et L. Ren, Long-term trends of carbon monoxide inferred using a two-dimensional model, *Chemosphere : Global Change Science*, 3, 123–132, 2001.

<http://www2.ademe.fr/rubriqueair>

<http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre/Infosciences/Climats/Rayonnement/Articles/>

<http://www.ecologie.gouv.fr/>

<http://www.citepa.org/>

<http://europa.eu/scadplus/>

<http://www.ipcc.ch>

<http://developpementdurable.revues.org/>

<http://www.prevoir.org/fr/index.php>

BIBLIOGRAPHIE

<http://www.buldair.org/>

http://www.unice.fr/LEML/Francour_Internet/Fichiers_en_ligne/Cours_3_Effet_de_Serre.pdf

TITLE :

Development of the PAES network : atmospheric pollution at synoptic scale and ozone budget in the free troposphere.

ABSTRACT :

The framework of this PhD work is the development of the PAES network (Atmospheric Pollution at Synoptic Scale), devoted to ozone and CO measurements at high-altitude sites in France. The spatial and temporal representativity of high surface station has been evaluated, in comparisons with airborne (MOZAIC) and satellite (MOPITT) data. Monitoring the atmospheric changes turns out to be possible from surface data. High altitude stations also appear to be to some extent representative of the variability of the free troposphere despite the influence of the surface. The air quality over Western Europe and its evolution since the 1980s have been portrayed through CO and ozone data from PAES and other French and European networks. Finally, associating observations during the PIC 2005 field campaign (June 13th - July 7th 2005 around the Pic du Midi) and modeling (Mésos-NH) allows the understanding of the reversed diurnal cycle observed in climatologies from some high altitude stations. Specific study about the June 23th 2005 underlines the role of the transport at synoptic scale and of the boundary layer - free troposphere exchanges on the variability of air composition at high-altitude sites.

KEYWORDS :

PAES, tropospheric ozone, carbon monoxide, boundary layer - free troposphere exchanges, synoptic scale

AUTEUR :

Amandine CHEVALIER

TITRE :

Développement du service d'observation PAES : pollution atmosphérique à l'échelle synoptique, bilan de l'ozone dans la troposphère libre

DIRECTEURS DE THÈSE :

Robert DELMAS & François GHEUSI

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :

Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse, le 24 octobre 2007

RESUMÉ

La thèse s'est inscrite dans le développement du service d'observation PAES (Pollution Atmosphérique à l'Échelle Synoptique), réseau de stations d'altitude, dédié à la mesure à long terme de l'ozone et de ses principaux précurseurs gazeux. La représentativité spatiale et temporelle a été évaluée grâce à l'analyse des données de surface comparées à des mesures aéroportées (MOZAIC) et satellitaires (MOPITT); les stations d'altitude s'avèrent capables de suivre les changements globaux de la composition de l'atmosphère et, dans une certaine mesure, sont représentatives de la variabilité de la troposphère libre malgré l'influence de la surface. Un bilan de la qualité de l'air en Europe de l'Ouest, depuis les années 1990 a été dressé à partir des données d'ozone et de CO de PAES et de différents réseaux français et européens. Enfin, l'analyse couplée des données d'observation obtenues pendant la campagne de terrain PIC 2005 (13 juin - 7 juillet 2005 autour du Pic du Midi) et de simulations (Més0-NH) a permis notamment de comprendre le cycle diurne inversé de l'ozone observé dans des climatologies issues de certaines stations d'altitude. Le rôle du transport à l'échelle synoptique et des échanges entre couche limite et troposphère libre sur la mesure en altitude a été montrée dans l'étude détaillée de l'épisode de pollution du 23 juin 2005.

MOTS-CLÉS :

PAES, Ozone troposphérique, Monoxyde de carbone, Echanges couche limite - troposphère libre

DISCIPLINE :

Physique et Chimie de l'Atmosphère

LABORATOIRE :

Laboratoire d'aérologie, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

FINANCEMENT DE LA THÈSE :

Bourse Docteur Ingénieur ADEME / CNRS