

École Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

## Thèse de Doctorat

*présentée à l'Université Paris Est Créteil pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences*

Spécialité : Sciences de l'univers et de l'environnement par

**Guillaume Siour**

---

# MODÉLISATION ET ÉVALUATION DE L'IMPACT MULTI-ÉCHELLES DES MÉGAPOLES EUROPÉENNES

---

Soutenue le 6 février 2012

|      |                     |                       |
|------|---------------------|-----------------------|
| M.   | Olivier Coutard     | Président             |
| M.   | Alain Dutot         | Directeur de Thèse    |
| Mme. | Isabelle Coll       | Co-directeur de Thèse |
| M.   | Augustin Colette    | Encadrant INERIS      |
| M.   | Didier Hauglustaine | Rapporteur            |
| M.   | Philippe Thunis     | Rapporteur            |
| M.   | Michael Gauss       | Examineur             |

**Années universitaires 2008-2011**



# TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction</b>                                                              | <b>1</b>  |
| <b>I Contexte scientifique</b>                                                   | <b>5</b>  |
| I.1 Pollution atmosphérique et réglementation . . . . .                          | 5         |
| I.1.1 Les processus de formation de la pollution atmosphérique . . . . .         | 5         |
| I.1.1.1 Formation d'oxydants et régimes chimiques . . . . .                      | 8         |
| I.1.1.2 Le rôle de la dynamique . . . . .                                        | 9         |
| I.1.2 Les impacts de la pollution atmosphérique . . . . .                        | 10        |
| I.1.2.1 Impact sur la santé et les écosystèmes . . . . .                         | 10        |
| I.1.2.2 Impact sur le climat . . . . .                                           | 11        |
| I.1.3 Le contrôle des émissions anthropiques . . . . .                           | 13        |
| I.1.4 Évolution des concentrations de fond atmosphériques . . . . .              | 18        |
| I.2 Pollution et interactions d'échelles . . . . .                               | 19        |
| I.2.1 Évolution des émissions anthropiques mondiales . . . . .                   | 19        |
| I.2.2 Le transport transfrontalier . . . . .                                     | 21        |
| I.2.3 Impact du climat sur la pollution . . . . .                                | 24        |
| I.3 Le cas des mégapoles dans la pollution atmosphérique . . . . .               | 27        |
| I.3.1 Répartition de la population urbaine . . . . .                             | 27        |
| I.3.2 Émissions des mégapoles . . . . .                                          | 28        |
| I.3.3 Impact local des mégapoles . . . . .                                       | 29        |
| I.3.4 Impact multi-échelles des mégapoles . . . . .                              | 30        |
| <b>II Modélisation de la pollution issue des mégapoles</b>                       | <b>33</b> |
| II.1 Description du modèle CHIMERE . . . . .                                     | 34        |
| II.1.1 Principe d'un modèle Eulérien . . . . .                                   | 34        |
| II.1.2 La chimie dans le modèle CHIMERE . . . . .                                | 36        |
| II.1.2.1 La chimie de la phase gazeuse . . . . .                                 | 36        |
| II.1.2.2 Représentation des particules . . . . .                                 | 39        |
| II.1.2.3 Le dépôt sec et le dépôt humide . . . . .                               | 40        |
| II.1.3 Météorologie et transport dans le modèle CHIMERE . . . . .                | 41        |
| II.1.4 Représentation des émissions . . . . .                                    | 42        |
| II.1.4.1 Les émissions anthropiques . . . . .                                    | 42        |
| II.1.4.2 Les émissions biogéniques . . . . .                                     | 44        |
| II.1.5 Les conditions initiales et aux limites dans le modèle CHIMERE . . . . .  | 45        |
| II.2 Participation à l'évaluation de CHIMERE dans le cadre de MEGAPOLI . . . . . | 46        |
| II.2.1 Implémentation de nouvelles données d'émissions . . . . .                 | 46        |
| II.2.2 Implémentation des données de forçages . . . . .                          | 47        |
| II.2.3 Illustration des résultats de l'intercomparaison . . . . .                | 49        |
| II.3 Développement d'une version dédiée à l'étude des mégapoles . . . . .        | 50        |
| II.3.1 Développement d'un calcul de flux . . . . .                               | 50        |
| II.3.1.1 Fonctionnement du solveur numérique . . . . .                           | 51        |
| II.3.1.2 Méthode du calcul de flux . . . . .                                     | 52        |
| II.3.1.3 Validation de la méthode . . . . .                                      | 52        |
| II.3.1.4 Calcul de production d'une espèce secondaire . . . . .                  | 56        |
| II.3.2 Implémentation d'un nouveau schéma chimique . . . . .                     | 58        |

|            |                                                                                              |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.3.2.1   | Le schéma chimique SAPRC et son implémentation . . . . .                                     | 59        |
| II.3.2.2   | Les fréquences de photolyse . . . . .                                                        | 62        |
| II.3.2.3   | Les émissions . . . . .                                                                      | 63        |
| II.3.2.4   | Validation de l'implémentation de SAPRC . . . . .                                            | 64        |
| II.3.3     | Développement d'une version dédiée à l'étude des interactions d'échelles                     | 68        |
| II.3.3.1   | Le maillage zoomé . . . . .                                                                  | 70        |
| II.3.3.2   | Étude d'un cas académique . . . . .                                                          | 72        |
| II.3.3.3   | Les données de forçages . . . . .                                                            | 74        |
| II.3.3.3.1 | Les émissions . . . . .                                                                      | 74        |
| II.3.3.3.2 | Les données météorologiques . . . . .                                                        | 75        |
| II.3.3.4   | Validation sur un cas d'étude . . . . .                                                      | 76        |
| II.3.3.4.1 | Les données de mesures de la base <i>AirBase</i> . . . . .                                   | 77        |
| II.3.3.4.2 | Analyse des concentrations d'ozone simulées . . . . .                                        | 78        |
| II.3.3.4.3 | Représentation des concentrations de NO <sub>x</sub> simulées                                | 79        |
| II.3.3.4.4 | Calcul des flux de NO <sub>2</sub> . . . . .                                                 | 82        |
| II.3.3.4.5 | Production d'ozone . . . . .                                                                 | 83        |
| <b>III</b> | <b>Exports des mégapoles</b>                                                                 | <b>87</b> |
| III.1      | Calcul du rayon d'impact d'une mégapole . . . . .                                            | 87        |
| III.2      | Composition des panaches exportés . . . . .                                                  | 91        |
| III.2.1    | Evaluation sur le cas d'étude . . . . .                                                      | 92        |
| III.2.2    | Définition du panache . . . . .                                                              | 95        |
| III.2.3    | Bilan des HO <sub>x</sub> . . . . .                                                          | 96        |
| III.2.4    | Bilan de l'azote . . . . .                                                                   | 98        |
| III.2.5    | Bilan des COV . . . . .                                                                      | 102       |
| III.3      | Etude décennale des exports des mégapoles . . . . .                                          | 104       |
| III.3.1    | Évolution de la qualité de l'air de 1998 à 2007 . . . . .                                    | 106       |
| III.3.1.1  | Répartition spatiale des AOTX . . . . .                                                      | 107       |
| III.3.1.2  | Répartition spatiale du SOMO35 . . . . .                                                     | 111       |
| III.3.2    | L'évolution des régimes chimiques en Europe . . . . .                                        | 112       |
| III.3.2.1  | Choix d'une méthodologie . . . . .                                                           | 112       |
| III.3.2.2  | Analyse des résultats obtenus . . . . .                                                      | 114       |
| III.3.3    | Variation interannuelle des flux d'export . . . . .                                          | 119       |
| III.3.3.1  | Les flux de CO . . . . .                                                                     | 120       |
| III.3.3.2  | Les flux de PM <sub>10</sub> . . . . .                                                       | 121       |
| III.3.3.3  | Les flux de NO <sub>2</sub> . . . . .                                                        | 124       |
| III.3.3.4  | Les flux d'O <sub>3</sub> . . . . .                                                          | 125       |
| III.3.3.5  | Comparaison avec le modèle Eurad . . . . .                                                   | 131       |
| III.3.4    | Cycles saisonniers d'exports de polluants . . . . .                                          | 134       |
| III.3.4.1  | Les flux de NO <sub>2</sub> . . . . .                                                        | 135       |
| III.3.4.2  | Les flux d'O <sub>3</sub> . . . . .                                                          | 137       |
| III.3.4.3  | Les flux de PM <sub>10</sub> . . . . .                                                       | 139       |
| III.3.5    | Voies privilégiées pour l'export de polluants . . . . .                                      | 142       |
| III.3.5.1  | Représentation des voies d'exports et de leur rayon d'impact<br>entre 1998 et 2007 . . . . . | 142       |
| III.3.5.2  | Quantification des voies d'exports privilégiées . . . . .                                    | 144       |



|                                                                                      |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV Les structures urbaines : impact et évolution</b>                              | <b>147</b> |
| IV.1 Réflexion sur l'impact des structures urbaines sur leur environnement . . . . . | 147        |
| IV.1.1 Concept de l'étude . . . . .                                                  | 148        |
| IV.1.2 Représentation de configurations urbaines extrêmes dans le modèle . . . . .   | 149        |
| IV.1.2.1 Choix de modification de la répartition des surfaces urbaines . . . . .     | 149        |
| IV.1.2.2 Présentation des émissions résultantes . . . . .                            | 150        |
| IV.1.3 Analyse des simulations à l'échelle locale . . . . .                          | 153        |
| IV.1.3.1 Cas du 23 juin 2005 . . . . .                                               | 153        |
| IV.1.3.2 Tendances sur l'ensemble de la période . . . . .                            | 156        |
| IV.1.3.3 Répartition des régimes photochimiques . . . . .                            | 158        |
| IV.1.4 Impact des structures urbaines à grande échelle . . . . .                     | 164        |
| IV.2 Impact de l'évolution des structures urbaines . . . . .                         | 166        |
| IV.2.1 Les scénarii retenus . . . . .                                                | 166        |
| IV.2.2 Impact de l'évolution urbaine sur la qualité de l'air . . . . .               | 168        |
| IV.2.3 Modification des voies d'exports privilégiées . . . . .                       | 170        |
| IV.2.3.1 Émissions de traceurs en situation de référence . . . . .                   | 170        |
| IV.2.3.2 Impact du changement de configuration d'émissions . . . . .                 | 173        |
| IV.2.4 Analyse des changements à grande échelle . . . . .                            | 177        |
| <b>Conclusions et perspectives</b>                                                   | <b>179</b> |
| <b>Bibliographie</b>                                                                 | <b>187</b> |
| <b>A Les schémas chimiques</b>                                                       | <b>207</b> |
| <b>B Les paramètres météorologiques</b>                                              | <b>223</b> |
| <b>C Les conditions aux limites</b>                                                  | <b>225</b> |
| <b>D Les émissions</b>                                                               | <b>227</b> |
| <b>E Les fréquences de photolyse</b>                                                 | <b>259</b> |
| <b>F Configurations du modèle</b>                                                    | <b>305</b> |



# TABLE DES FIGURES

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1  | Photographie du « SMOG » de Los Angeles : <a href="http://oceanworld.tamu.edu">http://oceanworld.tamu.edu</a> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 5  |
| I.2  | Schématisation du cycle de réactions photochimiques conduisant à la formation d'ozone (Camredon et Aumont, 2007). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 8  |
| I.3  | Évolution de la vitesse de production d'O <sub>3</sub> en fonction de la quantité de NO <sub>x</sub> . Les vitesses de formation d'ozone reportées représentent des valeurs typiques et sont données à titre indicatif (McKeen <i>et al.</i> , 1991; Liu <i>et al.</i> , 1992). . . .                                                                                                                                                                                                                                                             | 9  |
| I.4  | Temps de vie de différentes espèces en fonction de l'échelle spatiale impactée (Seinfeld et Pandis, 1998). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 12 |
| I.5  | Forçage radiatif induit par les différentes composantes du système atmosphérique (IPCC, 2007). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 13 |
| I.6  | Tendances des émissions anthropiques de l'inventaire EMEP exprimées en Mg.an <sup>-1</sup> calculées par Colette <i>et al.</i> (2011) entre 1998 et 2007 à partir des inventaires EMEP pour les NO <sub>x</sub> (en haut à gauche), les COVNM (en haut à droite), le rapport COVNM/NO <sub>x</sub> (en bas à gauche) et les TPPM (en bas à droite). . . . .                                                                                                                                                                                       | 15 |
| I.7  | À gauche la 36 <sup>ème</sup> plus forte moyenne journalière des concentrations de PM <sub>10</sub> sur toute l'année 2005 en µg.m <sup>-3</sup> (European Environment Agency, 2009), à droite le nombre de jours de dépassement du seuil d'information (90 ppb d'ozone) pour l'année 2010 (European Environment Agency, 2011). . . . .                                                                                                                                                                                                           | 16 |
| I.8  | À gauche les concentrations moyennes des PM <sub>10</sub> (µg.m <sup>-3</sup> ) pour l'année 2005 (European Environment Agency, 2009), à droite le nombre de jours de dépassement du seuil de protection de la santé humaine de 60 ppb d'ozone en moyenne pendant 8h au cours de l'été 2010 (European Environment Agency, 2011). . . . .                                                                                                                                                                                                          | 18 |
| I.9  | Évolution des concentrations moyennes annuelles d'ozone sur plusieurs sites de mesures de l'hémisphère Nord (Parrish <i>et al.</i> , 2009). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 19 |
| I.10 | Émissions annuelles de NO <sub>x</sub> aux États Unis de 1980 à 2005 (Tg.an <sup>-1</sup> ) : a) émissions du secteur de la production énergétique et b) les émissions du secteur automobile (Monks <i>et al.</i> , 2009). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 20 |
| I.11 | Évolution temporelle des émissions anthropiques de NO <sub>x</sub> (Tg.an <sup>-1</sup> ) des différentes régions d'Asie entre 1980 et 2003 (Monks <i>et al.</i> , 2009). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 21 |
| I.12 | Attribution des sources d'ozone sur un site rural du Sud de l'Angleterre en 2006. L' « Europe-regional » se réfère à l'ozone advecté directement, « North America » se réfère à l'ozone formé aux États Unis et transporté par l'océan atlantique, « Asia » se réfère à l'ozone formé en Asie et advecté à l'Ouest du pacifique, « Europe-intercontinental » se réfère à l'ozone advecté sur toute la bande de latitude et qui revient sur l'Europe, et « Extra-continental » se réfère au transport inter hémisphérique (Derwent, 2008). . . . . | 22 |
| I.13 | Voies d'exports intercontinentaux de polluants dans l'hémisphère Nord (Stohl et Eckhardt, 2004). Les flèches rouges représentent les transports dans la moyenne et haute troposphère (>3km) et les flèches oranges représentent les transports dans la basse troposphère (<3km). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                          | 24 |

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.14  | Moyenne des différences des concentrations d'ozone du moi de juillet entre 2030 et 2001 pour les trois scenarii : a) CLE, b) MFR et c) A2 (Szopa <i>et al.</i> , 2006). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 27 |
| I.15  | Projection pour 2015 des 60 mégapoles mondiales. La taille et la couleur du point représentent la densité de population des zones urbaines (Kraas, 2003). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 28 |
| I.16  | Pourcentage des émissions anthropiques (CO, NO <sub>x</sub> , et NMVOC) nationales dans chaque mégapole considérée. Ce pourcentage a été réduit par un facteur 2 pour les émissions de Dhaka. En rose les émissions de l'inventaire EDGAR, en jaune les émissions de l'inventaire IPCC-AR4 et en bleu les émissions de l'inventaire RETRO (Butler et Lawrence, 2009). . . . .                                                                                                                                                                                                                                               | 29 |
| II.1  | Schématisation d'un modèle eulérien : à gauche un maillage tridimensionnel et à droite les processus pris en compte dans chaque boîte. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 35 |
| II.2  | Illustration des inventaires d'émissions. Émissions de NO <sub>x</sub> pour l'année 2005 en Tonnes.km <sup>-2</sup> : à gauche les émissions de l'inventaire EMEP (0,5°) et à droite celles de l'inventaire EMEP respatialisées sur des mailles de 0,1°. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 44 |
| II.3  | Illustration des inventaires d'émissions. Émissions de NO <sub>x</sub> pour l'année 2005 en Tonnes.km <sup>-2</sup> : de gauche à droite, les émissions de l'inventaire EMEP (0,5°), de l'inventaire EMEP-INNERIS (0,1°) et de l'inventaire TNO 0,125°x0,625° de résolution. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 47 |
| II.4  | Concentrations mensuelles (juin) d'ozone (ppbv) au niveau du sol : à gauche les concentrations données par le modèle MATCH-MPIC et à droite les concentrations issues de la climatologie de LMDz-INCA2. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 48 |
| II.5  | En haut de gauche à droite, les concentrations de HCHO (μg.m <sup>-3</sup> ) le 05 juillet 2009 à 15h simulée par les modèles : LOTOS, FARM, CHIMERE, SILAM et WRF-CMAQ. En bas de gauche à droite dépôt sec de HCHO en μg.m <sup>-3</sup> le 05 juillet 2009 à 3h (Sofiev <i>et al.</i> , 2011). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 50 |
| II.6  | Schématisation de la méthode de séparation des opérateurs dans le modèle CHIMERE. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 51 |
| II.7  | Schématisation du calcul de flux dans une maille du modèle. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 52 |
| II.8  | Champ de concentrations d'un traceur inerte émis avec le même profil spatio-temporel que le CO sur la région du BeNeLux (ppbv), après une vingtaine de jours de simulation . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 53 |
| II.9  | Évolution temporelle d'un traceur inerte émis avec le même profil spatio-temporel que le CO sur la région du BeNeLux (ppbv) et transporté en un point situé à 20,5°E ; 63,0°N : En haut à gauche l'évolution de la concentration du traceur (ppbv), en haut à droite le flux net de traceur (μg.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> ) en fonction de la variation de concentration, en bas à gauche les variations de concentrations du traceur en fonction du temps (μg.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> ), et en bas à droite la variation du flux net en fonction du temps (μg.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> ) . . . . . | 54 |
| II.10 | Évolution temporelle des flux d'un traceur inerte émis avec le même profil spatio-temporel que le CO sur la région du BeNeLux et transporté en un point situé à 20,5°E ; 63,0°N : les flux Nord en haut à gauche, à droite les flux Sud, en bas à gauche le flux Ouest et à droite le flux Est exprimés en μg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> . En noir la méthode développée dans le modèle CHIMERE, en rouge la méthode basée sur les vitesses de vent. Les valeurs positives représentent des imports et les valeurs négatives des exports . . . . .                                                                    | 56 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.11 Évolution temporelle des différents termes de l'équation II.15 ( $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ) en un point situé à 20,5°E ; 63,0°N : en haut à gauche la variation des concentrations d'ozone, à droite la variation horaire du dépôt sec, en bas à gauche la variation horaire du flux net total, et à droite la variation de production d'ozone déduite de ces trois précédents termes. . . . .                                         | 58 |
| II.12 Fréquences de photolyse ( $\text{s}^{-1}$ ) du $\text{NO}_2$ en fonction de l'altitude (de 0 à 9000m) et de l'angle zénithal (de 0 à 90°) : à gauche les fréquences de la table par défaut et à droite les fréquences recalculées par la nouvelle version de TUV. . . . .                                                                                                                                                                        | 63 |
| II.13 Moyennes horaires des concentrations d'ozone aux stations de la base de données <i>AirBase</i> (Urbaines, Périurbaines et Rurale) pour tout l'été 2005 : i) les ronds représentent les données mesurées soit $\sim 1300$ stations, ii) la courbe noire représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma MELCHIOR2 et iii) la courbe rouge représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma SAPRC. . . . .      | 65 |
| II.14 Cycle journalier moyen des concentrations d'ozone aux stations de la base de données <i>AirBase</i> (Urbaines, Périurbaines et Rurale) pour tout l'été 2005 : i) les ronds représentent les données mesurées soit $\sim 1300$ stations, ii) la courbe noire représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma MELCHIOR2 et iii) la courbe rouge représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma SAPRC. . . . . | 65 |
| II.15 Évolution journalière des moyennes i) des coefficients de corrélation, ii) de la RMSE et iii) du biais calculée aux stations de fond pour les deux schémas chimiques, MELCHIOR2 en noir et SAPRC en rouge. . . . .                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| II.16 Répartition de l'azote dans les $\text{NO}_Z$ (toutes les espèces azotées issues de l'oxydation des $\text{NO}_x$ ) en moyenne sur tout le domaine de simulation le 23 juin 2005. À gauche la répartition de l'azote donnée par le schéma chimique MELCHIOR et à droite celle donnée par le schéma chimique SAPRC. . . . .                                                                                                                       | 68 |
| II.17 Évolution de la résolution en fonction de la latitude et de la longitude (à gauche). À droite, représentation du maillage zoomé, avec les frontières du domaine continental en rouge et du domaine fin en vert. . . . .                                                                                                                                                                                                                          | 71 |
| II.18 Concentrations (ppbv) du traceur dans le cas académique après 120h de simulation au niveau 1 du modèle (0-25m) centré sur le panache issue de la zone zoomée : En haut à gauche un extrait de la grille continentale de 0,5°x0,5° de résolution, en haut à droite le domaine fin de 0,1°x0,1° de résolution et en bas un extrait du domaine zoomé de 0,5° à 0,1° de résolution. . . . .                                                          | 73 |
| II.19 Flux d'émissions anthropiques de $\text{NO}_2$ pour une journée type d'août 2003, à 7h (en $\text{molecules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) : en haut à gauche la grille continentale de 0,5° de résolution horizontale, en haut à droite le domaine zoomé de 0,5° à 0,1° de résolution, et en bas le domaine fin de 0,1°x0,1° de résolution. . . . .                                                                                                  | 75 |
| II.20 Vitesse du vent méridien issue du calcul continental à gauche, fine échelle au milieu, pour une échéance donnée, et projetée sur la grille zoomée. À droite, combinaison de ces deux jeux en une météorologie hybride. . . . .                                                                                                                                                                                                                   | 76 |
| II.21 Localisation des stations <i>AirBase</i> mesurant l' $\text{O}_3$ utilisées pour comparer les concentrations d'ozone simulées par le modèle aux mesures. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 78 |
| II.22 Moyenne des différences de concentrations (ppbv) de $\text{NO}_2$ entre la grille zoomée et les grilles régulières, calculées du 31/07/2003 au 13/08/2003 : à gauche différences avec le domaine continental et à droite différences avec le petit domaine. . . . .                                                                                                                                                                              | 80 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.23 Évolution temporelle ( $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ) des paramètres permettant de dériver la production d'ozone ( $\text{PO}_3$ ) sur la région du BeNeLux, intégrés sous la couche limite : en haut à gauche l'évolution du flux net, en haut à droite l'évolution du dépôt, en bas à gauche la variation d' $\text{O}_3$ ( $\Delta\text{O}_3$ ) et en bas à droite la production d' $\text{O}_3$ ( $\text{PO}_3$ ) dérivée de ces paramètres. . . . . | 84  |
| III.1 Flux horaires (à 7h) d'émissions anthropiques de CO ( $\text{molecules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) pour une journée type d'août 2003 : à gauche la grille continentale de $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ de résolution, en haut à droite le domaine zoomé de $0,5^\circ$ à $0,1^\circ$ de résolution. . . . .                                                                                                                                                      | 89  |
| III.2 Figures du haut : concentrations moyennes de CO primaire émis par le BeNeLux (à gauche) et concentrations moyennes de CO total (à droite), en ppbv, sur toute la période d'étude. Figures du bas : part des concentrations moyennes de CO provenant du BeNeLux sur la grille zoomée (à gauche) et sur la grille régulière (à droite). La zone d'émission est encadrée en vert. . . . .                                                                         | 90  |
| III.3 Distribution des surfaces impactées en fonction de la part de CO primaire provenant de la mégapole dans les deux configurations. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 91  |
| III.4 Moyennes horaires des concentrations d'ozone mesurées sur les stations <i>AirBase</i> appartenant au domaine (Urbaines, Périurbaines et Rurale) pour la période d'étude : les ronds représentent les données moyennes mesurées (469 stations), la courbe noire représente les concentrations simulées par le modèle CHIMERE avec le schéma MELCHIOR2 et la courbe rouge celles simulées avec le schéma SAPRC. . . . .                                          | 93  |
| III.5 Moyennes journalières des coefficients de corrélation (en haut), de la RMSE (au milieu) et du biais (en bas) calculées sur les stations <i>AirBase</i> appartenant au domaine avec les deux schémas chimiques, MELCHIOR2 en noir et SAPRC en rouge. . . . .                                                                                                                                                                                                    | 94  |
| III.6 Concentrations d'ozone le 23 juin 2005 simulées à 15h par le modèle CHIMERE avec le schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinale des concentrations d'ozone au sein du panache issu de Paris. Le panache est observé dans la zone en blanc, le reste est grisé. Le vent pousse le panache de droite à gauche de la figure). . . . .                                                                                 | 96  |
| III.7 Concentrations des $\text{HO}_x$ ( $\text{HO}_2 + \text{OH}$ ) le 23 juin 2005 à 15h, simulée par le modèle CHIMERE avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinale des concentrations au sein du panache définie précédemment. . . . .                                                                                                                                                                       | 98  |
| III.8 Concentrations des $\text{NO}_x$ ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) le 23 juin 2005 simulées par le modèle CHIMERE à 15h, avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinale des concentrations au sein du panache défini précédemment. . . . .                                                                                                                                                                       | 101 |
| III.9 Concentrations des $\text{NO}_Z$ (toutes les espèces azotées sans les $\text{NO}_x$ ) le 23 juin 2005 simulées par le modèle CHIMERE à 15h avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinal des concentrations au sein du panache défini précédemment. . . . .                                                                                                                                                  | 102 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.10 Répartition de la réactivité des COV (somme des $k_i \text{COV}_i$ ) le 23 juin 2005 à 15h, simulée par le modèle CHIMERE avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas) pour i) les COV primaires d'origine biogénique (BIO), ii) les COV primaires d'origine anthropique (ANT), iii) les COV qui sont à la fois primaires (émis par les activités anthropiques) mais qui peuvent également être produits par l'oxydation atmosphérique (ANTS) et iv) les COV secondaires (SEC). À gauche : coupe longitudinale de la réactivité totale, à droite : répartition spatiale de la réactivité totale. . . . .                                                 | 104 |
| III.11 Définition des régions étudiées : BeNeLux Small et Big en vert, Po-Valley Small et Big en rouge, avec leurs émissions de CO primaire en molécules $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 106 |
| III.12 Moyennes sur la période 1998-2007 des AOT 40 (à gauche), 60 (au milieu) et 90 (à droite) en ppb.h, simulées par CHIMERE. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 110 |
| III.13 Moyenne sur la période 1998-2007 de l'AOT90, en ppb.h, simulée par CHIMERE. Zoom sur les mégapoles européennes. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 110 |
| III.14 Moyenne sur la période 1998-2007 des SOMO35, en ppb.jour, simulée par CHIMERE. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 112 |
| III.15 Représentation des régimes chimiques simulés par CHIMERE et moyennés de 1998 à 2007 : de haut en bas et de gauche à droite les moyennes estivales du rapport calculées chaque jour à 15h i) des concentrations de $\text{H}_2\text{O}_2$ et de $\text{HNO}_3$ , ii) des concentrations d' $\text{H}_2\text{O}_2$ et de la somme des concentrations d' $\text{O}_3$ et de $\text{NO}_2$ , iii) des concentrations d' $\text{O}_3$ et de $\text{NO}_x$ et iv) des concentrations d' $\text{HCHO}$ et de $\text{NO}_2$ . . . . .                                                                                                                                                | 115 |
| III.16 Tendances (1998 à 2007) statistiquement significatives ( $p\text{-value} < 0.05$ ) de l'évolution des rapports utilisés pour définir les régimes chimiques : rapport calculé à 15h des concentrations i) de $\text{H}_2\text{O}_2$ et de $\text{HNO}_3$ , ii) d' $\text{H}_2\text{O}_2$ et de la somme d' $\text{O}_3$ et de $\text{NO}_2$ , iii) d' $\text{O}_3$ et de $\text{NO}_x$ et iv) d' $\text{HCHO}$ et de $\text{NO}_2$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                  | 118 |
| III.17 Tendances moyennes annuelles des émissions anthropiques de l'inventaire EMEP exprimées en $\text{Mg} \cdot \text{an}^{-1}$ calculées par Colette <i>et al.</i> (2011) entre 1998 et 2007, pour le rapport NMVOC/ $\text{NO}_x$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 118 |
| III.18 Variation interannuelle des flux nets simulés (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) des $\text{PM}_{10}$ d'origine anthropique et biogénique intégrés sur la région de la Vallée du Pô « Big » sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 123 |
| III.19 Variation interannuelle des flux nets simulés (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) des $\text{PM}_{10}$ d'origine anthropique et biogénique intégrés sur la région de la Vallée du Pô « Big » sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 124 |
| III.20 Flux calculés avec la méthode « Wind » (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) autour du BeNeLux « Big » jusqu'à 2500m par le modèle Eurad (Jakobs et Memmesheimer, 2010; 2011) à gauche et le modèle CHIMERE à droite : en haut les flux de $\text{NO}_2$ , au milieu les flux d'ozone et en bas les flux de $\text{PM}_{10}$ . En rouge les flux d'export, en bleu les flux d'import et en vert leur bilan. Pour les flux de $\text{PM}_{10}$ calculés avec le modèle CHIMERE, les parties claires représentent les flux des $\text{PM}_{10}$ d'origine biogénique et les parties foncées les flux des $\text{PM}_{10}$ d'origine anthropique. . . . . | 134 |
| III.21 Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $\text{NO}_2$ intégrés jusqu'à 2500m autour de la région BeNeLux. En traits pleins la région « Big » et en pointillés la région « Small ». . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 136 |
| III.22 Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $\text{NO}_2$ intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits pleins la région « Big » et en pointillés la région « Small ». . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 136 |

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.23 | Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $O_3$ intégrés jusqu'à 2500m autour de la région BeNeLux. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».                                                              | 138 |
| III.24 | Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $O_3$ intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».                                                                | 138 |
| III.25 | Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $PM_{10}$ intégrés jusqu'à 2500m autour de la région BeNeLux. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».                                                          | 140 |
| III.26 | Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $PM_{10}$ intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».                                                            | 140 |
| III.27 | Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $PM_{10}$ d'origine anthropique intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».                                      | 141 |
| III.28 | Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de $PM_{10}$ d'origine biogénique intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».                                       | 141 |
| III.29 | Rapports entre les moyennes décennales des concentrations de traceur de CO primaire émis par la Vallée du Pô (à gauche) et la région du BeNeLux (au milieu) et des concentrations moyennes de CO total. La moyenne des concentrations de CO total est représentée par la figure de droite en ppbv. | 143 |
| III.30 | Part de chaque direction (Nord, Sud, Ouest et Est) dans le flux net d'export du traceur de CO émit par la région du BeNeLux « Small » et intégré sur toute la colonne (jusqu'à 500hPa).                                                                                                            | 144 |
| III.31 | Part de chaque direction (Nord, Sud, Ouest et Est) dans le flux net d'export du traceur de CO émit par la région de la Vallée du Pô « Small » et intégré sur toute la colonne (jusqu'à 500hPa).                                                                                                    | 145 |
| IV.1   | Taux de surface urbaine de chaque case sur le domaine de simulation : à gauche le cas de référence, au milieu le scénario Mégapoles, à droite le scénario Tout Urbain                                                                                                                              | 150 |
| IV.2   | Flux d'émissions de $NO_2$ en molécules.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> le 04 août 2005 à 13h : à gauche le cas de référence, au milieu le scénario Mégapoles, à droite le scénario Tout Urbain.                                                                                                 | 152 |
| IV.3   | Illustration des flux d'émissions biogéniques d'isoprène en molécules.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> calculés par le modèle MEGAN dans CHIMERE le 04 août 2005 à 14h : à gauche le cas de référence, au milieu la configuration Mégapoles, à droite la configuration Tout Urbain.               | 153 |
| IV.4   | Maxima d'ozone simulés (en ppbv) le 23/06/2005 : à gauche le cas Classique, au milieu la configuration Mégapoles et à droite la configuration Tout Urbain.                                                                                                                                         | 155 |
| IV.5   | Rapport des maxima journaliers simulés le 23 juin 2005 entre les configurations Mégapoles et la référence (à gauche) et Tout Urbain et la référence (à droite).                                                                                                                                    | 155 |
| IV.6   | Rapports moyens des maxima journaliers calculés sur tout l'été 2005 : à gauche les rapports entre le scénario Mégapoles et la référence, à droite les rapports entre le scénario Tout Urbain et la référence.                                                                                      | 158 |



|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.7  | Représentation des régimes chimiques. À gauche pour le cas de référence, au milieu le scénario Mégapoles et à droite le scénario Tout Urbain. De haut en bas les moyennes estivales calculées à 15h du rapport des concentrations de $\text{H}_2\text{O}_2$ et de $\text{HNO}_3$ , d' $\text{H}_2\text{O}_2$ et de la somme des concentrations d' $\text{O}_3$ et de $\text{NO}_2$ et enfin d' $\text{O}_3$ et de $\text{NO}_x$ . . . . .                              | 163 |
| IV.8  | Concentrations estivales moyennes de $\text{HNO}_3$ (ppbv) calculées à 15h : à gauche la configuration de référence, au milieu le rapport entre la configuration Mégapoles et la référence et à droite le rapport entre la configuration Tout Urbain et la référence. . . . .                                                                                                                                                                                          | 164 |
| IV.9  | Évolution de la quantité d'ozone intégrée sur tout le domaine. En bleu sur l'échelle de droite, la variation de la quantité d'ozone calculée pour le cas de référence. Les rapports entre les configurations Tout Urbain et la référence sont représentés en vert sur l'échelle de gauche. Les rapports entre la configuration Mégapoles et la référence ainsi que ceux avec la configuration Tout Urbain sont respectivement représentés en rouge et en noir. . . . . | 165 |
| IV.10 | Différences entre les flux d'émissions ( $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) de $\text{NO}_2$ des scénarii proposés et ceux du cas de référence à 8h en août 2005 : à gauche le scénario Mégapole2 et à droite le scénario Banlieues. . . . .                                                                                                                                                                                                                   | 168 |
| IV.11 | Moyenne des rapports journaliers des maxima calculée sur tout l'été 2005 : à gauche la moyenne des rapports journalier des maxima entre le scénario Mégapole2 et la référence, à droite les rapports journaliers entre les maxima du scénario Banlieues et la référence et en bas la moyenne des rapports journalier entre les maxima des deux scénarii (extrait centré sur les mégapoles). . . . .                                                                    | 169 |
| IV.12 | Flux d'émissions ( $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) des traceurs passifs dans le cas de référence à 8h en août 2005. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 170 |
| IV.13 | Moyennes (juin, juillet, août) des concentrations (ppbv) de traceurs de CO primaire émis par chaque mégapole : de haut en bas et de gauche à droite les émissions de la région du BeNeLux, de la Vallée du Pô, de Londres et de Paris. . . . .                                                                                                                                                                                                                         | 171 |
| IV.14 | Part de CO primaire émis par les mégapoles et calculée sur tout l'été 2005 : de haut en bas et de gauche à droite les émissions de la région du BeNeLux, de la Vallée du Pô, de Londres et de Paris. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                           | 173 |
| IV.15 | Moyennes (ppbv) estivales des concentrations de traceurs de CO émis sans les quatre mégapoles européennes (Vallée du Pô, BeNeLux, Paris et Londres) à gauche. À droite : Rapport des concentrations moyennes de traceurs entre le scénario Mégapole2 et le scénario Banlieues. . . . .                                                                                                                                                                                 | 176 |
| IV.16 | Évolution de la quantité d'ozone intégrée sur tout le domaine. En bleu sur l'échelle de droite, la variation de la quantité d'ozone calculée pour le cas de référence. Les rapports entre le scénario Banlieues et le cas de référence sont représentés en vert sur l'échelle de gauche. Les rapports entre le scénario Mégapole2 et le cas de référence ainsi que ceux avec le scénario Banlieues sont respectivement représentés par en rouge et en noir. . . . .    | 178 |
| E.1   | Fréquences de photolyse du $\text{CH}_3\text{CHO}$ : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 293 |
| E.2   | Fréquences de photolyse du $\text{CH}_3\text{COE}$ : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 293 |
| E.3   | Fréquences de photolyse du $\text{CH}_3\text{COY}$ : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 294 |
| E.4   | Fréquences de photolyse du $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 294 |

|      |                                                                                                                                                |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| E.5  | Fréquences de photolyse du GLYOX : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                         | 295 |
| E.6  | Fréquences de photolyse du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . . | 295 |
| E.7  | Fréquences de photolyse du HCHO-1 : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                        | 296 |
| E.8  | Fréquences de photolyse du HCHO-2 : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                        | 296 |
| E.9  | Fréquences de photolyse du HNO <sub>3</sub> : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .              | 297 |
| E.10 | Fréquences de photolyse du HONO : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                          | 297 |
| E.11 | Fréquences de photolyse du MEMALD : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                        | 298 |
| E.12 | Fréquences de photolyse du MGLYOX : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                        | 298 |
| E.13 | Fréquences de photolyse du N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . . | 299 |
| E.14 | Fréquences de photolyse du NO <sub>2</sub> : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .               | 299 |
| E.15 | Fréquences de photolyse du NO <sub>3</sub> -1 : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .            | 300 |
| E.16 | Fréquences de photolyse du NO <sub>3</sub> -2 : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .            | 300 |
| E.17 | Fréquences de photolyse du O <sub>3</sub> : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                | 301 |
| E.18 | Fréquences de photolyse du obioH : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                         | 301 |
| E.19 | Fréquences de photolyse du oROOH : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                         | 302 |
| E.20 | Fréquences de photolyse du PAN : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                           | 302 |
| E.21 | Fréquences de photolyse du PANH : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                          | 303 |
| E.22 | Fréquences de photolyse du PPA : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées . . . . .                           | 303 |
| F.1  | Maillages utilisés pour les différentes donfigurations du modèle . . . . .                                                                     | 306 |

# LISTE DES TABLEAUX

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I.1   | Effets du climat sur les concentrations d'ozone (Jacob et Winner, 2009). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                               | 25  |
| I.2   | Effets du climat sur les concentrations de PM (Jacob et Winner, 2009). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 26  |
| I.3   | Population et moyennes annuelles de TSP, SO <sub>2</sub> et NO <sub>2</sub> dans 18 Mégapoles (Gurjar <i>et al.</i> , 2008). La dernière colonne représente l'estimation du taux de mortalité dû à ces polluants (Gurjar <i>et al.</i> , 2010). . . . .                                                                                        | 30  |
| II.1  | Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les deux schémas chimiques calculées sur toute la période (été 2005) et sur toutes les stations de la base de données <i>AirBase</i> (Urbaines, Périurbaines et Rurale) ~1300 stations. . . . .                                                                          | 68  |
| II.2  | Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les deux schémas chimiques calculées sur toute la période (été 2005) et sur toutes les stations de fond de NO <sub>2</sub> de la base de données <i>AirBase</i> ~1000 stations. . . . .                                                                                  | 68  |
| II.3  | Résultats de la comparaison entre les concentrations mesurées d'O <sub>3</sub> et les concentrations modélisées sur les trois jeux de stations. . . . .                                                                                                                                                                                        | 79  |
| II.4  | Statistiques de la comparaison entre les concentrations de NO <sub>2</sub> mesurées et simulées sur la région du BeNeLux. . . . .                                                                                                                                                                                                              | 81  |
| II.5  | Statistiques de la comparaison entre les concentrations de NO <sub>2</sub> mesurées et simulées autour de la région du BeNeLux, par type de station. . . . .                                                                                                                                                                                   | 82  |
| II.6  | Flux d'import-export calculés autour du BeNeLux ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et moyennés du 31/07/2003 au 13/08/2003. . . . .                                                                                                                                                                                                        | 83  |
| II.7  | Moyennes et médianes, calculées du 31-07-2003 au 13-08-2003, des paramètres permettant de dériver la production d'ozone (PO <sub>3</sub> ) en $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ sur la région du BeNeLux. Les valeurs sont intégrées sous la hauteur de la couche limite ( $\Delta\text{O}_3$ , Dépôt, flux net et PO <sub>3</sub> ). . . . . | 85  |
| III.1 | Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les simulations avec deux schémas chimiques, calculées sur toute la période et sur toutes les stations d'ozone de la base de données <i>AirBase</i> appartenant au domaine (469 stations). . . . .                                                                       | 94  |
| III.2 | Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les simulations avec les deux schémas chimiques, calculées sur toute la période et sur toutes les stations de NO <sub>2</sub> de la base de données <i>AirBase</i> appartenant au domaine (404 stations). . . . .                                                        | 94  |
| III.3 | Indicateurs de régimes chimiques retenus pour l'étude, avec leurs valeurs de transition entre régimes. . . . .                                                                                                                                                                                                                                 | 114 |
| III.4 | Variation interannuelle des flux d'import et d'export (en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) intégrés sur la région de la Vallée du Pô « Big » sous la couche limite, jusqu' à 2500m et sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa). . . . .                                                                                                      | 127 |
| III.5 | Tendances des flux entrants, sortants et nets calculés à différentes altitudes autour de la région de la Vallée du Pô « Big ». . . . .                                                                                                                                                                                                         | 128 |
| III.6 | Variation interannuelle des flux d'import et d'export (en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) intégrés sur la région de la région du BeNeLux « Big » sous la couche limite, jusqu'à 2500m et sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa). . . . .                                                                                                  | 129 |

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.7 Tendances des flux entrants, sortants et nets calculés à différentes altitudes<br>autour de la région du BeNeLux « Big » . . . . . | 130 |
| IV.1 Indicateurs des régimes chimiques, avec leurs valeurs seuils, utilisés pour cette<br>étude. . . . .                                 | 159 |
| A.1 Liste des espèces du schéma chimique MELCHIOR2 . . . . .                                                                             | 207 |
| A.2 Schéma chimique MELCHIOR2 . . . . .                                                                                                  | 208 |
| A.3 Liste des espèces du schéma chimique SAPRC-07-A . . . . .                                                                            | 212 |
| A.4 Schéma chimique SAPRC-07-A . . . . .                                                                                                 | 213 |
| B.1 Paramètres provenant des modèles météorologiques . . . . .                                                                           | 223 |
| C.1 Liste des espèces gazeuses extraites de la climatologie de LMDz-INCA2 . . . . .                                                      | 225 |
| C.2 Liste des espèces gazeuses extraites de la climatologie de MOZART2 . . . . .                                                         | 225 |
| C.3 Liste des espèces aérosols extraites de la climatologie de GOCART . . . . .                                                          | 225 |
| C.4 Liste des espèces aérosols extraites de la climatologie de LMDZ-INCA . . . . .                                                       | 226 |
| C.5 Liste des espèces gazeuses extraites de MATCH-MPIC . . . . .                                                                         | 226 |
| D.1 Table d'aggrégation des espèces inorganiques . . . . .                                                                               | 227 |
| D.2 Répartitions des COV non méthanique (NMVOC) en espèces réelles . . . . .                                                             | 228 |
| D.3 Table d'aggrégation des espèces organiques du schéma MELCHIOR2 . . . . .                                                             | 236 |
| D.4 Table d'aggrégation des espèces organiques du schéma SAPRC-07-A . . . . .                                                            | 245 |
| D.5 Table d'aggrégation des espèces organiques du schéma SAPRC-07-A ( <i>suite</i> ) . . . . .                                           | 254 |
| E.1 Table de fréquences de photolyse par défaut pour le schéma MELCHIOR2 . . . . .                                                       | 259 |
| E.2 Table de fréquences de photolyse recalculées pour le schéma MELCHIOR2 . . . . .                                                      | 268 |
| E.3 Table de fréquences de photolyse pour le schéma SAPRC-07-A . . . . .                                                                 | 277 |
| F.1 Configuration des simulations réalisée . . . . .                                                                                     | 305 |

# INTRODUCTION

---

Le XX<sup>ème</sup> siècle a vu la ville s'imposer comme modèle d'occupation des territoires. Si les citadins se concentrent seulement sur 2,7% des continents, les villes s'étalent et tendent à fusionner pour créer d'immenses « conurbations »

L'urbanisation se développe en effet de préférence autour de villes préexistantes, généralement sur des territoires jugés attrayants pour des raisons culturelles et/ou historiques, ou encore dans des zones commercialement et/ou industriellement développées. Le phénomène prend des formes très différentes selon les régions et les périodes. Les villes peuvent se développer de façon horizontale ou verticale, voire les deux à la fois. Elles possèdent donc des formes très différentes les unes des autres : ainsi, contrairement aux villes européennes, les centres-villes d'Amérique du Nord sont conçus suivant un plan hippodamien, c'est-à-dire comme un échiquier avec des rues rectilignes dont les croisements forment des angles droits. Malgré ces différences, on peut décomposer ces deux types de villes en trois couronnes : la première regroupe les centres d'affaire et constitue le centre-ville, la seconde est la zone de paupérisation (les banlieues) tandis que la troisième, plus étalée, abrite des foyers aux revenus plus confortables. En Afrique en revanche, la formation des villes est souvent liée à l'héritage colonial, c'est-à-dire bâtie autour de zones stratégiques pour le commerce. Ces villes attirent de nouvelles populations cherchant de l'emploi et se développent souvent par étalement de leurs périphéries avec la « construction de bidonville ». Les villes d'Amérique du Sud et d'Asie proposent également le même type de développement. Toutefois, dans les pays développés, l'expansion des villes est réglementée alors que le mode d'expansion est plus débridé et principalement gouverné par la forte croissance démographique dans les pays en développements. Néanmoins, malgré des modes de développement qui diffèrent, le résultat final est de même nature, à savoir que de plus en plus de citoyens viennent vivre en ville, et que le périmètre périurbain occupe une surface de plus en plus grande dans le paysage. Si au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les contours de la ville étaient bien délimités dans l'espace, l'exode

rural de cet dernier siècle a donc profondément changé la nature, la morphologie et l'ampleur de la ville.

Il existe de multiples raisons pour expliquer ce mouvement migratoire des populations, mais la principale est un accès plus aisé à l'emploi et aux services à la personne. Ainsi la demande en service et en infrastructures (télécommunication, production d'énergie, transport...) est en augmentation à l'intérieur mais aussi autour des villes, ce qui provoque leur croissance. La construction, le développement et le fonctionnement d'une ville sont consommateurs d'espace, nous l'avons dit, mais également de matières premières, renouvelables ou non. Plusieurs urbanistes ont ainsi comparé la ville à un organisme vivant : elle grandit et voit en effet sa morphologie évoluer avec le temps. Ainsi, des noms et qualificatifs du domaine de l'anatomie humaine sont régulièrement appliqués à la ville, comme « le cœur » de la ville, « le centre névralgique » ; « les artères » ; les parcs, jardins et espaces verts qui deviennent « les poumons » de la grande ville ; et ceci jusque dans la littérature classique où le marché - d'après le titre du roman d'Émile Zola - devient *Le Ventre de Paris*. D'un point de vue environnemental, on peut comparer la ville à un organisme vivant qui se nourrit en consommant les matières premières indispensables à son fonctionnement (électricité, énergies fossiles, eau potable et ressources alimentaires) et génère des déchets - solides, liquides et gazeux - qui doivent être évacués ou retraités, mais que bien souvent la ville ne peut gérer elle-même. En outre, les ressources alimentaires d'une ville sont en général insuffisantes pour subvenir à ses besoins, et l'électricité n'est pas entièrement produite par la ville elle-même. La superficie géographique nécessaire pour subvenir ces besoins et absorber ses déchets est décrite par ce que l'on appelle l'empreinte écologique de la ville. Cette empreinte écologique est toujours bien plus grande que la surface occupée par la ville elle-même.

La notion d'empreinte écologique doit prendre en compte la pollution générée par les villes dans tous les milieux car l'artificialisation des milieux agit sur le cycle de l'eau, sur la biodiversité animale et végétale, sur la pollution atmosphérique, et sur le climat. Le cycle de l'eau est ainsi perturbé, d'une part par l'étanchéisation du sol qui modifie le chemin naturel d'écoulement de l'eau, d'autre part par le lessivage des surfaces urbaines qui peut générer une pollution des eaux de ruissellement (notamment par les métaux), et enfin par un traitement insuffisant des eaux usées rejetées dans les milieux naturels. L'impact de la ville sur la biodi-

versité est facilement imaginable, puisque le manque d'espaces verts rend le territoire urbain hostile à la vie animale et végétale et que le fractionnement des grands espaces naturels met à mal la survie d'un grand nombre d'espèces animales. La ville impacte également directement le climat régional, par l'effet d'îlot de chaleur urbain (modification des échanges de chaleur liée aux activités anthropiques et aux propriétés des matériaux urbains) et de modification des vitesses de vents (phénomène physique lié à la structure du bâti). Enfin, l'activité anthropique au sein de la ville génère des rejets permanents de polluants dans l'atmosphère, qui affectent la qualité de l'air et le climat (par leurs propriétés absorbantes) qui en retour peuvent affecter la santé et la végétation.

Tout n'est pas si noir, un grand nombre d'initiatives sont prises pour limiter l'impact de la ville. Les nouvelles constructions sont de moins en moins gourmandes en énergie, des plans de réhabilitation des quartiers visent à remplacer les vieilles maisons et appartements, les systèmes de transports en commun sont de plus en plus étendus, et visent une utilisation plus modérée des voitures. Le tri sélectif permet une meilleure gestion des voies d'élimination des déchets et amène à un recyclage plus systématique. De plus en plus d'espaces verts apparaissent en ville afin d'en aérer la structure, et les développements techniques en matière de traitement des eaux usées permettent une épuration toujours plus efficace. Cependant, l'impact des villes sur leur environnement reste fort et si les limites géographiques d'une ville peuvent être définies, il est plus difficile de définir l'étendue géographique de l'impact des grandes villes du monde (Greg et Grant, 2000). Etudier cet impact sous tous les angles en même temps est un vrai défi pour la communauté scientifique, et ceci doit être fait par étapes successives. Les premières étapes de cette intégration passent nécessairement par une quantification précise de chaque impact, c'est-à-dire sa caractérisation aussi bien quantitative qu'en termes d'étendue spatiale et temporelle. Cette thèse vise à apporter des éléments nouveaux de quantification de l'impact des grandes zones urbaines européennes sur la pollution atmosphérique depuis l'échelle régionale jusqu'à l'échelle continentale.





# CONTEXTE SCIENTIFIQUE

---

## I.1 Pollution atmosphérique et réglementation

### I.1.1 Les processus de formation de la pollution atmosphérique

L'impact de l'activité anthropique sur l'atmosphère est multiple. Il s'exprime à différentes échelles spatiales et temporelles, et au travers de phénomènes de natures très différentes. L'observation la plus directe de l'impact humain sur la composition de l'atmosphère est la pollution des centres-villes induite par l'accumulation locale des polluants gazeux et particulaires. Ces polluants sont pour une grande partie issus des processus de combustion des énergies fossiles (Seinfeld et Pandis, 1998), et peuvent former une brume de couleur brune appelée « smog », illustrée ici par celui de Los Angeles (Figure I.1). Cette brume, qui génère une diminution mesurable de la visibilité (Haagensmit, 1952), est composée d'une grande variété de gaz (oxydes d'azote, dioxyde de soufre, composés organiques volatils...) et de particules dites primaires.



FIGURE I.1 – Photographie du « SMOG » de Los Angeles : <http://oceanworld.tamu.edu>

Après l'apparition du premier SMOG de Los Angeles à la fin des années 1940, d'autres ont fait leur apparition à Mexico City, ainsi que dans les grandes villes d'Europe. Ces SMOG sont toujours caractérisés par de grandes concentrations de polluants primaires mais aussi secondaires comme l'ozone. Jusque dans les années 1970, l'ozone était supposé être transporté de la stratosphère vers les plus basses couches. Mais en 1974, Crutzen (Crutzen, 1974) démontre que 80% de l'ozone troposphérique est formé par l'oxydation de composés organiques en présence d'oxydes d'azote. Les espèces primaires anthropiques ( $\text{NO}_x$ , COV,  $\text{SO}_2$ ) mais aussi biogéniques ( $\text{NO}_x$  et COV) ne sont pas inertes mais réagissent entre elles en présence de rayonnement solaire pour former des composés plus oxydés tel que l'ozone, ou encore des aérosols organiques secondaires (AOS). On sait maintenant que dans la troposphère, 90% de l'ozone troposphérique est formé par l'oxydation de composés primaires en présence de rayonnement solaire, et qu'entre 10% et 23% proviendraient d'intrusions stratosphériques (Stevenson *et al.*, 2006; Sudo et Akimoto, 2007).

Depuis la fin des années 1980, la problématique de la pollution régionale a en effet fait l'objet de nombreuses campagnes de terrain et d'études de modélisation telles que - en Europe - PIPAPO (Milan-plaine du Pô, 1997), BERLIOZ (Berlin, 1998), ESQUIF (région Parisienne, 1998-2000, Vautard *et al.* (2003)), ESCOMPTE (Marseille Fos-Berre, 2001, Drobinski *et al.* (2007)). La revue de Solomon *et al.* (2000) résume les principaux résultats de plus de 30 campagnes régionales de mesures et de modélisation, menées en Amérique du Nord et en Europe durant 2 décennies pour répondre aux questions scientifiques et de gestion politique qui se posent autour de la production d'ozone. Ces campagnes ont produit un ensemble significatif de connaissances nouvelles sur les conditions de production des espèces secondaires telles que l'ozone, en relation avec les émissions de ses précurseurs, et les meilleures options de contrôle des émissions anthropiques dans les grandes villes. En particulier, Solomon *et al.* (2000) identifient sept points clés contrôlant l'évolution des concentrations d'ozone :

- i) L'ozone produit à la sortie des grandes villes est un phénomène multi-échelles qui s'étend jusqu'à l'échelle continentale.
- ii) Les conditions météorologiques régionales et leurs déclinaisons locales ont un grand impact sur les niveaux d'ozone.
- iii) Les processus biogéniques contribuent de façon significative (voire majoritaire) aux émis-

sions de COV en Europe et aux Etats-Unis, mais également de manière non négligeable à celles de  $\text{NO}_x$ .

- iv) L'estimation des émissions (spéciation, spatialisation, profils temporelles) est considérée comme le paramètre le plus incertain des modèles.
- v) Les recirculations régionales des masses d'air polluées, dues à la présence d'étendues d'eau, sont un facteur favorisant les pointes locales d'ozone.
- vi) La non-linéarité de la chimie conduisant à la formation d'ozone et la géographie hautement variable des différentes zones émettrices laissent un grand degré de liberté sur les stratégies environnementales.
- vii) Les méthodes de mesure des différents précurseurs se sont grandement améliorées depuis 1987 et permettent l'accès au bilan de certaines espèces et à une meilleure compréhension des relations entre les polluants.

Les mécanismes chimiques conduisant à la formation de l'ozone sont aujourd'hui relativement bien documentés dans la littérature (Guicherit et Roemer, 2000; Solomon *et al.*, 2000). Ils sont schématisés ici en Figure I.2 (Camredon et Aumont, 2007). Cette figure illustre le fait que l'ozone est formé par une multitude de réactions photochimiques inscrites dans un cycle principalement radicalaire, dont le bilan dépend de la compétition entre des étapes d'initiation ( $\text{O}_3 + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH} + \text{O}_2$  et  $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{HO}_2$ ) formant des composés radicalaires très réactifs et des étapes de terminaison formant des espèces plus stables ( $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$  et  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ). Les radicaux hydroxyles (OH) formés par l'étape d'initiation sont très réactifs et jouent donc un rôle de « nettoyeur » de l'atmosphère en oxydant toutes les espèces oxydables ainsi que les COV. Cette oxydation est progressive et fait appel à un grand nombre de réactions formant une multitude de composés plus fonctionnalisés que leurs précurseurs (Aumont *et al.*, 2005). Typiquement, le nombre d'espèces secondaires formés par l'oxydation d'un C8 comme l'octane est de l'ordre du million d'espèces, avec une réactivité propre à chacune. Ces composés oxydés ont une pression de vapeur saturante plus basse que leurs précurseurs, et peuvent donc condenser pour donner naissance à des aérosols organiques secondaires (AOS) (Kroll et Seinfeld, 2008). C'est sur la production de ces espèces oxydées et donc sur la formation des AOS que reposent actuellement les plus grandes incertitudes de la chimie atmosphérique (Volkamer *et al.*, 2006). Il existe également une oxydation noc-

turne des composés primaires par les radicaux  $\text{NO}_3$ , mais ce processus d'oxydation est plus négligeable (Seinfeld et Pandis, 1998).

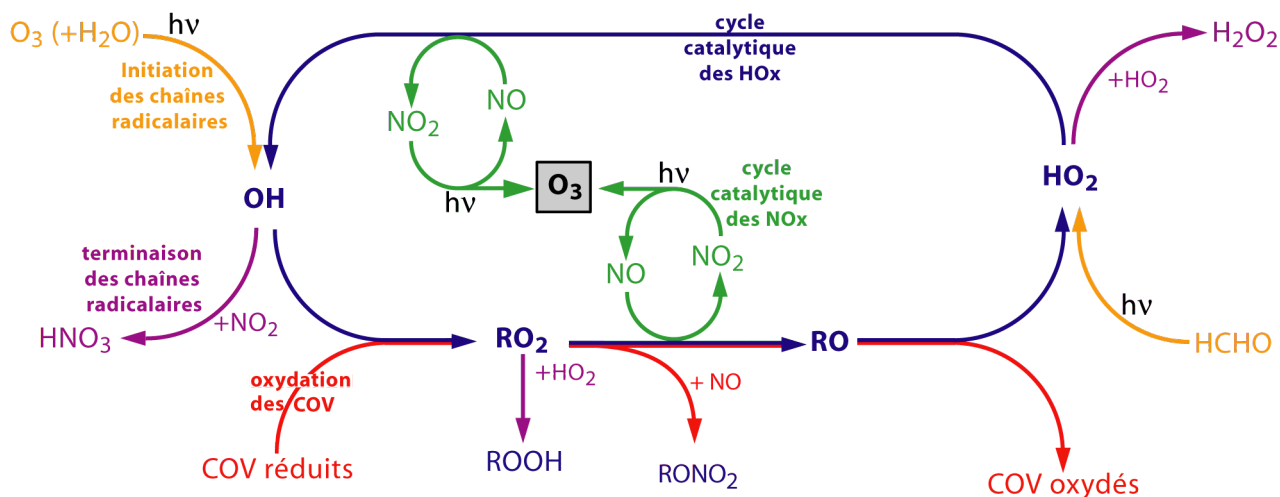


FIGURE I.2 – Schématisation du cycle de réactions photochimiques conduisant à la formation d'ozone (Camredon et Aumont, 2007).

### I.1.1.1 Formation d'oxydants et régimes chimiques

Comme nous venons de le voir en Figure I.2, la formation d'ozone résulte de compétitions cinétiques entre des étapes d'initiation et de terminaison d'un cycle radicalaire. Le système n'est donc pas linéaire, ce qui implique que l'évolution des concentrations d'ozone dépend de la quantité relative des espèces impliquées dans ce cycle. Dans un tel système, il ne suffit donc pas de diminuer l'un des précurseurs d'ozone pour diminuer sa production. Afin de mettre en œuvre des politiques de gestion de la qualité de l'air, des études ont été menées dans les années 70 dans des chambres de simulation atmosphérique (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000). Elles ont permis de relier les concentrations d'ozone aux concentrations des COV et à celles de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ). C'est dans les années 80 que les premiers modèles ont pu quantifier l'influence du rapport entre les émissions de  $\text{NO}_x$  et de COV sur la production d'ozone et distinguer deux « régimes chimiques » tels que représentés en Figure I.3 (McKeen *et al.*, 1991; Liu *et al.*, 1992). Ainsi, dans un milieu pauvre en  $\text{NO}_x$  éloigné des principales sources (entre quelques ppt et quelques ppb), la compétition entre les réactions  $\text{OH} + \text{NO}_2$  et  $\text{OH} + \text{COV}$  est en faveur de la réaction avec les COV, et la réaction  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  devient également prépondérante par rapport à la formation de radicaux alkoxy RO : le régime est alors dit sensible aux  $\text{NO}_x$ , dont la variabilité en termes de concentrations contrôle la

formation d’ozone. À l’inverse, dans des milieux riches en  $\text{NO}_x$  c’est-à-dire près des zones émettrices (>quelques ppb), la réaction entre OH et  $\text{NO}_2$  est favorisée par rapport à celle de OH avec les COV : le régime sera sensible aux concentrations en COV. Alors que - dans ce régime - la diminution des quantités de  $\text{NO}_x$  limite la titration de l’ozone par NO et mène donc à une plus grande production d’ozone via l’oxydation des COV, une diminution des COV impliquera toujours une diminution de la production d’ozone via la diminution de la formation de radicaux  $\text{RO}_2$ . La détermination des conditions d’existence, des zones concernées et de l’intensité de ces régimes chimiques mais aussi l’identification précise de la transition entre les deux régimes (toutes fortement site-dépendantes), constitue depuis ces découvertes un des verrous principaux de l’implémentation de politiques environnementales efficaces à l’échelle régionale.

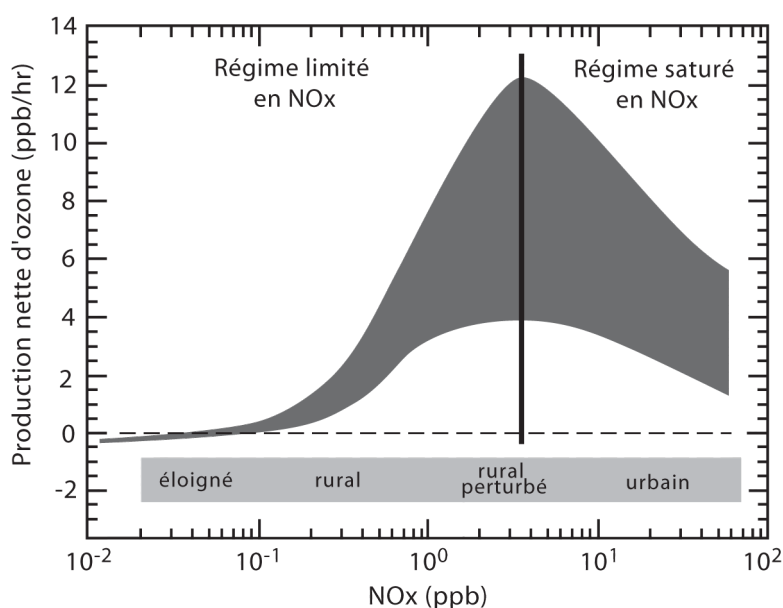


FIGURE I.3 – Évolution de la vitesse de production d’ $\text{O}_3$  en fonction de la quantité de  $\text{NO}_x$ . Les vitesses de formation d’ozone reportées représentent des valeurs typiques et sont données à titre indicatif (McKeen *et al.*, 1991; Liu *et al.*, 1992).

### I.1.1.2 Le rôle de la dynamique

Comme on a pu le voir sur la Figure I.2, l’ensemble des réactions conduisant à la formation d’espèces secondaires telle que l’ozone sont de nature photochimique. L’intensité du rayonnement solaire, et par voie de conséquence la météorologie, ont donc un impact fort sur l’ozone. Elles contrôlent notamment son évolution saisonnière. Près du sol, dans la Couche Limite Atmosphérique (CLA), là où ont lieu la plupart des processus d’émissions, la dyna-

mique induite par le rayonnement solaire gouverne la dilution et le mélange des polluants primaires lors de leur transformation en espèces secondaires. C'est ainsi qu'en été, les situations anticycloniques caractérisées par un ciel clair, des masses d'air stagnantes, et des températures élevées permettent le développement d'une couche convective importante (2 à 3 km) et donc un transport vertical plus intense des espèces émises et produites au sol au cours d'une journée. Ces paramètres favorisent au final la production de photo-oxydants en favorisant les réactions de production de radicaux (via le rayonnement solaire) et en diminuant les concentrations des émissions (même masse émise mais dans une couche plus grande) ce qui rend la titration de l'ozone par les  $\text{NO}_x$  moins efficace. À l'inverse, en hiver les températures ne permettent pas le développement significatif (quelques centaines de mètres) de cette couche de mélange, et c'est pourquoi on observe régulièrement des situations d'accumulation des polluants primaires ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , particules) qui sont alors beaucoup plus concentrés qu'en été lorsque les vents horizontaux sont faibles. En effet, en hiver ou en été, les situations dépressionnaires généralement accompagnées de vent, voire de pluie, sont défavorables à l'accumulation de polluants primaires et à la formation de polluants secondaires, puisque le vent disperse les polluants et que la pluie va « lessiver » l'atmosphère soit par abattement des polluants sur le sol soit par absorption (pour les composés hydrosolubles).

## I.1.2 Les impacts de la pollution atmosphérique

### I.1.2.1 Impact sur la santé et les écosystèmes

Les composés primaires et secondaires formés par l'oxydation atmosphérique - et notamment l'ozone - possèdent des propriétés irritantes pour les voies respiratoires et sont associés à une mortalité prématurée (Bell *et al.*, 2006; Gryparis *et al.*, 2004). L'agence européenne de l'environnement (European Environment Agency, 2009) estime que 21 400 décès prématurés par an sont liés à l'ozone. Pendant longtemps les effets de l'ozone sur la santé n'ont été associés qu'à des expositions aux fortes concentrations, mais l'OMS a récemment mis en évidence que la mortalité journalière due à l'ozone augmentait entre 0,3% et 0,5% tous les  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  au dessus des moyennes calculées sur 8h et dépassant  $70 \mu\text{g.m}^{-3}$  (OMS, 2006). L'ozone est également responsable de dommages importants sur les cultures (Van Dingenen *et al.*, 2009; Ashmore, 2005; Felzer *et al.*, 2007). Van Dingenen *et al.* (2009) estiment que

de nos jours la baisse des rendements agricoles due à l’ozone varie entre 3% et 16% pour les cultures de blé, de soja, de riz et de maïs. Pour des concentrations supérieures à 40 ppbv, l’ozone absorbé par les feuilles des plantes peut causer des lésions directes menant à des nécroses foliaires visibles à l’œil nu et caractérisées par des tâches brunes. Enfin, l’ozone, en modifiant la surface des matériaux calcaires, est aussi responsable de la dégradation du bâti (Lefevre et Ausset, 2002).

Les aérosols primaires sont associés à la plupart des processus d’émissions de polluants primaires. Leur part secondaire se forme dans les panaches où l’ozone se forme. Il existe donc un lien spatial - et possiblement en amplitude - entre les pollutions gazeuses et particulaires. L’impact des aérosols sur la santé humaine a fait l’objet de plusieurs études (Dockery *et al.*, 1993; Stieb *et al.*, 2002; Pope et Dockery, 2006; Kleinman *et al.*, 2007; Simkhovich *et al.*, 2008) et il est maintenant admis que l’exposition à des particules organiques peut entraîner des allergies ainsi que des maladies respiratoires et cardio-vasculaires (Simkhovich *et al.*, 2008). Un rapport de l’EEA (European Environment Agency, 2007) conclut qu’en 2000 en Europe, la perte d’espérance de vie due à l’inhalation de particules est de l’ordre de 9 mois par an. Il est difficile de quantifier plus finement leur impact sanitaire car il dépend de la taille et de la composition des particules. Plus les particules sont fines, plus leur impact sur la santé est important car leur taille leur permet d’impacter plus profondément le système respiratoire. L’effet de la composition des particules est moins bien documenté, car il reste encore difficile de mesurer la composition très complexe (sulfates, nitrates, et composés multifonctionnels...) des aérosols. Néanmoins les mécanismes de cette toxicité commencent à être mis en évidence (Baulig *et al.*, 2007).

### I.1.2.2 Impact sur le climat

Le temps de vie des composés en trace dans l’atmosphère varie fortement selon leur nature. La Figure I.4 ci-dessous nous montre que le temps de vie d’une espèce est associé à une échelle spatiale : plus l’espèce est stable, plus son temps de vie est long, et plus elle sera susceptible de se transporter loin et de s’homogénéiser dans l’atmosphère. Ainsi, certains composés comme le CH<sub>4</sub> ou le CO<sub>2</sub> qui ont respectivement des temps de vie de 10 et 100 ans, peuvent se mélanger dans l’atmosphère jusqu’à l’échelle hémisphérique et même globale. Les modifications de la composition de l’atmosphère à toutes échelles sont donc fortement

liées à l'émission et la transformation des mêmes panaches, et la pollution locale doit être considérée comme l'élément premier de la chaîne de perturbation de l'atmosphère à l'échelle globale.

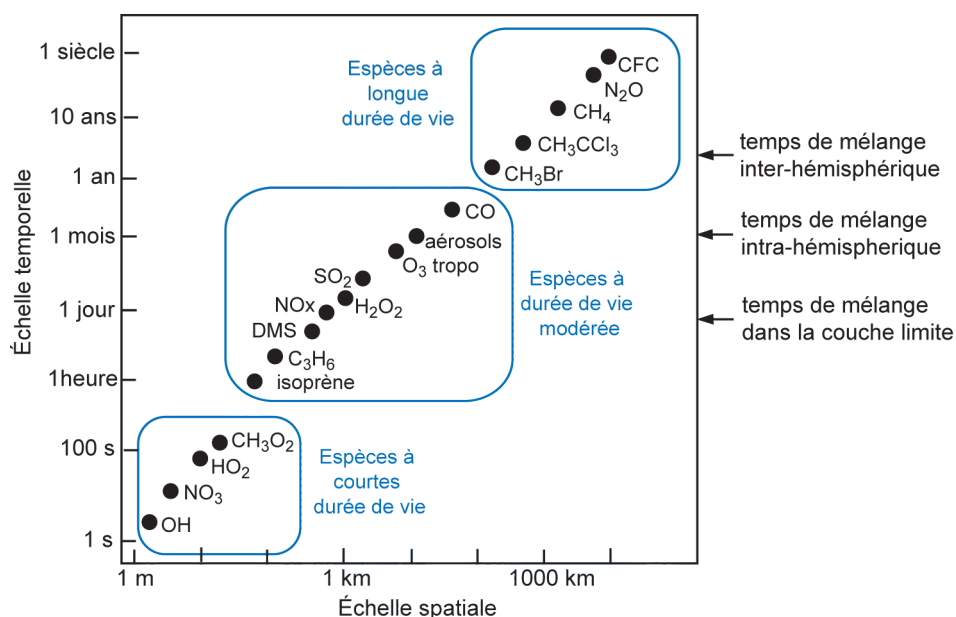


FIGURE I.4 – Temps de vie de différentes espèces en fonction de l'échelle spatiale impactée (Seinfeld et Pandis, 1998).

À l'échelle globale, les impacts ne sont pas associés à la dégradation de la qualité de l'air, mais à l'action des gaz et particules sur le bilan radiatif. Ainsi, on connaît bien le rôle du  $CO_2$  et du  $CH_4$  qui absorbent une partie du rayonnement infrarouge et peuvent donc renvoyer le rayonnement tellurique vers la surface, jouant ainsi un rôle dans l'effet de serre planétaire. C'est l'accumulation de ces gaz à effet de serre (GES) à long temps de vie qui constitue l'impact majeur d'échelle globale des émissions anthropiques. La Figure I.5 extraite du 4<sup>ème</sup> rapport du GIEC (2007) représente l'estimation du forçage radiatif induit par les gaz à effet de serre et les particules. Comme on peut le voir, l'ozone troposphérique a également un effet non négligeable sur le bilan radiatif terrestre. En effet, il possède des propriétés d'absorption du rayonnement infrarouge lui permettant d'être un puissant gaz à effet de serre puisqu'il représente à lui seul  $+0,35 \text{ W.m}^{-2}$  soit 22% du forçage anthropique total. Les particules atmosphériques sont également susceptibles d'absorber et/ou de réfléchir le rayonnement tellurique (Seinfeld et Pandis, 1998) : elles possèdent un impact qualifié de direct qui représente un forçage de  $-0,5 \text{ W.m}^{-2}$ . Elles possèdent également un impact climatique qualifié d'effet indirect qui représente un forçage de  $-0,7 \text{ W.m}^{-2}$ , via leur



rôle en tant que noyau de condensation (CCN) pour la formation de nuages (Lohmann et Feichter, 2005). Il existe néanmoins de grandes incertitudes sur le forçage radiatif des aérosols, liées à la grande diversité de leur composition et de leur taille. Bien qu'entaché de fortes incertitudes principalement liées à la méconnaissance de l'amplitude du rôle des aérosols, le forçage anthropique est aujourd'hui estimé à  $+1,6 \text{ W.m}^{-2}$ .

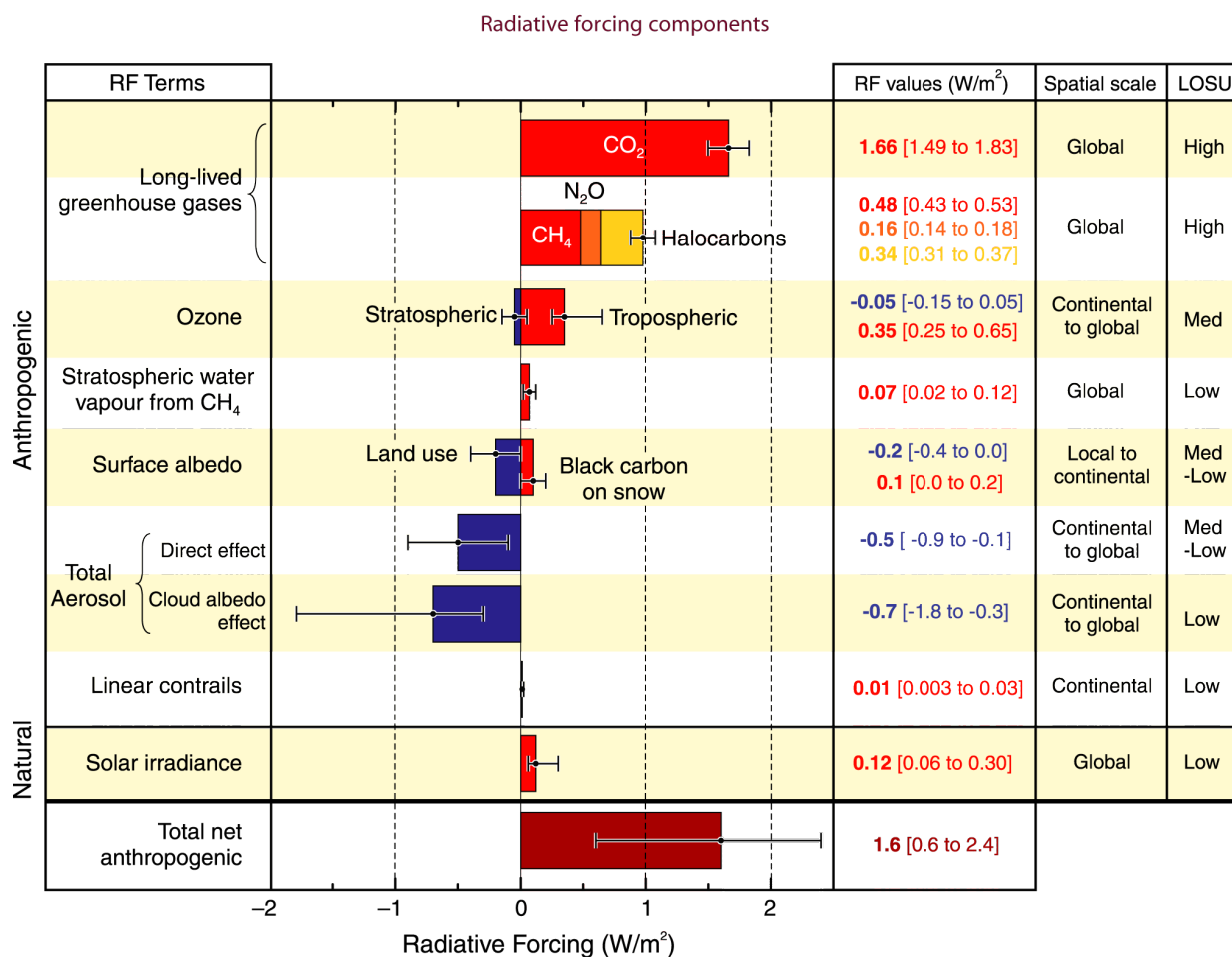


FIGURE I.5 – Forçage radiatif induit par les différentes composantes du système atmosphérique (IPCC, 2007).

### I.1.3 Le contrôle des émissions anthropiques

Les efforts de limitation des concentrations des polluants atmosphériques se sont exprimés au travers de la réduction ou de la maîtrise technique des émissions anthropiques de précurseurs. Ils ont mené à des réductions importantes des rejets anthropiques européennes au cours des 25 dernières années (Konovalov *et al.*, 2008; van Aardenne *et al.*, 2001; Vestreng *et al.*, 2007). Les premiers polluants à être réglementés par les Nations Unies ont été le  $\text{SO}_2$  (Helsinki, 1985) et les  $\text{NO}_x$  (Sofia, 1988) à cause de leur implication dans les pluies acides

(UNECE, 2004). Par la suite, l'Union Européenne a également imposé plusieurs réductions successives des émissions anthropiques, entre autres celles des précurseurs d'ozone (Grennfelt et Hov, 2005). Le premier protocole multi-polluants et multi-milieux est celui de Gothenburg (1999) qui fixe des plafonds d'émissions nationaux à respecter pour l'année 2010, de quatre composés ou familles de composés primaires impliqués dans des pollutions secondaires : en moyenne -63% pour les émissions de  $\text{SO}_x$ , -41% pour les  $\text{NO}_x$ , -40% pour les COVNM (COV non méthaniques) et -17% pour le  $\text{NH}_3$ .

Contrairement aux émissions anthropiques continentales, les émissions maritimes ont tendance à augmenter. À l'échelle globale, d'après Endresen *et al.* (2007), les émissions de  $\text{CO}_2$  qui étaient de l'ordre de 229 Tg en 1925 atteignent 634 Tg en 2002 et alors qu'elles étaient de 2,5 Tg pour le  $\text{SO}_2$ , elles atteignent en 2002 8,5 Tg. D'après Eyring *et al.* (2010), la meilleure estimation des émissions maritimes de  $\text{NO}_x$  serait de 5,4 Tg en 2000 et de 6,6 Tg en 2005, soit une augmentation de 22%. Pour illustrer ces tendances, j'ai reporté en Figure I.6 les tendances des émissions de  $\text{NO}_x$ , de COVNM, du rapport COVNM/ $\text{NO}_x$  et de la TPPM (Total Primary Particulate Matter) calculées par Colette *et al.* (2011) avec l'inventaire EMEP (Vestreng *et al.*, 2005) entre 1998 et 2007. L'inventaire souligne une diminution des émissions de  $\text{NO}_x$  sur une grande partie du continent ( $\sim 400 \text{ Mg.an}^{-1}$ ), mais également une augmentation des émissions maritimes de même amplitude. L'inventaire indique que les émissions de COVNM ont également diminué ( $\sim 300 \text{ Mg.an}^{-1}$ ) excepté dans certains pays d'Europe centrale (Pologne notamment). Comme on peut le voir, le rapport COV/ $\text{NO}_x$  à l'émission diminue presque partout, indiquant une décroissance plus rapide des COV, excepté pour une partie de l'Europe de l'Est où soit les émissions de COV ne décroissent pas (Pologne), soit les émissions de  $\text{NO}_x$  décroissent très fortement (Allemagne). Cette tendance générale à la décroissance du rapport COV/ $\text{NO}_x$  à l'émission sur les dix dernières années peut-elle engendrer un changement dans la répartition spatiale des régimes chimiques en Europe ? A-t-elle des effets sur la formation des oxydants ? Cette question est déterminante pour apprécier l'impact des zones d'émission sur leur environnement, ainsi que l'efficacité des politiques publiques de qualité de l'air. Ces observations mettent en évidence la nécessité d'une approche par modélisation pour traiter les problèmes de pollution atmosphérique multi-échelles en Europe. On peut également noter que les tendances des émissions des particules primaires (TPPM) sont très variables spatialement.

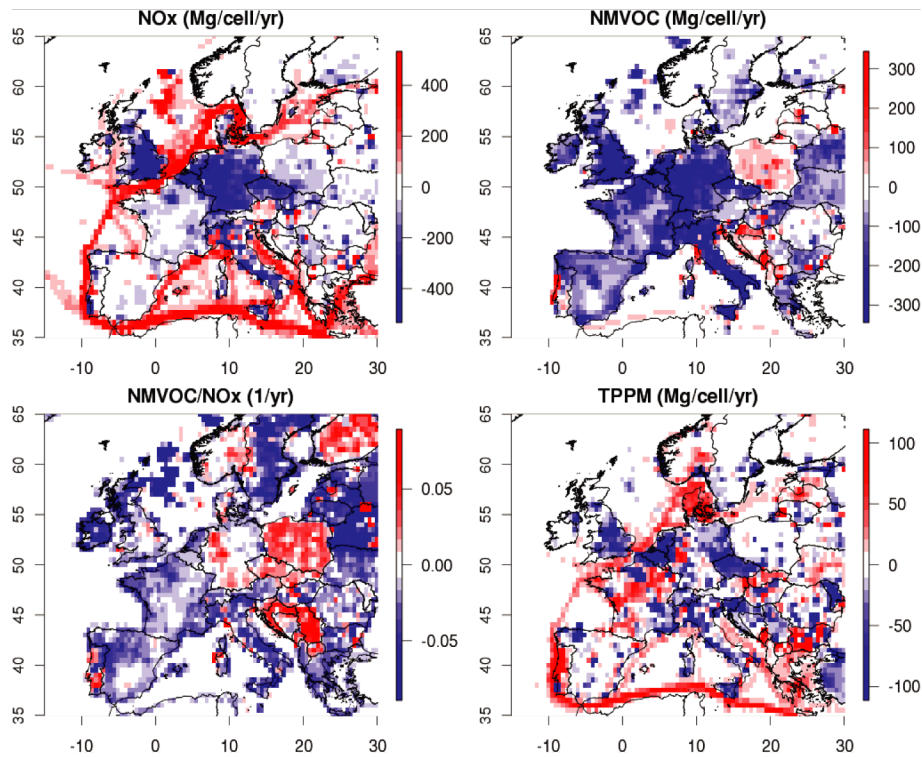


FIGURE I.6 – Tendances des émissions anthropiques de l'inventaire EMEP exprimées en  $\text{Mg.an}^{-1}$  calculées par Colette *et al.* (2011) entre 1998 et 2007 à partir des inventaires EMEP pour les  $\text{NO}_x$  (en haut à gauche), les COVNM (en haut à droite), le rapport COVNM/ $\text{NO}_x$  (en bas à gauche) et les TPM (en bas à droite).

Ainsi, du fait de la complexité des relations entre émissions et pollution secondaire, de nombreux travaux de modélisation et programmes de recherche ont été entrepris afin d'estimer l'efficacité des mesures réglementaires de restriction des émissions, et de fournir des supports pour leur formulation (Programme CAFE, Vautard *et al.* (2005); Lasry (2006)). Les résultats ont montré une très grande variabilité de la sensibilité de l'ozone à ses précurseurs selon les conditions atmosphériques mais aussi une forte dépendance envers les sites étudiés, ce qui rend difficile la définition de politiques s'appliquant à tous. C'est pourquoi, malgré des réductions significatives des émissions de polluants primaires, la pollution atmosphérique représente toujours un enjeu significatif pour la santé, les écosystèmes et les cultures.

L'Agence Européenne pour l'Environnement (European Environment Agency, 2007) rapporte que dans la période 1997-2004, 23 à 45% et 15 à 60% de la population urbaine ont été potentiellement exposés respectivement à des concentrations de particules (PM) et à des niveaux d'ozone au-delà des seuils recommandés<sup>1 et 2</sup>. La Figure I.7 illustre cet effet avec à

1. Limite de  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an pour les  $\text{PM}_{10}$  (2008/50/CE)

2. Le seuil d'information est défini par la valeur horaire de 90 ppbv d'ozone (2008/50/CE)

gauche la 36<sup>ème</sup> plus forte moyenne journalière des concentrations de  $PM_{10}$  en  $\mu g.m^{-3}$  mesurée au cours de l'année 2005 (dernier rapport en date de l'EEA pour les  $PM_{10}$ ) : cette valeur est en effet bien au-delà du seuil de  $50 \mu g.m^{-3}$  pour la protection de la santé humaine que ce soit en Europe de l'Est, dans la Vallée du Pô ou encore dans une partie du BeNeLux. Une large partie de l'Europe reste quant à elle soumise à des teneurs en  $PM_{10}$  comprises entre 30 et  $50 \mu g.m^{-3}$ , ce qui trahit une exposition moyenne élevée aux particules et présage d'une grande difficulté pour l'Europe à respecter des seuils réglementaires plus bas. La figure de droite représente le nombre de jours de dépassements du seuil horaire de 90 ppb d'ozone (seuil d'information de la population, Directive 2002/3/EC), comptabilisés en 2010 en Europe (European Environment Agency, 2011). Elle indique que, de même, une grande partie de l'Europe a été exposée au moins une fois en 2010 à des concentrations élevées d'ozone, voire entre 5 et 27 fois autour des grandes agglomérations du BeNeLux, de la Vallée du Pô, de la région industrielle de Fos-Berre dans le Sud de la France, ainsi qu'au Portugal. L'Agence Européenne de l'Environnement (EEA) relève également qu'en dépit des réductions obtenues sur les émissions, l'étendue spatiale du nombre de jours de dépassement du seuil de 90 ppb au cours de l'été 2010 a été supérieure aux trois étés précédents (European Environment Agency, 2011) avec une participation importante du Nord-Ouest de l'Europe (dont la région du BeNeLux).

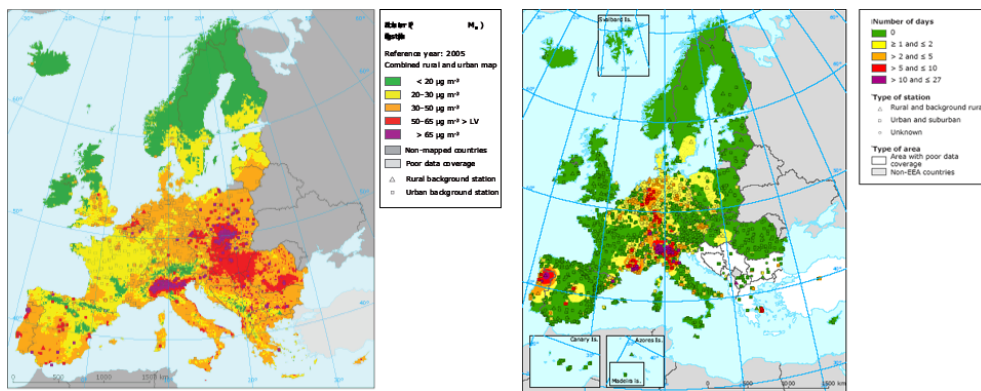


FIGURE I.7 – À gauche la 36<sup>ème</sup> plus forte moyenne journalière des concentrations de  $PM_{10}$  sur toute l'année 2005 en  $\mu g.m^{-3}$  (European Environment Agency, 2009), à droite le nombre de jours de dépassement du seuil d'information (90 ppb d'ozone) pour l'année 2010 (European Environment Agency, 2011).

Toutefois, si le constat paraît moins alarmant pour l’ozone, les problèmes de pollution ne sont pas seulement dépendants des phénomènes de pointes. Ils sont également liés à l’existence de concentrations de fond (ou concentrations moyennes atmosphériques) élevées. La Figure I.8 illustre ce phénomène. À gauche sont représentées les concentrations moyennes annuelles en  $\text{PM}_{10}$ , exprimées en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , au cours de l’année 2005 (European Environment Agency, 2009). Nous voyons qu’une grande partie de l’Europe est alors soumise sur l’ensemble de l’année à de fortes concentrations moyennes en particules, comprises entre 20 et 40  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Les disparités géographiques sont logiquement moins fortes sur des valeurs annuelles moyennées, mais le seuil réglementaire annuel de 40  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (directive 2008/50/EC) est toujours dépassé en Europe de l’Est et dans la Vallée du Pô. La figure de droite présente le nombre de jours de dépassement du seuil de protection de la santé de 60 ppb d’ozone sur 8h (directive 2002/3/EC, European Environment Agency (2011)). En 2010, la quasi-totalité de l’Europe a dépassé cette valeur seuil au moins un jour par an, et plus de 25 jours au cours de l’été sur l’Europe centrale et les pays bordant la Méditerranée. L’étendue spatiale de cet indicateur en Europe est plus importante en 2010 que pour les deux étés précédents mais moins fortes qu’en 2007. Il n’existe sur les dernières années pas de tendance systématique à la hausse ou à la baisse de cet indicateur, hautement dépendant de la situation météorologique grande échelle.

Malgré les diminutions des émissions, l’Europe est donc encore soumise à des niveaux de pollution élevés. À partir des mesures fournies par la base de données *AirBase* (<http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/>) Colette *et al.* (2011) ont calculé que les concentrations d’ $\text{O}_3$  en Europe avaient augmenté de 0,37 ; 0,27 et 0,05  $\mu\text{g.m}^{-3}$  respectivement pour les stations de fond « Urbaines », « Périurbaines » et « Rurales » entre 1998 et 2007. Les auteurs attribuent l’augmentation plus marquée des concentrations d’ozone calculée sur les stations urbaines à la diminution des émissions de  $\text{NO}_x$  dans les villes (voir Figure I.6) qui diminuerait la titration nocturne.

Il semblerait donc que l’effet de la diminution des émissions des dix dernières années ait tendance à augmenter les concentrations d’ozone dans les zones urbaines et par voie de conséquence également dans les zones périurbaines. Ainsi l’augmentation des concentrations de fond moyennes pourrait provenir de la diminution des émissions de  $\text{NO}_x$  des villes. Mais d’autres paramètres sont également à prendre en compte notamment concernant l’évolution

des concentrations de fond à plus large échelle : hémisphérique, dépendant de l'évolution des autres continents de l'hémisphère Nord.

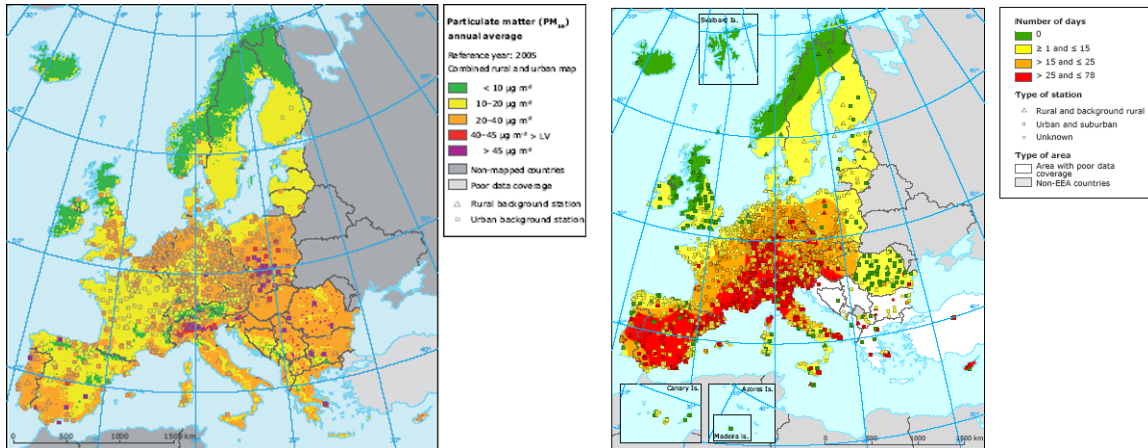


FIGURE I.8 – À gauche les concentrations moyennes des  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) pour l'année 2005 (European Environment Agency, 2009), à droite le nombre de jours de dépassement du seuil de protection de la santé humaine de 60 ppb d'ozone en moyenne pendant 8h au cours de l'été 2010 (European Environment Agency, 2011).

#### I.1.4 Évolution des concentrations de fond atmosphériques

Outre les pointes locales de polluants secondaires, sur lesquelles les réductions des émissions peuvent éventuellement avoir un impact direct, c'est donc l'évolution des concentrations de fond qui apparaît comme étant la plus préoccupante. Contrairement à l'ozone, les aérosols ont un temps de vie plus court de quelques jours contre quelques semaines pour l'ozone dans la troposphère libre (HTAP, 2010), c'est pourquoi il n'existe pas vraiment de notion de concentration de fond pour les aérosols (Monks *et al.*, 2009). Les concentrations de fond en ozone ont fortement augmenté lors du siècle précédent. Des mesures ont été réalisées sur de longues séries temporelles au pic du midi et elles ont permis à Marenco *et al.* (1994) de mettre en évidence que les niveaux d'ozone avaient été multipliés par 5 dans l'hémisphère Nord entre 1874 et 1993. Des études plus récentes indiquent également des tendances en légère augmentation pour les niveaux de fond en ozone mesurés au nord des États Unis, en Angleterre et en Europe (Jaffe *et al.*, 2003; Jenkin, 2008; Naja *et al.*, 2003; Carslaw, 2005). Ainsi, Parrish *et al.* (2009) estiment que les niveaux de fond troposphériques en ozone mesurés à Mace Head (voir Figure I.9) ont augmenté de  $0,39 \pm 0,11 \text{ ppbv}\cdot\text{an}^{-1}$  entre 1987 et 2006, en accord avec les études précédentes de Volz et Kley (1988) représentées en noir sur la

Figure I.9. Cette augmentation peut même atteindre  $0,55 \pm 0,20 \text{ ppbv.an}^{-1}$  pour les concentrations moyennes au printemps. L'émergence de nouvelles zones d'anthropisation de masse telles que l'Asie est une des raisons invoquées pour cette tendance à la hausse des concentrations, mais la participation de l'ensemble des grandes villes européennes et nord-américaines à ces concentrations de fond reste un élément déterminant de la persistance et de la croissance des teneurs troposphériques moyennes en ozone. Cette part reste toutefois à décrire et à quantifier. Nous évoquerons ce sujet dans le prochain paragraphe. Ainsi, malgré des efforts réglementaires importants, la pollution oxydante devient un problème multi-échelles : l'augmentation du bruit de fond hémisphérique en ozone génère une plus grande fréquence des épisodes locaux (malgré la réduction de leur ampleur liée à la maîtrise des émissions), qui à leur tour se transportent à grande échelle et jouent sur les concentrations des espèces primaires et secondaires troposphériques.

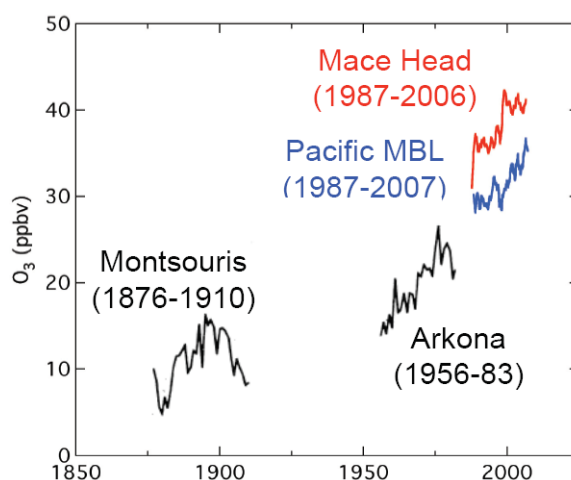


FIGURE I.9 – Évolution des concentrations moyennes annuelles d'ozone sur plusieurs sites de mesures de l'hémisphère Nord (Parrish *et al.*, 2009).

## I.2 Pollution et interactions d'échelles

### I.2.1 Évolution des émissions anthropiques mondiales

On a vu précédemment que les émissions anthropiques européennes avaient sensiblement diminué depuis les années 90. Il en est de même pour celles provenant des États-Unis. La Figure I.10 représente l'évolution des émissions anthropiques de  $\text{NO}_x$  de 1980 à 2005 (Monks *et al.*, 2009) extraite des évaluations de l'EPA (Environmental Protection Agency) améri-

caïne. Les émissions de  $\text{NO}_x$  du secteur de la production électrique et du secteur automobile ont en effet beaucoup diminué, respectivement de 50% et de 43% entre 1980 et 2005.

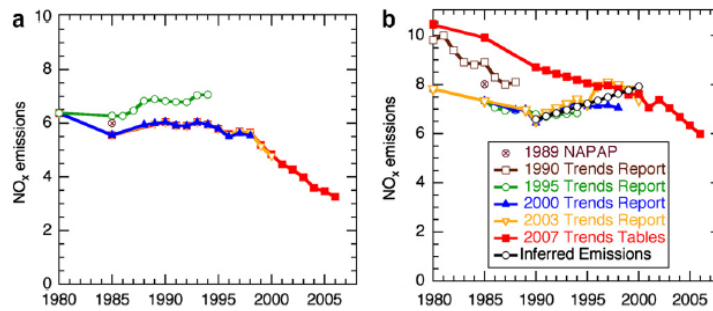


FIGURE I.10 – Émissions annuelles de  $\text{NO}_x$  aux États Unis de 1980 à 2005 ( $\text{Tg.an}^{-1}$ ) : a) émissions du secteur de la production énergétique et b) les émissions du secteur automobile (Monks *et al.*, 2009).

À l’opposé, les émissions des pays en développement ont fortement augmenté et notamment en Asie (Akimoto, 2003; Richter *et al.*, 2005), zone pour laquelle l’urgence environnementale a mené au développement d’inventaires d’émissions anthropiques nationaux (Akimoto *et al.*, 2006; Streets *et al.*, 2003; 2006; Cofala *et al.*, 2007; Ohara *et al.*, 2007). La Figure I.11 représente l’évolution des émissions anthropiques de  $\text{NO}_x$  pour différentes régions d’Asie entre 1980 et 2003 (Monks *et al.*, 2009). Cette figure montre que depuis 1980, les émissions anthropiques asiatiques de  $\text{NO}_x$  ont augmenté d’un facteur 2,8 - dont un facteur 3,7 pour les émissions chinoises - avec depuis 2000 une accélération de cette augmentation. Ces tendances sont comparables avec celles observées par satellite par Richter *et al.* (2005). De la même façon, les émissions asiatiques ont augmenté d’un facteur 1,3 pour le BC (Black Carbon) et le OC (Organic carbon) qui sont les principaux composants de la matière particulaire primaire ; d’un facteur 2,1 pour les COVNM et 2,2 pour le  $\text{SO}_2$  (Monks *et al.*, 2009). Ces émissions impactent bien évidemment directement les pays émetteurs mais peuvent également être exportées sur de longues distances et affecter l’échelle hémisphérique.



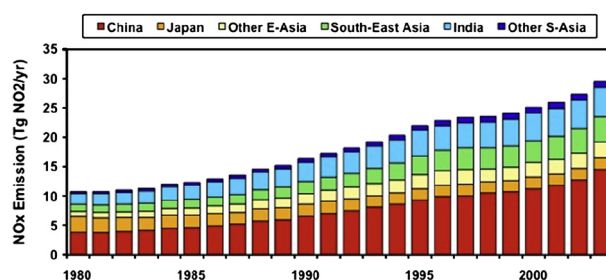


FIGURE I.11 – Évolution temporelle des émissions anthropiques de  $\text{NO}_x$  ( $\text{Tg.an}^{-1}$ ) des différentes régions d'Asie entre 1980 et 2003 (Monks *et al.*, 2009).

## I.2.2 Le transport transfrontalier

Plusieurs études ont employé des méthodes dites de « tagging » ou de « labelling » permettant d'attribuer les concentrations troposphériques de polluants à différentes régions sources. Sudo et Akimoto (2007) estiment ainsi qu'à l'échelle globale sur une année, 48% de l'ozone troposphérique est produit localement, 29% est transporté et 23% provient des échanges stratosphériques. De même, Auvray et Bey (2005) ont estimé les contributions au budget global annuel d'ozone du niveau de fond atmosphérique (64,4%), de la production de l'Amérique du Nord (10,9%), de l'Asie (7,7%) et de l'Europe (9,4%). À plus fine échelle, Derwent (2008) a couplé un modèle global avec un modèle régional en incluant une technique de « tagging ». Les résultats de cette étude (représentés sur la Figure I.12) attribuent les deux tiers de l'ozone simulé sur un site rural du sud de l'Angleterre à un processus de transport intercontinental alors que seulement un tiers est imputable à de la production locale. Il identifie évidemment l'Europe comme une source importante, mais la plus grande participation sur la longue longue-distance proviendrait de l'Amérique du Nord, avec une faible contribution de la stratosphère, de l'Asie et de la zone du Pacifique. Il attribue à chacune de ces sources un cycle saisonnier avec à l'échelle régionale un maximum l'été et à l'échelle intercontinentale un maximum au printemps.

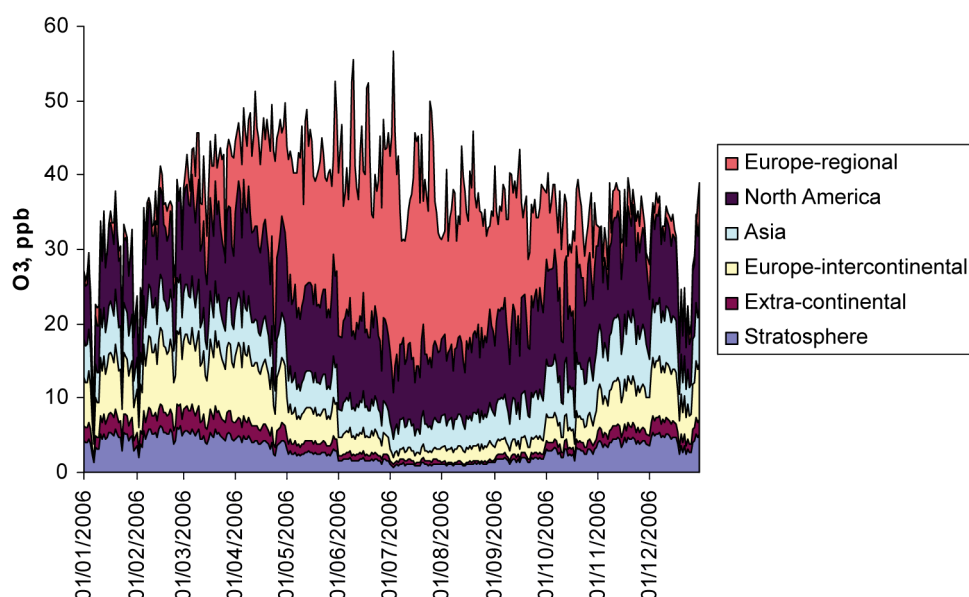


FIGURE I.12 – Attribution des sources d’ozone sur un site rural du Sud de l’Angleterre en 2006. L’ « Europe-regional » se réfère à l’ozone advecté directement, « North America » se réfère à l’ozone formé aux États Unis et transporté par l’océan atlantique, « Asia » se réfère à l’ozone formé en Asie et advecté à l’Ouest du pacifique, « Europe-intercontinental » se réfère à l’ozone advecté sur toute la bande de latitude et qui revient sur l’Europe, et « Extra-continental » se réfère au transport inter hémisphérique (Derwent, 2008).

Ainsi, au cours des 10 dernières années, la communauté scientifique a pris conscience du fait que la pollution atmosphérique d’une région donnée pouvait s’exporter et affecter sur de grandes distances la qualité de l’air à la surface. Les principales voies de transport transfrontalier sont schématisées par la Figure I.13 extraite de Stohl et Eckhardt (2004). Aux moyennes latitudes, le transport est dominé par un flux d’Ouest. Ainsi la pollution Asiatique est transportée à travers l’océan Pacifique en direction de l’Amérique du Nord, celle de l’Amérique du Nord pouvant elle même être transportée via l’Océan Atlantique en direction de l’Europe, et celle de l’Europe être transportée jusqu’en Asie centrale.

On peut distinguer deux types de transport. Le premier est le transport dans la moyenne et haute troposphère ( $>3\text{km}$ ). Ces voies d’exports sont les plus rapides en raison des fortes vitesses de vent au voisinage du « jet-stream » et permettent donc de transporter les polluants sur de larges distances. Au moment où les masses d’air atteignent la haute ou moyenne troposphère, la plupart des espèces à courtes durée de vie ( $\sim$ jours) telles que les  $\text{NO}_x$  ont déjà été oxydées. L’azote se retrouve donc essentiellement stocké dans des composés réservoirs de  $\text{NO}_x$  tels que les PAN (nitrates de peroxyacétyle),  $\text{HNO}_3$  (acide nitrique) ou les nitrates or-

ganiques (Li *et al.*, 2004; Miyazaki *et al.*, 2005; Stohl *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 1992). Lorsque ces masses d'air redescendent, la décomposition thermique des PAN devient une source de  $\text{NO}_x$  permettant la formation d'ozone (Zhang *et al.*, 2008; Hudman *et al.*, 2004). Cette formation d'ozone peut conduire à l'oxydation du  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et ainsi former des particules (Brock *et al.*, 2004). C'est par ce mode de transport que la pollution émise à l'est de l'Asie peut venir impacter l'ouest des Etats-Unis et que celle de l'est des Etats-Unis peut venir impacter le Nord-Ouest de l'Europe. Le deuxième mode de transport est le transport dans la basse troposphère ( $< 3\text{km}$ ). Dans la basse troposphère continentale, les  $\text{NO}_x$  sont oxydés principalement sous forme de  $\text{HNO}_3$ . Les  $\text{NO}_x$  ainsi piégés sont éliminés de l'atmosphère par des processus de dépôt sec et/ou humide. L'ozone est également éliminé par dépôt sec sur la végétation. Cette voie de transport est donc moins efficace que la précédente. En revanche, dans la basse troposphère marine, l'ozone peut se transporter facilement puisque son dépôt devient négligeable. C'est notamment une voie de transport pour la pollution émise à l'est des Etats-Unis, qui peut ainsi atteindre l'Europe. Le transport à longue distance des aérosols désertiques a été documenté depuis plusieurs années (Chiapello et Moulin, 2002). Lors de certains épisodes, on peut ainsi retrouver de façon ponctuelle des aérosols désertiques Sahariens en Europe (Menut *et al.*, 2009). Les feux de biomasses émettent également une grande quantité d'aérosols, qui peuvent eux aussi être transportés sur de grandes distances (Niemi *et al.*, 2005). Ces événements restent plus sporadiques que pour les gaz. Des aérosols anthropiques, notamment sulfatés, peuvent également être transportés (Brock *et al.*, 2004; Stohl *et al.*, 2007) depuis les pays asiatiques.

On sait maintenant que ce phénomène de transport longue-distance constitue un des éléments déterminants de l'évolution du bruit de fond en polluants à une échelle hémisphérique. Les émissions des autres continents affectent bien évidemment l'Europe et contribuent aux expositions moyennes en polluants. Ce phénomène doit néanmoins s'envisager dans les deux sens, donc également en tant qu'export de polluants provenant des zones européennes vers l'extérieur, mais aussi à plus petite échelle, à l'intérieur de l'Europe en termes d'impact des pays entre eux. L'importance de l'impact hémisphérique, intercontinental ou encore intracontinental est initialement déterminée par la distribution des émissions anthropiques au sein de chaque continent (HTAP, 2010). Les émissions au sein de ces grandes zones ne sont pas réparties de façon homogène, elles sont principalement localisées dans les mégapoles, qui de-

viennent donc un élément de départ à caractériser, de cette chaîne de transfert de la pollution locale vers la grande échelle et ainsi contribuer aux dépassements des seuils réglementaires dans certaine régions.

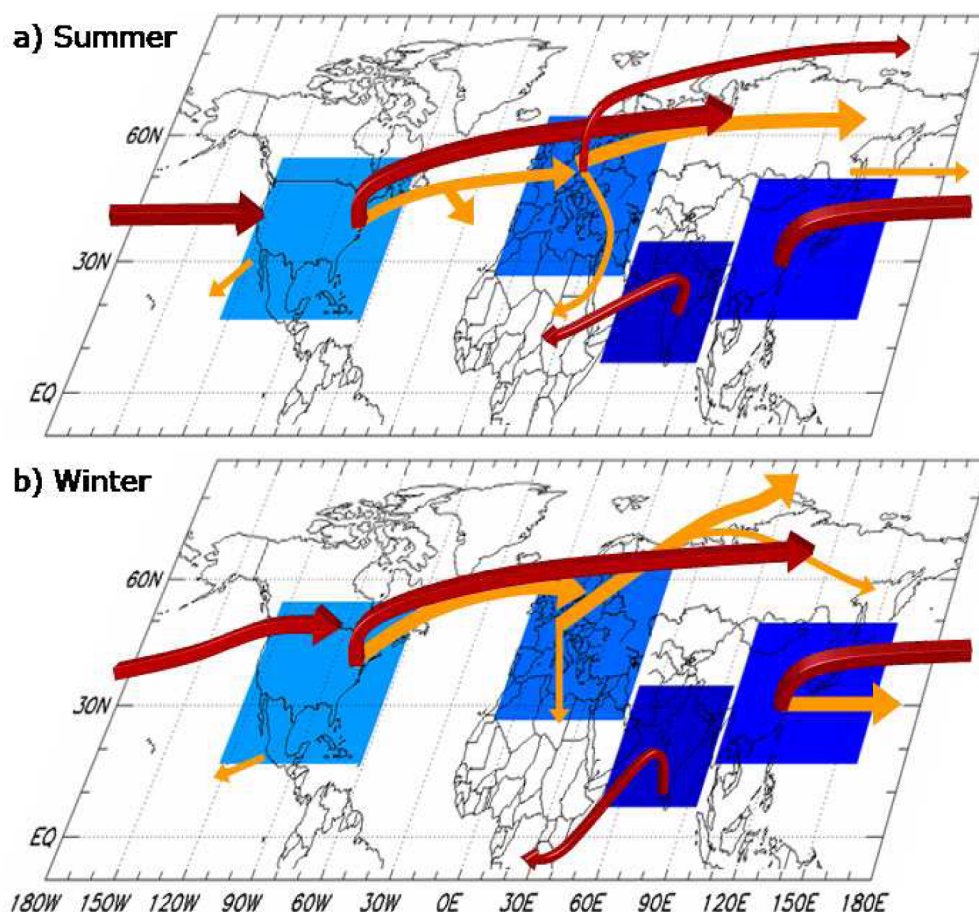


FIGURE I.13 – Voies d'exports intercontinentaux de polluants dans l'hémisphère Nord (Stohl et Eckhardt, 2004). Les flèches rouges représentent les transports dans la moyenne et haute troposphère ( $>3\text{km}$ ) et les flèches oranges représentent les transports dans la basse troposphère ( $<3\text{km}$ ).

### I.2.3 Impact du climat sur la pollution

Les interactions d'échelle ne se limitent pas au transfert de polluants entre les différentes zones du globe. Elles incluent des mécanismes beaucoup plus complexes de rétroaction entre chimie, météorologie et dynamique qui justifient d'aborder le problème avec des outils prenant en compte ces interactions. Jacob et Winner (2009) rapportent les résultats d'un grand nombre d'études qui se sont attachées à quantifier les interactions du climat sur la qualité de l'air. Les principales études centrées sur les relations entre climat et concentrations d'ozone sont reportées dans le Tableau I.1. La plupart d'entre elles prédisent une augmentation

des concentrations d’ozone de surface due à l’augmentation des émissions biogéniques et du rayonnement découlant de la modification du climat. Cette estimation peut varier entre quelques ppb et une dizaine de ppb, suivant les études et les régions considérées. D’autres études, reportées dans le Tableau I.2, ont été consacrées à la quantification de l’impact du climat sur les concentrations des particules fines. Les tendances sont moins claires que pour l’ozone, et les ordres de grandeurs sont beaucoup plus faibles ( $\leq \pm 1 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). De plus il existe des désaccords sur les tendances entre les différents modèles utilisés puisque - contrairement à la modélisation de l’ozone qui est à un stade opérationnel depuis plusieurs années (Honore *et al.*, 2008) - il existe beaucoup plus d’incertitudes sur les concentrations de particules modélisées ainsi que sur leur effet climatique (Volkamer *et al.*, 2006; IPCC, 2007).

TABLE I.1 – Effets du climat sur les concentrations d’ozone (Jacob et Winner, 2009).

| Références                    | Domaines                       | Scenarii                                         | Années               | Métrique        | Changement des concentrations d’O <sub>3</sub> de surfaces (ppb)                                                                 |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hogrefe <i>et al.</i> (2004)  | Est des États Unis             | A2                                               | 2080 <i>vs.</i> 1990 | JJA MDA8        | 50 villes : +4,4 (2050)<br>+2,7 (2020) ; +4,2 (2050) ; +5,0 (2080)                                                               |
| Liao <i>et al.</i> (2006)     | Global                         | A2                                               | 2100 <i>vs.</i> 2000 | Moyenne juillet | Nord Est des États Unis : +4-8<br>Europe Centrale : +2-6                                                                         |
| Murazaki et Hess (2006)       | Global                         | A1                                               | 2090 <i>vs.</i> 1990 | JJA MDA8        | Nord Est des États Unis : +2-6                                                                                                   |
| Racherla et Adams (2006)      | Global                         | A2                                               | 2050 <i>vs.</i> 1990 | Moyenne été     | Est des États Unis : +1-5 (2050) ; +0-10% (B1)                                                                                   |
| Kunkel <i>et al.</i> (2007)   | Global/Nord Est des États Unis | A1FI, B1                                         | 2090 <i>vs.</i> 1990 | JJA MDA8        | Nord Est des États Unis : +10-25% (A1FI) ; +0-10% (B1)                                                                           |
| Tagaris <i>et al.</i> (2007)  | États Unis                     | A1B                                              | 2050 <i>vs.</i> 1990 | JJA MDA8        | Centre Ouest : -2,5%<br>Nord-Est : +2,8%                                                                                         |
| Jacobson (2008)               | Global/urbain                  | Présent <i>vs.</i> Préindustriel CO <sub>2</sub> |                      | Moyenne JJASON  | Moyenne : +0,12<br>Los Angeles : +5<br>États Unis : +3-12 (A1FI) ; +1-5 (B1)                                                     |
| Lin <i>et al.</i> (2008)      | Global                         | A1FI, B1                                         | 2090 <i>vs.</i> 1990 | JJA MDA8        | Est de la Chine : +3-12 (A1FI) ; +1-5 (B1)<br>Texas et Est des États Unis : +1-8<br>Centre Ouest et Nord Ouest : -1-3            |
| Nolte <i>et al.</i> (2008)    | Global États Unies             | A1B                                              | 2050 <i>vs.</i> 2000 | JJA MDA8        | Milieu Ouest et Nord Ouest des États Unis : -2-5<br>Nord Est : +4<br>Sud Est : -6                                                |
| Wu <i>et al.</i> (2008)       | Global                         | A1B                                              | 2050 <i>vs.</i> 2000 | JJA MDA8        | Centre Sud de l’Europe : +0-12% ; Scandinavie : -0-4%<br>Nord de l’Italie : +10<br>Sud de l’Allemagne et Est de la France : +5-7 |
| Avise <i>et al.</i> (2009)    | États Unies                    | A2                                               | 2050 <i>vs.</i> 2000 | juillet MDA8    | Centre Ouest Europe : +10-18 (A2) ; +2-8 (B2)                                                                                    |
| Langner <i>et al.</i> (2005)  | Europe                         | IS92a                                            | 2060 <i>vs.</i> 2000 | AMJJAS MDA      |                                                                                                                                  |
| Forkel et Knoche (2006; 2007) | Europe                         | IS92a                                            | 2030 <i>vs.</i> 2000 | JJA MDA8        |                                                                                                                                  |
| Meleux <i>et al.</i> (2007)   | Europe                         | A2, B2                                           | 2085 <i>vs.</i> 1975 | JJA MDA8        |                                                                                                                                  |

TABLE I.2 – Effets du climat sur les concentrations de PM (Jacob et Winner, 2009).

| Références                      | Domaines      | Scenarii                                         | Années               | Métrique | Changement des concentrations de PM ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) |
|---------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|----------------------|----------|--------------------------------------------------------------|
| Liao <i>et al.</i> (2006)       | Global        | A2                                               | 2100 <i>vs.</i> 2000 | Annuelle | Europe central : +1 (Sulfates) +0,5-1 (carbonnés)            |
| Racherla et Adams (2006)        |               |                                                  |                      |          | Est des états Unis : +1 (Sulfates)                           |
| Tagaris <i>et al.</i> (2007)    | États Unis    | A1B                                              | 2050 <i>vs.</i> 2000 | Annuelle | États Unis -10% (PM <sub>2.5</sub> )                         |
| Unger <i>et al.</i> (2006)      | Global        | B1                                               | 2030 <i>vs.</i> 1990 | Annuelle | Europe Sud Est : +0,1-1 (Sulfates)                           |
| Heald <i>et al.</i> (2008)      | Global        | A1B                                              | 2100 <i>vs.</i> 2000 | Annuelle | Est des États Unis : +0,5<br>(Carbone organique secondaire)  |
| Jacobson (2008)                 | Global/urbain | Présent <i>vs.</i> Préindustriel CO <sub>2</sub> |                      | JASON    | Etats Unis : +0,065 (PM <sub>2.5</sub> )                     |
| Spracklen <i>et al.</i> (2009). | Global        | A1B                                              | 2050 <i>vs.</i> 2000 | JJA      | Ouest des États Unis : +0,5 (Carbonnés)                      |
| Avisé <i>et al.</i> (2009)      | États Unis    | A2                                               | 2050 <i>vs.</i> 2000 | juillet  | États Unis : -1 (PM <sub>2.5</sub> )                         |
| Pye <i>et al.</i> (2009)        | Global        | A1B                                              | 2050 <i>vs.</i> 2000 | Annuelle | États Unis : $\pm 0,3$ (Sulfates)<br>-0,2 à 0 (Nitrates)     |

La combinaison des projections des émissions futures et de l'impact du climat sur la qualité de l'air donne des résultats géographiquement plus hétérogènes. Dentener *et al.* (2006) prédisent pour 2030 à l'échelle globale une augmentation des concentrations de fond en ozone de  $1,5 \pm 1,2$  ppb ;  $4,3 \pm 2,2$  et  $-2,3 \pm 1,1$  ppb respectivement pour le scénario d'émissions CLE (current air quality legislation), le scénario A2 (scénario SRES le plus pessimiste de l'IPCC) et le scénario MFR (the maximum reduction of emissions currently technically feasible). Cette augmentation pourrait atteindre  $7,2 \pm 1,9$  ;  $11,8 \pm 4,3$  et  $-5,9 \pm 1,6$  ppb respectivement pour les scénarii CLE, A2 et MFR en Asie du Sud. Szopa *et al.* (2006), en utilisant un modèle régional forcé par un modèle global sur un domaine européen, suggèrent que les changements prévisibles en Europe sont géographiquement plus contrastés. Ils prédisent une diminution des concentrations d'ozone de l'ordre de 3 ppb dans le sud de l'Europe et une augmentation de 4 ppb dans le nord. Une illustration de ces résultats est donnée par la Figure I.14 pour les trois scénarii CLE, MFR et A2. Sur l'Europe, le changement des concentrations d'ozone résulte d'un effet de compétition du transport à longue distance et de la réduction des émissions locales.

Comme nous l'avons vu au cours de ces éléments de contexte, en tant que principaux émetteurs de polluants, les grands centres urbains et donc nécessairement leur évolution vers différentes formes de mégapoles constituent des éléments déterminants de la pollution multi-échelles, et des paramètres majeurs des interactions entre climat et pollution. Leur participation à la dégradation de la qualité de l'air et au forçage climatique sont toutefois encore mal quantifiées. Leur caractérisation nécessite des études à différentes échelles (globales et régionales).

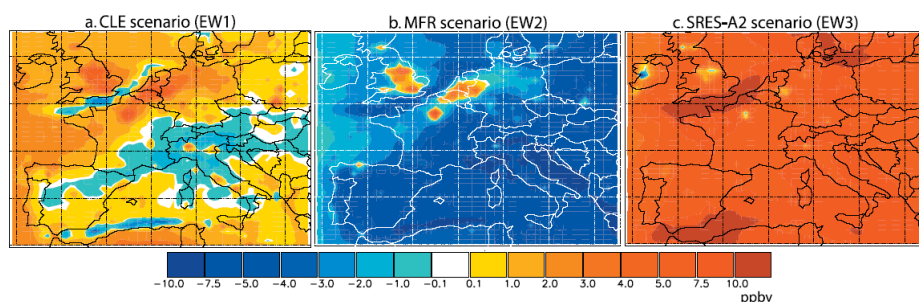


FIGURE I.14 – Moyenne des différences des concentrations d’ozone du mois de juillet entre 2030 et 2001 pour les trois scénarii : a) CLE, b) MFR et c) A2 (Szopa *et al.*, 2006).

## I.3 Le cas des mégapoles dans la pollution atmosphérique

### I.3.1 Répartition de la population urbaine

A l’heure actuelle, il existe 50 villes dans le monde où la population excède 5 millions d’habitants, dont une vingtaine qui concentrent plus de 10 millions d’habitants (Tokyo, Mexico...). Ces larges zones urbaines sont appelées mégapoles. Au cours du siècle dernier, la population mondiale a connu une véritable explosion démographique, passant de 1,65 milliards à 6,67 milliards d’individus (United Nation, 1999). Cette croissance soudaine s’est accompagnée d’un changement de répartition de la population : en 2007, la population urbaine est devenue égale à la population rurale, alors qu’elle n’en représentait que 30% en 1950 (United Nation, 2008). La Figure I.15 représente la répartition des mégapoles prévue pour 2015 par Kraas (2003). En 2015, il existera donc 60 mégapoles. La plupart des mégapoles déjà existantes sont situées en Asie (Tokyo, Shanghai, Delhi...), mais il en existe aussi aux Etats-Unis (Los Angeles, New York...) et en Europe (Paris, Londres, région du BeNeLux...). La population d’un grand nombre d’entre elles a augmenté trop rapidement pour que les infrastructures existantes puissent la supporter (réseaux routiers, transports en communs...) : la prise en charge des problèmes environnementaux (qualité de l’air, gestion des déchets et des ressources...) y reste donc un vrai défi (Molina et Molina, 2004; Molina *et al.*, 2004; Lawrence *et al.*, 2007; Gurjar *et al.*, 2008).

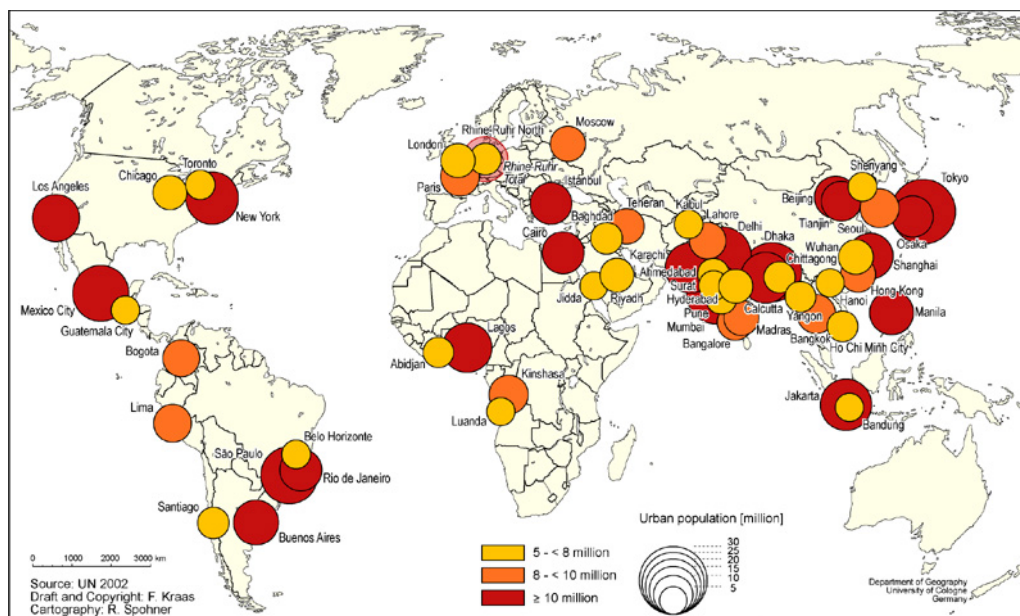


FIGURE I.15 – Projection pour 2015 des 60 mégapoles mondiales. La taille et la couleur du point représentent la densité de population des zones urbaines (Kraas, 2003).

### I.3.2 Émissions des mégapoles

Butler *et al.* (2008) ont examiné la représentation des émissions anthropiques induite par de telles concentrations d'activité humaines, à partir de 3 différents inventaires d'émissions globaux pour l'année 2000 : l'inventaire « EDGAR version 3.2 Fast Track 2000 » décrit par Olivier *et al.* (2005) (<http://www.mnp.nl/edgar/model/v32ft2000edgar>), l'inventaire « IPCC-AR4 » (<ftp://ftp-ccu.jrc.it/pub/dentener/IPCC-AR4/2000>) décrit par Dentener *et al.* (2005) et l'inventaire « Retro inventory » (<http://retro.enes.org>) décrit dans Pulles *et al.* (2007). Ils ont pris en compte 30 mégapoles ayant une population comprise entre 7 et 20 millions d'habitants et ont ajouté les villes de Johannesburg et Sydney qui possèdent respectivement 3 et 4 millions d'habitants. La Figure I.16 représente le pourcentage des émissions nationales contenu dans chaque mégapole : plus de 10% des émissions nationales de CO, NO<sub>x</sub> et COVNM pour la plupart, et plus de 20% pour un grand nombre d'entre elles. Elles participent donc significativement à la dégradation de la qualité de l'air à l'impact de plus large échelle sur le climat qui sont attribués à chaque continent (Lawrence *et al.*, 2007; Parrish *et al.*, 2009; Crutzen, 2004; Gurjar et Lelieveld, 2005).



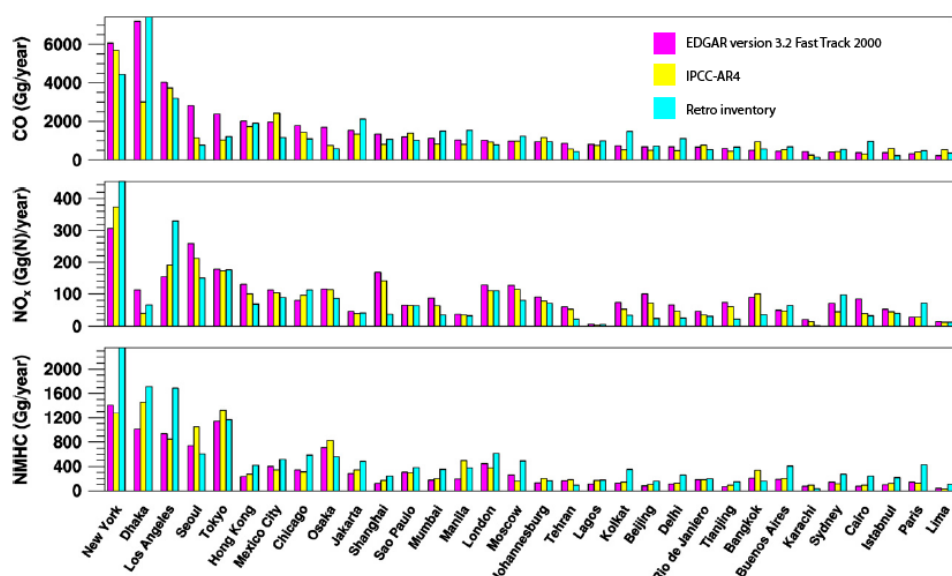


FIGURE I.16 – Pourcentage des émissions anthropiques (CO, NO<sub>x</sub>, et NMVOC) nationales dans chaque mégapole considérée. Ce pourcentage a été réduit par un facteur 2 pour les émissions de Dhaka. En rose les émissions de l’inventaire EDGAR, en jaune les émissions de l’inventaire IPCC-AR4 et en bleu les émissions de l’inventaire RETRO (Butler et Lawrence, 2009).

### I.3.3 Impact local des mégapoles

Les phénomènes de dégradation de la qualité de l’air à l’échelle locale posent des problèmes de santé publique importants (voir partie I.1.2.1). Plusieurs études ont été réalisées sur la qualité de l’air au sein de mégapoles (Molina *et al.*, 2004; de Foy *et al.*, 2006). Le Tableau I.3 représente les estimations issues d’une étude récente de Gurjar *et al.* (2010) qui visait à quantifier le nombre de décès annuel dus à des concentrations élevées de polluants dans 18 des plus grandes mégapoles mondiales. Les auteurs utilisent des fonctions dose-réponse qui, en fonction de la concentration de chaque polluant et du temps d’exposition, permettent de calculer un taux de mortalité. Les résultats de cette étude sont reportés pour les TSP (Total Suspended Particles), SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>. Les auteurs suggèrent que les mégapoles comme Los Angeles, New York, Osaka Kobe, Sao Paulo et Tokyo dénombrent peu de décès dus à ces polluants, contrairement à Karachi qui possède le plus fort taux de mortalité (15000 an<sup>-1</sup>) avec des concentrations très élevées de TSP (668  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). Il faut néanmoins noter, que cette étude ne prend pas en compte tous les polluants, et notamment l’ozone (pas de données fiables sur cette période de temps), ainsi il faut prendre ces chiffres comme une limite basse des taux de mortalité dus à la pollution dans les mégapoles.

TABLE I.3 – Population et moyennes annuelles de TSP, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> dans 18 Mégapoles (Gurjar *et al.*, 2008). La dernière colonne représente l'estimation du taux de mortalité dû à ces polluants (Gurjar *et al.*, 2010).

| Mégapole en 2000 | Population<br>(x10 <sup>6</sup> ) | TSP<br>( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) | SO <sub>2</sub><br>( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) | NO <sub>2</sub><br>( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) | Nombre de décès<br>(an <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|
| Tokyo            | 34,0                              | 40                              | 19                                          | 55                                          | <500                                   |
| Mexico City      | 18,5                              | 201                             | 47                                          | 56                                          | ~6000                                  |
| New York         | 18,0                              | 27                              | 22                                          | 63                                          | <500                                   |
| Sao Paulo        | 17,5                              | 53                              | 18                                          | 47                                          | <500                                   |
| Bombai           | 16,0                              | 243                             | 19                                          | 43                                          | ~7000                                  |
| Calcutta         | 13,5                              | 312                             | 19                                          | 37                                          | ~8000                                  |
| Shanghai         | 13,0                              | 246                             | 53                                          | 73                                          | ~6000                                  |
| Buenos Aires     | 12,5                              | 185                             | 20                                          | 20                                          | ~3500                                  |
| Delhi            | 12,0                              | 405                             | 18                                          | 36                                          | 10500                                  |
| Los Angeles      | 11,5                              | 39                              | 9                                           | 66                                          | <500                                   |
| Osaka-Kobe       | 11,5                              | 34                              | 19                                          | 45                                          | <500                                   |
| Jakarta          | 11,0                              | 271                             | 35                                          | 120                                         | ~6000                                  |
| Pékin            | 11,0                              | 377                             | 90                                          | 122                                         | 11500                                  |
| Rio              | 11,0                              | 139                             | 15                                          | 60                                          | ~2000                                  |
| Caire            | 10,5                              | 593                             | 37                                          | 59                                          | 14100                                  |
| Dakar            | 10,0                              | 516                             | 120                                         | 83                                          | 14700                                  |
| Moscow           | 10,0                              | 150                             | 15                                          | 170                                         | ~3000                                  |
| Karachi          | 10,0                              | 668                             | 13                                          | 30                                          | 15000                                  |

### I.3.4 Impact multi-échelles des mégapoles

Outre leur impact direct sur la santé de leurs habitants, les émissions des mégapoles sont logiquement suspectées de contribuer significativement au transport transfrontalier (I.2.2) de polluants primaires et d'avoir par ce biais une influence majeure sur la qualité de l'air aux échelles locale, régionale, hémisphérique ou même globale ainsi que sur le climat (Crutzen, 2004; Gurjar et Lelieveld, 2005; Akimoto, 2003; Molina et Molina, 2004).

Une campagne d'envergure inédite, MILAGRO (Megacity Initiative : Local And Global Research Observations), a été menée dans la ville de Mexico en 2006. Molina *et al.* (2010) ont effectué une synthèse des principaux résultats de cette campagne, qui a permis une meilleure connaissance des processus physiques et chimiques de formation des aérosols dans l'espace et le temps, et a mis en évidence via l'observation l'impact à une large échelle des mégapoles sur la pollution continentale et le climat. Un bon exemple de cet impact continental est fourni par Mena-Carrasco *et al.* (2009) qui rapportent que dans un rayon de 100km autour de la ville de Mexico, les concentrations de NO<sub>2</sub> et de CO proviennent à 50% des émissions de la ville elle-même. La contribution des concentrations provenant des émissions de la mégapole peut être comprise entre 20 et 50% pour le NO<sub>2</sub> et 10 à 20% pour le CO sur un rayon de 200km autour de la ville. Peut-on s'attendre à un impact aussi large en Europe ?

Plusieurs études ont été réalisées avec des modèles globaux afin de caractériser l'influence des mégapoles sur de longues distances. Lawrence *et al.* (2007) ont réalisé une étude de traceurs

sur 36 mégapoles. L'export calculé dans les basses couches ( $\sim 1\text{km}$ ) est plus important pour les moyennes et basses latitudes. Cette voie d'export permet de transporter des espèces possédant une durée de vie de dix jours sur des distances de l'ordre de  $1000\text{km}$ . Selon cette étude, 55% des exports dans les basses couches se dérouleraient sur des surfaces océaniques puisqu'un nombre important de mégapoles se développent près des côtes. L'export de polluants dans la haute troposphère ( $> 5\text{km}$ ) est en revanche dominant dans les tropiques (Jakarta, Asie du Sud-Est) où les événements convectifs sont plus fréquents. Butler et Lawrence (2009), en utilisant une méthode de suppression des émissions des mégapoles dans un modèle tridimensionnel, ont estimé que l'effet additionnel des émissions anthropiques de  $\text{NO}_x$  dues aux mégapoles contribuait à hauteur de 9% au bilan des PAN (Péroxyacétylnitrate) à l'échelle globale. Il est donc maintenant admis que l'impact des mégapoles concerne une échelle beaucoup plus grande que la simple échelle locale.

Ainsi, l'étude de l'impact des mégapoles fait appel à une multitude d'échelles spatiales et donc temporelles. Les émissions des mégapoles impactent directement la qualité de l'air de l'échelle locale (quelques km soit quelques minutes) à continentale (plusieurs milliers de kilomètres, soit plusieurs semaines). À plus large échelle, la qualité de l'air a un impact direct sur le climat via le forçage radiatif des aérosols et des composés secondaires gazeux tels que l'ozone (I.1.2.2). En retour, le climat peut également affecter la météorologie urbaine et la qualité de l'air (I.2.3), et donc la mégapole elle-même (I.1.2 et I.3.3). Le climat a également un effet de rétroaction sur les mégapoles en affectant les ressources en eau, les écosystèmes, la production alimentaire et la répartition des habitants (IPCC, 2007). Quantifier l'impact des mégapoles passe nécessairement par des études à de multiples échelles permettant de définir leur rayon d'impact sur la composition globale de l'atmosphère.

L'objectif de ma thèse est de quantifier l'impact des mégapoles sur la composition de la troposphère à l'échelle continentale. Pour réaliser cet objectif il est nécessaire dans un premier temps de connaître de la façon la plus précise possible i) la composition des panaches exportés par ces mégapoles, ii) la quantité de polluants primaires ou secondaires exportée, iii) enfin il est important de connaître le rayon géographique d'impact de chaque mégapole, qui dépend à la fois des conditions météorologiques mais aussi probablement des paramètres

structurels des mégapoles. Etant donnée la multitude des échelles spatiales et temporelles à étudier, la modélisation apparaît comme l'outil le plus adapté pour pouvoir calculer l'impact de ces structures sur la pollution oxydante.

# MODÉLISATION DE LA POLLUTION ISSUE

## DES MÉGAPOLES

---

Le modèle CHIMERE est un outil principalement destiné à la prévision journalière et à l'analyse des phénomènes de pollution, aussi bien pour l'ozone et les principaux polluants gazeux que pour les particules ([www.prevoir.org](http://www.prevoir.org)). Dans le cadre de la prévision nationale de la qualité de l'air, il est quotidiennement utilisé (Honore *et al.*, 2008) par comparaison à la mesure par 9 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) en France dont Atmo PACA, AIRPARIF ou encore airPL. Il est également utilisé dans le domaine de la recherche en environnement par plus de 15 instituts européens (INERIS, LISA, LMD, LSCE, CIEMAT Madrid, JRC, RMIB, USMBA...) et a donc été employé dans de nombreux programmes de recherche internationaux dans le cadre desquels il est régulièrement confronté aux autres modèles européens (ESQUIF, CAFE, CITY-DELTA, ESCOMPTE, GEMS, MACC, CityZen, MEGAPOLI...), ce qui garantit son développement continu et assure son nécessaire maintien à jour sur les processus atmosphériques dominants. Les plus récentes intrercomparaisons (Colette *et al.*, 2011; Kukkonen *et al.*, 2011) montrent que les résultats du modèle CHIMERE sont en bon accord avec les autres modèles de la littérature. Pour répondre aux objectifs de mes travaux de thèse, j'ai implémenté de nouvelles fonctionnalités dans le modèle :

- Un calcul des flux de polluants aux interfaces des mailles du modèle, afin de calculer la quantité de polluants exportés par une mégapole.
- La possibilité d'utiliser un nouveau schéma chimique avec une spéciation des espèces chimiques plus grande, afin de mieux définir la composition du panache issu des zones urbanisées.
- Une méthodologie innovante de raffinement du maillage de calcul, afin de représenter plus complètement l'impact d'une zone d'émission sur la plus large échelle, ainsi que

sa rétroaction sur la zone d'émission.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une description non exhaustive du modèle utilisé, et des diverses paramétrisations qui y sont incluses. La deuxième partie est consacrée à une mise en perspective des performances du modèle. Enfin, la troisième partie décrit les développements que j'ai apportés au modèle.

## II.1 Description du modèle CHIMERE

### II.1.1 Principe d'un modèle Eulérien

Modéliser la composition de l'atmosphère peut se poser comme un problème déterministe, consistant à intégrer dans le temps et dans l'espace un ensemble d'équations de dérivées partielles, à partir d'un état initial supposé connu. Il est communément admis qu'il n'existe pas de solution analytique à ce problème : il faut donc utiliser des méthodes numériques qui permettent de discrétiser l'espace et le temps. Un modèle eulérien considère un domaine positionné de façon fixe dans l'espace, discrétisé spatialement sur la verticale et sur l'horizontale en une multitude de boîtes (ou mailles) telles que représentées à gauche de la Figure II.1. Dans notre cas, chaque boîte représente une portion de l'atmosphère. La méthode suppose que tous les paramètres d'état (météorologiques et chimiques) sont homogènes au sein de chaque boîte. On y simule ensuite les processus d'évolution des paramètres d'état, présentés sur la droite de la Figure II.1. Les composés émis vont ainsi réagir entre eux ou avec des composés préexistants pour former des composés secondaires, tous pouvant éventuellement se déposer, et être échangés entre les différentes mailles via des processus de transports (advection et diffusion).

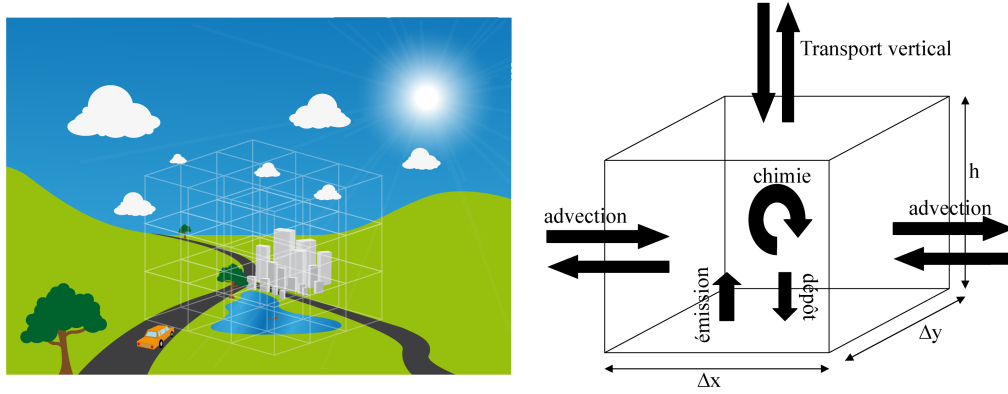


FIGURE II.1 – Schématisation d'un modèle eulérien : à gauche un maillage tridimensionnel et à droite les processus pris en compte dans chaque boîte.

Dans chaque maille, la variation de concentration de chaque espèce en fonction du temps est régie par l'équation suivante de conservation de la masse :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{chimie} + \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{advection} + \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{diffusion} + \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{émissions} + \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{dépôt} \quad (\text{II.1})$$

Le modèle a besoin de pouvoir renseigner chaque terme de cette équation afin de calculer la variation de concentration de chaque espèce en tout point de son maillage :

- La variation de concentration due à la chimie est calculée d'après un mécanisme chimique (ou schéma chimique) représentant les principales réactions atmosphériques (le plus souvent propre à chaque modèle).
- Les variations de concentration résultant des processus d'advection et de diffusion sont obtenues à l'aide d'un schéma numérique de transport utilisant les données météorologiques, calculées soit à chaque pas de temps par un module météorologique couplé au modèle (« online ») soit par un autre modèle dédié et utilisées en forçage (« offline »).
- La variation de concentration imposée par les émissions regroupe les émissions biogéniques (dont l'amplitude est contrôlée par la météorologie et dont la nature dépend du type de végétation) et les émissions anthropiques (le plus souvent sous forme d'une base de données, mais qui peut également être recalculée en fonction de la température).
- La variation de concentration liée aux processus de dépôt sec et humide est contrôlée par les données météorologiques, les propriétés physiques des polluants, et la nature du sol ou du couvert végétal (pour le dépôt sec).

## II.1.2 La chimie dans le modèle CHIMERE

### II.1.2.1 La chimie de la phase gazeuse

Le schéma chimique d'un modèle contient l'ensemble des réactions chimiques élémentaires que l'on souhaite reproduire, accompagnées de leurs constantes cinétiques qui dépendent en règle générale de la température, mais aussi de la pression atmosphérique ou encore du rayonnement solaire pour les réactions de photolyse. Comme nous l'avons vu au chapitre I.1.1, la physico-chimie atmosphérique recouvre un ensemble complexe de processus impliquant eux-mêmes un grand nombre d'espèces et de réactions. La chimie des espèces inorganiques ( $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ) est maintenant bien connue et peut être décrite par une dizaine d'espèces et une vingtaine de réactions, et la plupart des schémas chimiques la représentent de façon identique (Aumont *et al.*, 2005; Carter, 1990; 2000; 2010). La chimie organique est en revanche plus difficile à décrire. L'oxydation des composés organiques implique une myriade de réactions et de composés primaires et secondaires (Aumont *et al.*, 2005; Jenkin *et al.*, 2003; Saunders *et al.*, 2003) car le nombre d'espèces et de réactions nécessaires pour représenter l'oxydation complète d'un COV jusqu'au  $\text{CO}_2$  croît de façon exponentielle avec le nombre d'atomes de carbone. Typiquement, le nombre d'espèces secondaires formées par l'oxydation d'un C8 comme l'octane est de l'ordre du million d'espèces, avec une réactivité propre à chaque espèce (Aumont *et al.*, 2005). La description d'autant de réactions et de composés secondaires se heurte à deux contraintes : i) le nombre d'espèces et de réactions dépassent largement celui pour lequel les données cinétiques sont disponibles dans la littérature ou accessibles par l'expérimentation et ii) l'implémentation de tels schémas est impensable dans des modèles de chimie-transport. À ma connaissance, le schéma le plus détaillé à être intégré dans un CTM est le schéma MCM (Jenkin *et al.*, 2003) intégré dans le modèle américain CMAQ (Byun et Schere, 2006) par Ying et Li (2011) ainsi que dans le modèle GATOR-GCMOM (Jacobson, 2002) par Jacobson et Ginnebaugh (2010). Ce schéma possède 4642 espèces et 13 566 réactions, ce qui demande des ressources informatiques très importantes pour mettre en œuvre le modèle. C'est pourquoi la quasi-totalité des modèles tridimensionnels font appel à des schémas dits réduits. Trois approches de réduction, permettant de diminuer le nombre de composés organiques à prendre en compte dans les schémas chimiques, sont couramment employées dans les modèles de chimie transport CTM (Simp-



son, 1992; Lattuati, 1997; Carter, 1990; 2010) : i) la méthode de substitution, ii) la méthode de regroupement et iii) la méthode des opérateurs chimiques. Une quatrième méthode, dite d'élimination, existe pour les schémas de très grande dimension servant de référence pour l'évaluation des schémas réduits (Valorso *et al.*, 2011), et consiste à ne pas prendre en compte la chimie des espèces trop peu volatiles.

- La première méthode (substitution ou remplacement) consiste à substituer à un groupe de COV une espèce réelle (ex : les alcanes de plus de trois carbones sont souvent remplacés par le butane).
- La deuxième méthode (regroupement), consiste à créer un composé modèle ayant une réactivité et une production chimique correspondant à la moyenne de la famille qu'il représente.
- Enfin la troisième méthode (opérateurs chimiques) développée par (Carter, 1990), repose sur le fait que les bilans inorganiques découlant des chaînes d'oxydation sont peu variables d'un COV à l'autre (voir la chimie des RO<sub>2</sub> par exemple en Figure I.2 Chapitre I.1.1. On peut donc représenter le produit de l'oxydation par OH de plusieurs COV par un opérateur unique noté oRO<sub>2</sub>. Le nombre d'espèces organiques secondaires est ainsi réduit, mais cette méthode est entachée d'une perte d'information sur les bilans de dégradation de chaque composé organique.

À l'heure actuelle, deux schémas chimiques nommés MELCHIOR (Modèle Lagrangien de Chimie de l'Ozone à l'échelle Régionale) de degrés de réduction différents sont implémentés dans le modèle CHIMERE :

- Le schéma MELCHIOR1 (Lattuati, 1997) est une version réduite en combinant la première et la deuxième méthode (espèces modèles et de remplacement) du schéma schéma chimique de Hov *et al.* (1985). Ce schéma est dédié à l'étude de la chimie de la couche limite et de la troposphère libre. Il comporte 300 réactions et 80 espèces chimiques gazeuses. Les constantes cinétiques ont été calculées à partir d'Atkinson *et al.* (1997) et De Moore *et al.* (1994). Depuis la version de 1997, une réaction hétérogène formant du HONO à partir de la réaction du NO<sub>2</sub> sur les surfaces humides (Aumont *et al.*, 2003) a été ajoutée.
- Le schéma MELCHIOR2 est une réduction du schéma MELCHIOR1 (Derognat *et al.*, 2003) par la méthode des opérateurs chimiques. Il est dédié à l'étude de la chimie de la

troposphère et de la basse troposphère ( $\sim 3\text{km}$ ). Il possède 120 réactions et 44 espèces dont (Tableaux A.1 et A.2 en Annexe A).

La majorité des réactions suit la loi d'Arrhenius complète (équation II.2) où  $k(T)$  représente la constante de vitesse dépendant de la température ( $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  $A$  est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence ( $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et  $E_A$  l'énergie d'activation ( $\text{kCal.mol}^{-1}$ ) :

$$k(t) = A \times \left( \frac{T}{300} \right)^B \times \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) \quad (\text{II.2})$$

Les réactions faisant intervenir un tiers corps sont très rarement des réactions élémentaires. La constante apparente est alors une fonction linéaire de la pression pour des basses pressions, et indépendante de la pression pour des hautes pressions. La constante cinétique est alors calculée suivant la relation de Lindeman-Hinshelwood corrigée (II.3 et II.3) :

$$k(T, M) = \frac{k_0(T)[M]}{1 + \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}} \times F^Z \quad (\text{II.3})$$

$$Z = \frac{1}{1 + \left( \frac{\log_{10} \left( \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)} \right)}{N} \right)^2} \quad (\text{II.4})$$

où  $[M]$  représente la concentration du tiers corps ( $\text{molec.cm}^{-3}$ ),  $k_0$  la constante cinétique calculée à basse pression ( $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et  $k_\infty$  la constante calculée à haute pression suivant l'expression d'Arrhenius précédemment décrite.  $F^Z$  est le facteur correctif apporté à l'expression de Lindeman-Hinshelwood. Pour les schémas chimiques MELCHIOR,  $N$  est toujours égale à 1 c'est pourquoi cette constante est exclue de la formulation de  $k(T, M)$  dans le modèle CHIMERE. Nous avons vu au Chapitre I.1.1 que la chimie troposphérique était pilotée par une chaîne de réactions dont la plupart sont des réactions radicalaires. Ces radicaux sont initialement formés par photodissociation ou rupture de liaison par photolyse. Pour prendre en compte ce phénomène dans le schéma chimique, il faut donc disposer des fréquences de photolyse de chaque espèce. Dans le modèle CHIMERE, ces fréquences ne sont pas calculées on-line, mais données en entrée du modèle et atténuées en fonction de l'humidité relative. Cette paramétrisation a été réalisée suite à des mesures de  $J_{NO_2}$  effectuées en région parisienne (paramétrisation non publiée). Ces constantes ont été calculées par ciel clair, en fonction de l'angle zénithal (de 0 à 90°) et sont variables selon l'altitude (de 0 à 9000m) pour

toutes les espèces photolysables du schéma chimique (Tableaux E.1 et en Annexe E).

(Dufour *et al.*, 2009) ont comparé la production de formaldéhyde (HCHO) par l'oxydation d'une dizaine de COV (Isoprène,  $\alpha$ -pinène, NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, o-xylène, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, MEK, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CHO) dans MELCHIOR1 et dans trois schémas chimiques de référence plus détaillés (MCM, Jenkin *et al.* (2003); Saunders *et al.* (2003); SAPRC99, Carter (2000); GECKO-A, Aumont *et al.* (2005), pour des conditions fort et bas NO<sub>x</sub>. Les auteurs ont montré qu'il existait globalement un bon accord (différences inférieures à 20%) - et spécialement dans des conditions fort NO<sub>x</sub> - entre le schéma de CHIMERE et les trois schémas de référence. On peut également considérer que les diverses évaluations du modèle CHIMERE (Beekmann et Vautard, 2010; Honore *et al.*, 2008; Colette *et al.*, 2011; Vautard *et al.*, 2005) permettent de valider le schéma chimique MELCHIOR pour les utilisations qui en sont faites.

### II.1.2.2 Représentation des particules

Le module physico-chimique décrivant l'évolution des aérosols dans le modèle CHIMERE est décrit par Bessagnet *et al.* (2005). Les aérosols y sont représentés par 14 espèces : les particules primaires (PPM), les aérosols désertiques (DUST), le carbone suie ou black carbon (BC), le carbone organique (OC), les sels marins, 5 types d'AOS, les sulfates, les nitrates, l'ammonium et les gouttelettes d'eau. Chaque espèce est répartie dans 8 classes de tailles allant de 40nm à 10 $\mu$ m. Les processus physiques pris en compte dans le modèle sont la coagulation (Gelbard et Seinfeld, 1980), la nucléation pour l'acide sulfurique (Kulmala *et al.*, 1998), et l'absorption qui est prise en compte de manière différenciée pour les espèces organiques et inorganiques. Pour les espèces inorganiques, l'équilibre entre la phase gazeuse et particulaire est calculé par le module thermodynamique ISORROPIA (Kulmala *et al.*, 1998). Ce module calcule le coefficient de partage de quatre espèces inorganiques se trouvant en phase gazeuse (NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en fonction de la température et de l'humidité ambiante. L'oxydation des COV est une oxydation progressive impliquant une grande diversité de composés plus ou moins fonctionnalisés. Certains de ces composés secondaires possèdent une pression de vapeur saturante suffisamment basse pour pouvoir se partager entre la phase gazeuse et particulaire : ils sont appelés composés organiques semi-volatiles. Les réductions apportées aux schémas chimiques MELCHIOR ne permettent pas d'affecter une pression de vapeur saturante moyenne satisfaisante aux espèces de remplacement, qui sont définies en fonction

de la réactivité avec OH de chaque COV qu'elles représentent et non de leurs propriétés physiques. La formation des AOS est donc décrite à l'aide d'une paramétrisation empirique basée sur des observations réalisées en Chambre de Simulation Atmosphérique (Seinfeld et Pankow, 2003). Ces expériences montrent qu'il est possible d'ajuster les rendements observés d'AOS en introduisant deux composés semi-volatils hypothétiques (Odum *et al.*, 1996; Griffin *et al.*, 1999), qui n'ont pas de structure définie et sont considérés comme des variables d'ajustement. Quatre paramètres doivent alors être tabulés pour décrire la formation d'AOS associée à chaque précurseur. Ils correspondent aux coefficients stœchiométriques de formation et aux pressions de vapeur saturantes des deux composés hypothétiques. L'équilibre est ensuite géré par une constante de partitionnement dépendant de la température (Pankow, 1994).

Dans le modèle CHIMERE, les aérosols organiques secondaires sont formés à partir de l'oxydation de 7 COV biogéniques (isoprène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, humulène, ocimène, limonène et une famille représentant les autres terpènes) et 4 COV anthropiques modèles ou de remplacements (toluène, triméthylbenzène, o-xylène et n-butane). En une seule étape d'oxydation, ces COV vont former des composés semi-volatils c'est-à-dire qui peuvent se partager entre la phase gazeuse et particulaire. L'approche consiste à distinguer les composés hydrophiles, qui sont susceptibles de se dissoudre dans la phase particulaire aqueuse suivant la loi de Henry, et les composés hydrophobes qui peuvent être absorbés dans une phase particulaire organique suivant la loi de Raoult (Pun *et al.*, 2006).

### II.1.2.3 Le dépôt sec et le dépôt humide

La vitesse de dépôt sec est paramétrée suivant le modèle fréquemment utilisé de résistance de Wesely (1989). Pour les gaz, la vitesse de dépôt est donc inversement proportionnelle à la somme des résistances imposées respectivement par l'atmosphère (résistance aérodynamique  $R_a$ ), par la couche limite ( $R_b$ ) et par la surface considérée ( $R_c$ ) suivant l'équation II.5 :

$$v_{d,i} = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (\text{II.5})$$

Les résistances aérodynamique et de couche limite sont calculées à partir des données météorologiques ( $U^*$ ,  $L$ ). La résistance de surface est calculée en fonction du type de sol, dérivé de

la base de données *GLCF* et de paramètres propres à chaque composé (constante de Henry notamment). Pour les aérosols, la vitesse de dépôt est aussi calculée suivant un schéma de résistance, mais son expression devient :

$$v_{d,i} = v_s + \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b v_s} \quad (\text{II.6})$$

où la vitesse de sédimentation ( $v_s$ ) vient donc s'ajouter. La résistance de surface est pondérée par la vitesse de sédimentation et la résistance aérodynamique (Zhang *et al.*, 2001). Le dépôt humide est pris en compte et dépend principalement des données météorologiques et des constantes de Henry de chaque espèce.

### II.1.3 Météorologie et transport dans le modèle CHIMERE

Le modèle CHIMERE est un CTM, ce qui signifie que les données météorologiques qui définissent la direction et l'intensité du transport doivent être pré-calculées par un modèle dédié à la simulation météorologique. Notre version du modèle CHIMERE permet l'utilisation des données provenant de deux modèles météorologiques de référence : MM5 (Mesoscale Model, Dudhia (1993), <http://www.mmm.ucar.edu/mm5/>) et WRF (Weather research and forecasting, Skamarock et Klemp (2008), <http://www.wrf-model.org/>). La liste des paramètres météorologiques utilisés par le modèle CHIMERE est donnée dans le Tableau B.1 en Annexe B. Des paramètres supplémentaires non fournis par les modèles météorologiques sont calculés par CHIMERE à partir des données météorologiques et de paramétrisations spécifiques :

- Un taux d'atténuation des fréquences de photolyse est calculé en fonction de l'humidité relative.
- La hauteur de couche limite est calculée par le modèle en prenant le maximum entre les valeurs fournies par la paramétrisation pour les atmosphères stables et celle pour les atmosphères instables. Cette formulation permet de définir si l'atmosphère est stable ou instable.
- La vitesse de friction  $U^*$  est calculée pour obtenir les vitesses de dépôt sec (Louis *et al.*, 1982).
- Le flux de chaleur contribue au calcul de la vitesse verticale de convection  $W^*$  associée à la couche limite.

- La longueur d’Obukov est calculée à partir de la vitesse de friction  $U^*$  ; elle contribue également au calcul de la vitesse de convection ( $W^*$  ; Troen et Mahrt (1986)) ainsi qu’à celui de la résistance aérodynamique utilisée dans le calcul du dépôt sec (Seinfeld et Pandis, 1998).

Les schémas de transport permettent - à partir des composantes du vent (zonal et méridien) provenant du modèle météorologique - de représenter les flux d’air aux interfaces des différentes mailles de la grille. Le modèle permet l’utilisation de trois schémas de transport horizontal : le schéma du premier ordre upwind (Prather, 1986), le schéma du deuxième ordre de Van Leer (Vanleer, 1979) et un schéma du troisième ordre nommé PPM (Parabolic Piecewise Method ; Colella et Woodward (1984)). Le plus couramment utilisé est le schéma de second ordre de Van Leer. Le transport vertical étant de faible contribution hors de la couche limite, il est calculé par le schéma upwind.

## II.1.4 Représentation des émissions

### II.1.4.1 Les émissions anthropiques

Le schéma chimique du modèle CHIMERE prend en compte l’émission de 23 espèces d’origine anthropique. Ces espèces sont représentées en Annexe D. Par défaut, le modèle utilise les données annuelles des inventaires d’émissions EMEP (Vestreng *et al.* (2005), <http://www.emep.int>) qui comportent 4 types de composés gazeux : les  $\text{NO}_x$ , les  $\text{SO}_x$ , les NM-VOC (COV non méthaniques) et le CO, ainsi que deux types de composés particulaires,  $\text{PM}_{2.5}$  et  $\text{PM}_{\text{coarse}}$ . La désagrégation temporelle des émissions de chaque espèce - depuis la résolution annuelle dans laquelle elles sont disponibles jusqu’à la résolution horaire dont le modèle a besoin - est faite en distinguant le secteur d’activité (SNAP) et le pays émetteur. Les données nécessaires pour cette étape proviennent de l’IER (Institute for Energy Economics and Rational Use of Energy, université de Stuttgart : [http://www.ier.uni-stuttgart.de/index\\_en.html](http://www.ier.uni-stuttgart.de/index_en.html)). Pour ce qui est des  $\text{NO}_x$ , 90% des émissions sont considérées comme étant du NO, 9,2% comme du  $\text{NO}_2$  et 0,8% comme du HONO, en accord avec les mesures effectuées par Kurtenbach *et al.* (2001) (voir également Aumont *et al.* (2003)). De même, 99 % des  $\text{SO}_x$  sont redistribués dans  $\text{SO}_2$  et 1% dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (<http://www.emep.int/>).

Au final, les quantités de COV émis sont distribuées selon 221 espèces réelles (Passant, 2002)

en fonction du secteur d'activité considéré, (Tableau D.2 en Annexe D) puis ré-agrégées en espèces MELCHIOR suivant la procédure de Middleton *et al.* (1990), en fonction de leur réactivité et de leur nature (Tableau D.3 en Annexe D). La méthode consiste à considérer qu'un COV donné qui est émis peut être représenté par une espèce modèle ayant une constante cinétique différente si on applique à sa quantité émise un facteur  $\alpha$  calculé comme suit :

$$\alpha_i = \frac{1 - \exp(-k_i \times INTOH)}{1 - \exp(-k_{Modèle} \times INTOH)} \quad (II.7)$$

- Si  $k_{relle} < k_{modle}$  l'émission de l'espèce modèle est plus faible que celle de l'espèce réelle ( $\alpha < 1$ )
- Si  $k_{relle} > k_{modle}$  l'émission de l'espèce modèle est plus grande que celle de l'espèce réelle ( $\alpha > 1$ )

Les constantes cinétiques des espèces réelles et modèles sont notées respectivement  $k_i$  et  $k_{modle}$ , elles représentent les constantes de réaction avec le radical OH calculées à 300K. *INTOH* représente une quantité d'OH intégrée sur 2 jours, et fixée à 100 ppt.mn<sup>-1</sup>. L'émission du COV modèle noté  $E_{modle}$  est donc égale à la somme des émissions des espèces réelles notées ( $E_i$ ) pondérées par les facteurs  $\alpha_i$  :

$$E_{Modèle} = \sum_i \alpha_i E_i \quad (II.8)$$

Pour la formation des aérosols organiques, outre la spéciation en taille donnée par l'inventaire EMEP, le modèle a besoin d'une spéciation chimique. Les PM<sub>2.5</sub> de l'inventaire EMEP sont donc remplacés par les émissions de OC et BC de l'inventaire fourni par le LA (Laboratoire d'Aérologie, Junker et Liousse (2008)). Enfin la résolution des émissions (0,5°x0,5°) est raffinée par l'utilisation d'une base de données d'utilisation des sols (Global Land Cover Facility : <http://glcf.umd.edu/>) qui possède une résolution kilométrique. Cette technique d'interpolation permet de redistribuer les émissions sur les mailles du modèle, en prenant en compte la localisation des zones urbanisées, et de produire des gradients d'émission à plus haute résolution que l'inventaire EMEP (Figure II.2).

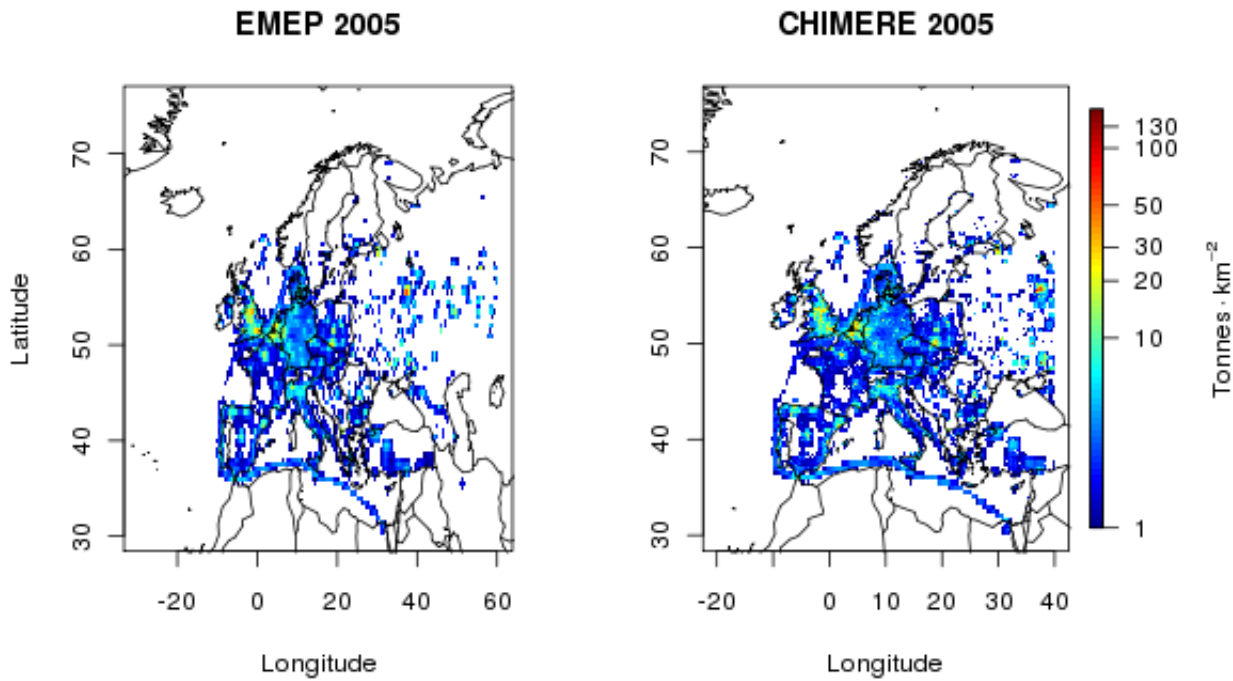


FIGURE II.2 – Illustration des inventaires d'émissions. Émissions de  $\text{NO}_x$  pour l'année 2005 en  $\text{Tonnes.km}^{-2}$  : à gauche les émissions de l'inventaire EMEP ( $0,5^\circ$ ) et à droite celles de l'inventaire EMEP respatialisées sur des mailles de  $0,1^\circ$ .

#### II.1.4.2 Les émissions biogéniques

Les schémas chimiques MELCHIOR prennent en compte 8 espèces émises par des processus biogéniques (Tableau A.1 en Annexe A). Guenther *et al.* (2006) ont développé un modèle (MEGAN : Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) permettant de calculer les émissions biogéniques de 6 de ces COV (les émissions de terpènes autres qu' $\alpha$  et  $\beta$  pinène et d'humulène ne sont pas disponibles). Les émissions biogéniques sont contrôlées par des paramètres physiologiques de la biosphère et par les conditions météorologiques. Les flux d'émission ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) peuvent être calculés comme suit :

$$ER_i = EF_i \times \gamma(T, PPFD, LAI) \quad (\text{II.9})$$

où  $ER_i$  représente le flux d'émission ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) de l'espèce  $i$ , et  $EF_i$  ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) représente le flux d'émission dans des conditions standards définies par Guenther *et al.* (2006). Le paramètre  $\gamma_i$  permet de corriger les émissions standards en fonction de la température, du flux actinique ( $PPFD$ ) et de l'indice de surfaces foliaires ( $LAI$ ). Le  $LAI$  repré-



sente le rapport entre la surface supérieure de la végétation et la surface du sol occupée. Les facteurs d'émissions sont dérivés de mesures réalisées sur 1800 types de plantes (<http://bai.acd.ucar.edu/Data/BVOC/index.shtml>; Wiedinmyer *et al.* (2004)) combinées à la distribution géographique d'Olson *et al.* (2001). Les *LAI* sont dérivés des observations MODIS (2000). Ces données sont fournies à une résolution de 5km sur tout le globe par leur concepteur (<http://acd.ucar.edu/~guenther/MEGAN/MEGAN.htm>).

### II.1.5 Les conditions initiales et aux limites dans le modèle CHIMERE

Afin de pouvoir simuler la composition de l'atmosphère, un modèle eulérien a besoin de concentrations initiales. Le modèle CHIMERE n'étant pas un modèle global, il a en outre besoin de conditions aux limites permettant de faire entrer des masses d'air depuis l'extérieur du domaine (par le sommet et les bords). La plupart du temps, ces conditions aux limites sont calculées à partir de modèles de plus grande échelle. Dans le cas d'un « nesting » (forçage d'un petit domaine de résolution plus fine par un domaine plus grand avec le même modèle), les conditions aux limites et les conditions initiales de toutes les espèces (communes aux deux simulations) seront directement interpolées à partir des simulations de plus large échelle. Dans le cas d'un nesting, le but est de simuler une fine échelle, toutes les espèces sont donc considérées aux limites quel que soit leur temps de vie. Dans le cas d'une simulation de plus grande échelle (modèles globaux ou semi-globaux), seules les espèces à grand temps de vie sont considérées aux limites puisque ce sont celles qui peuvent être transportées sur de grandes distances. La plupart du temps, ces données sont extraites de climatologies mensuelles. Dans CHIMERE, deux climatologies (concentrations mensuelles calculées sur 1998-2002) sont disponibles pour les espèces gazeuses : la première est issue du modèle MOZART2 (Horowitz *et al.*, 2003) et la seconde de LMDz-INCA2 (Hauglustaine *et al.* (2004); <http://www.lmd.jussieu.fr/~lmdz/>). Les espèces prises en compte sont présentées dans les Tableaux C.2 et C.1 en Annexe C. Elles sont directement compatibles avec les espèces utilisées par MELCHIOR. Deux climatologies pour les aérosols sont également disponibles : la première est issue du modèle GOCART (Ginoux *et al.*, 2001) et la seconde du modèle LMDz-INCA (Schulz *et al.* (2006); Textor *et al.* (2006); Dentener *et al.* (2006); climatologie

calculée sur 2000 et 2001, voir les détails sur les espèces dans les Tableaux C.3 et C.4 en Annexe C).

## II.2 Participation à l'évaluation de CHIMERE dans le cadre de MEGAPOLI

Dans le cadre de projets scientifiques de grande envergure impliquant plusieurs modèles (GEMS, MAAC, CityZen, MEGAPOLI...) il est courant de réaliser des simulations avec des données de forçages communes imposées. Cela permet de s'affranchir des différences qu'elles génèrent dans les sorties des modèles lors d'exercices d'intercomparaison. Dans le cadre du projet MEGAPOLI (<http://megapoli.dmi.dk/>), un tel exercice a été mené (Haller *et al.*, 2011b;a; Sofiev *et al.*, 2011) : j'ai pour cela implémenté dans le modèle CHIMERE l'ensemble des forçages imposés (météorologie et émissions) et réalisé la totalité des simulations demandées sur l'Europe (soit toute l'année 2005 ainsi que la période de campagne de terrain couvrant juillet 2009). La configuration du modèle utilisée pour réaliser ces simulations avec le modèle CHIMERE est rappelée dans le Tableau F.1 en Annexe F. Les données d'émissions ont été utilisées dans la plupart des simulations réalisées dans le cadre de cette thèse mais les données de forçages aux limites n'ont été utilisées que dans le cadre de cette intercomparaison de modèles.

### II.2.1 Implémentation de nouvelles données d'émissions

Initialement, la base de données *GLCF* (Global Land Cover Facility : <http://glcf.umd.edu>) qui possède une résolution kilométrique était implémentée dans le modèle CHIMERE. Afin de disposer d'une base de données plus fine, j'ai implémenté la base de données *GLOBCOVER* (Arino *et al.* (2008) ; <http://ionia1.esrin.esa.int/>). Elle a été produite par l'ESA (European Spatial Agency) et utilise un ensemble de données acquises par le capteur MERIS embarqué sur ENVISAT entre 2005 et 2006. Elle a également été utilisée par l'INERIS pour générer l'inventaire d'émissions du projet CityZen sur la période allant de 1998 à 2007 à partir de l'inventaire EMEP (<https://wiki.met.no/cityzen/start>). Les inventaires ainsi obtenus ont été décrits, et leurs tendances annuelles comparées avec d'autres inventaires de la

littérature, dans Granier *et al.* (2011).

Dans le cadre du projet MEGAPOLI, le TNO (<http://www.tno.nl>) a fourni un inventaire d'émissions d'une résolution de  $0,125^\circ \times 0,625^\circ$  sur toute l'Europe pour toute l'année 2005. Comme pour l'inventaire EMEP, les chercheurs du TNO ont utilisé les données d'émissions rapportées par chaque pays Européen et les ont respatialisées (Denier van der Gon *et al.*, 2009) avec des techniques d'interpolations plus fines. Dans le but d'apprécier la différence de résolution de ces trois inventaires (EMEP, EMEP-INNERIS et TNO), j'ai représenté en Figure II.3 une illustration des émissions annuelles de  $\text{NO}_x$  en 2005. La technique d'interpolation utilisée pour générer l'inventaire EMEP-INNERIS permet d'avoir localement sur les villes des émissions plus intenses que dans l'inventaire EMEP. Mais l'inventaire TNO étant le plus fin, on peut même y observer le tracé des routes autour de Moscou. Ainsi en utilisant l'inventaire TNO, la précision sur la répartition des sources d'émissions devient plus importante que si l'on avait utilisé l'inventaire EMEP avec la technique d'interpolation de CHIMERE représenté ici par l'inventaire EMEP-INNERIS.

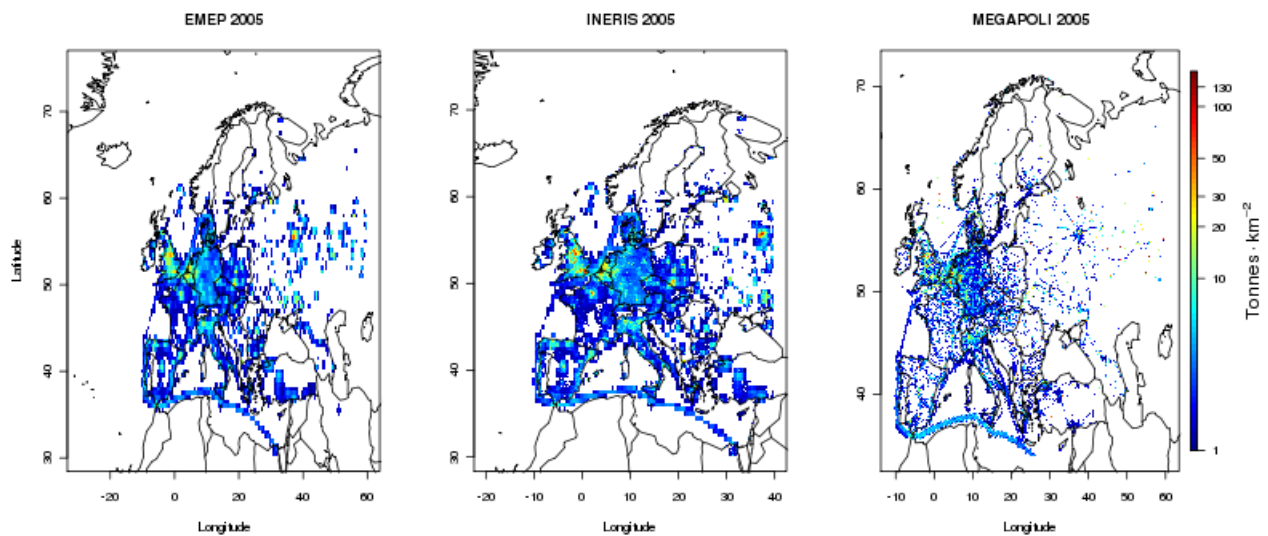


FIGURE II.3 – Illustration des inventaires d'émissions. Émissions de  $\text{NO}_x$  pour l'année 2005 en  $\text{Tonnes.km}^{-2}$  : de gauche à droite, les émissions de l'inventaire EMEP ( $0,5^\circ$ ), de l'inventaire EMEP-INNERIS ( $0,1^\circ$ ) et de l'inventaire TNO  $0,125^\circ \times 0,625^\circ$  de résolution.

## II.2.2 Implémentation des données de forçages

Les données de forçages aux limites du domaine européen, mises à disposition dans le cadre de MEGAPOLI, proviennent de simulations réalisées pour toute l'année 2005 et pour

l'été 2009 par le modèle MATCH-MPIC (Lawrence *et al.*, 1999). Le principal intérêt de telles conditions aux limites réside dans leur résolution temporelle (horaire), ce qui permet une meilleure prise en compte des conditions extérieures ayant effectivement impacté notre domaine. La Figure II.4 illustre les différences entre les deux champs de forçages (LMDz-INCA et MATCH-MPIC) pour l'ozone en moyenne sur juin 2005. Outre la meilleure résolution temporelle apportée par le modèle MATCH, les concentrations au bord du domaine sont moins importantes à l'Est et au Nord et plus importantes à l'Ouest et au Sud pour le modèle MATCH, ce qui aura un impact non négligeable sur la simulation.

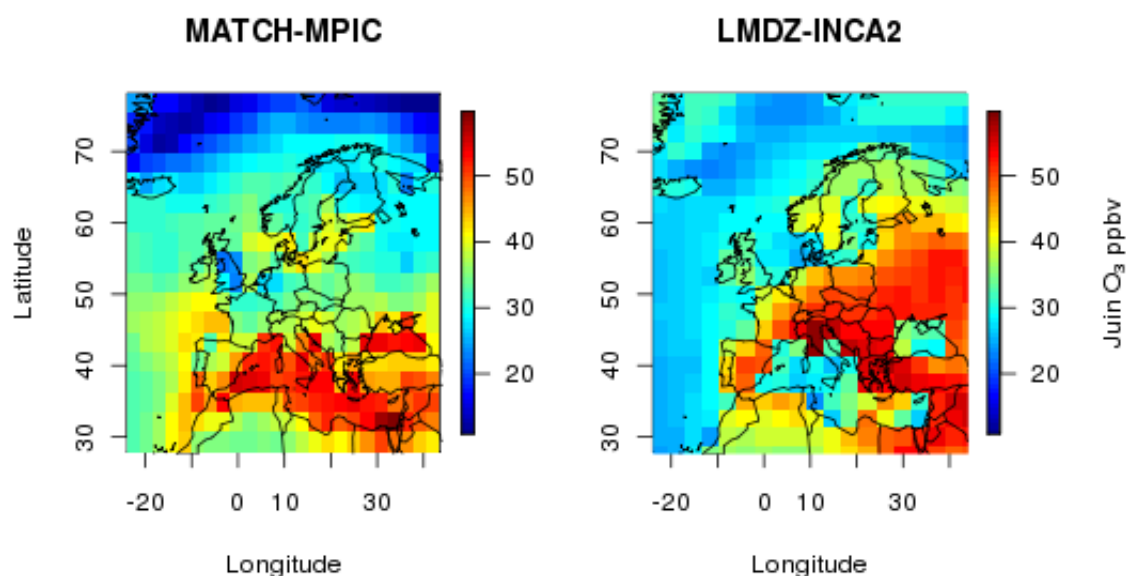


FIGURE II.4 – Concentrations mensuelles (juin) d'ozone (ppbv) au niveau du sol : à gauche les concentrations données par le modèle MATCH-MPIC et à droite les concentrations issues de la climatologie de LMDz-INCA2.

Les composés pris en compte dans le modèle MATCH-MPIC sont représentés dans le Tableau C.5 en Annexe C. À l'exception de deux espèces organiques (le propane et l'acétone), ils sont identiques à ceux utilisés par défaut dans CHIMERE. Il est possible, comme pour les émissions, d'agréger ces deux composés dans des espèces de substitution. J'ai choisi de les ajouter respectivement aux espèces NC4H10 et CH3OE. En théorie, pour agréger ces espèces, il faudrait suivre la procédure mise au point par Middleton *et al.* (1990) qui prend en compte la réactivité de chaque composé. Néanmoins, si les espèces ont une réactivité similaire, le rapport des masses molaires permet alors de représenter ces différences de réactivité. Les

concentrations aux limites de ces deux espèces sont donc calculées comme suit :

$$[NC4H10]_{CHIMERE} = [NC4H10]_{MATCH} + [C3H8]_{MATCH} \times \frac{M_{C3H8}}{M_{NC4H10}} \quad (II.10)$$

Les simulations MATCH ne concernant que la phase gazeuse, les données de forçages pour la phase particulaire sont restées propres à chaque modèle. J'ai choisi d'utiliser les données LMDZAERO décrites précédemment (II.1.5).

$$[CH3OE]_{CHIMERE} = [MEK]_{MATCH} + [ACET]_{MATCH} \times \frac{M_{ACET}}{M_{CH3OE}} \quad (II.11)$$

### II.2.3 Illustration des résultats de l'intercomparaison

Les travaux d'intercomparaison de modèles réalisés dans le cadre du projet MEGAPOLI sont en phase finale d'exploitation. Une illustration en est donnée par la Figure II.5 (Sofiev *et al.*, 2011), qui représente les concentrations de HCHO ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) simulées sur un domaine européen au niveau du sol le 05 juillet 2009 à 15h et les dépôts simulés le 07 juillet à 3h par 5 modèles (CHIMERE, Schmidt *et al.* (2001); LOTOS-EUROS, Schaap *et al.* (2008); WRF-CMAQ, Byun et Schere (2006); FARM, cite76; et SILAM, Sofiev *et al.* (2006)). Une description détaillée de la plupart de ces modèles est en outre donnée par Kukkonen *et al.* (2011). Pour les composés gazeux inorganiques mesurés couramment ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ), les modèles donnent des résultats très similaires. Sofiev *et al.* (2011) rapportent que la plus grande incertitude entre les modèles porte sur les concentrations simulées de particules, et sur des espèces gazeuses non mesurées en routine (HCHO par exemple), ainsi que sur les paramètres physiques complexes des modèles comme la hauteur de couche limite. Les auteurs montrent que le résultat le plus surprenant de cette comparaison est le grand désaccord qui existe sur le dépôt sec de formaldéhyde : la comparaison entre les 5 modèles présente en effet une forte dispersion des résultats, certains modèles montrant même une anti-corrélation entre eux (FARM et WRF notamment) alors que les concentrations simulées (bien qu'en désaccord) ne divergent pas autant. Cette figure illustre notre méconnaissance de certains processus qui restent à quantifier ainsi que la possible compensation d'erreurs qu'y peut exister dans les modèles. Ce phénomène pourrait de plus expliquer la divergence des champs de concentration d'ozone entre les deux climatologies de la Figure II.4.

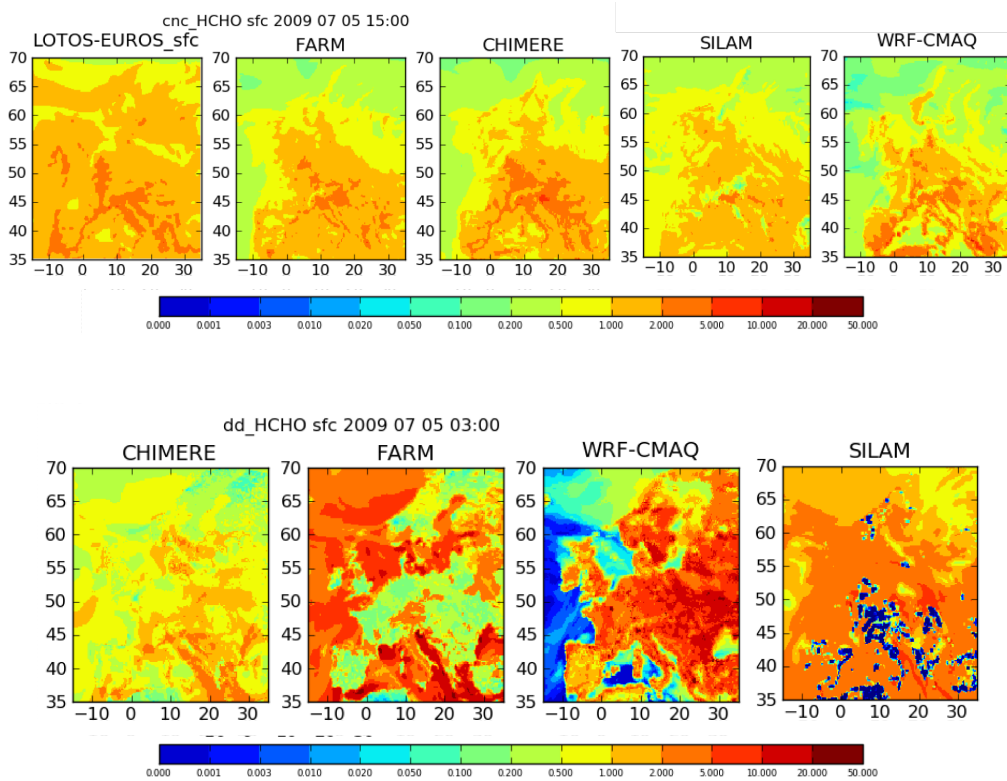


FIGURE II.5 – En haut de gauche à droite, les concentrations de HCHO ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) le 05 juillet 2009 à 15h simulée par les modèles : LOTOS, FARM, CHIMERE, SILAM et WRF-CMAQ. En bas de gauche à droite dépôt sec de HCHO en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  le 05 juillet 2009 à 3h (Sofiev *et al.*, 2011).

## II.3 Développement d'une version dédiée à l'étude des mégapoles

### II.3.1 Développement d'un calcul de flux

Afin de quantifier l'impact des mégapoles sur leur environnement proche et lointain, j'ai implémenté un calcul de flux dans le modèle CHIMERE. L'idée est de pouvoir quantifier le bilan de la quantité de polluants entrant et sortant d'une zone géographique donnée. Bien sur, ce terme de flux est calculé par le schéma numérique de transport (voir partie II.1.1), mais ne fait pas partie des données de sorties conventionnelles. En outre, accéder à la quantification de ce terme de flux doit permettre de fermer le bilan chimique dans chaque maille du modèle. C'est-à-dire de pouvoir réaliser un bilan complet d'une zone donnée en termes de sources et de puits aussi bien physiques que chimiques pour n'importe quelle espèce du mécanisme chimique. Je présenterai tout d'abord la résolution des équations différentielles

dans le modèle CHIMERE, ce qui me permettra dans un 2<sup>ème</sup> temps d'expliquer comment j'ai procédé au calcul et à l'exploitation en sortie de ce nouveau paramètre. La troisième partie sera consacrée à une validation de mon calcul, et enfin en quatrième partie je présenterai la nouvelle possibilité de calcul du terme de production chimique d'une espèce secondaire.

### II.3.1.1 Fonctionnement du solveur numérique

Comme nous l'avons vu en partie II.1.1), l'équation II.1 n'admet pas de solution analytique. Ce type d'équation est en principe résolu par séparation des opérateurs, c'est-à-dire que les dérivées partielles de chaque processus (émissions, dépôt, chimie, advection et diffusion) sont calculées séparément. La variation de concentration de l'espèce considérée peut ainsi être obtenue en sommant chaque terme calculé indépendamment. La méthode numérique utilisée dans le modèle pour résoudre ces équations est adaptée de l'algorithme de second ordre TWO-STEP proposé par Verwer (1994). Le système d'équation est résolu suivant une méthode de Gauss-Seidel schématisée sur la Figure II.6. Dans chaque maille et à chaque pas de temps chimique ( $5 \leq \Delta t^c \leq 10$  minutes pour la version continentale), le solveur va calculer les termes de source ( $P$ ) et de puits ( $L$ ) pour chaque processus (Émissions, Transport, Diffusion, Dépôt et Chimie). Durant ce pas de temps, les variables météorologiques sont considérées comme constantes, et les flux d'espèces chimiques ( $P$  et  $L$  transport et diffusion) sont recalculés à chaque pas de temps physique ( $\Delta t^p \sim 10$  minutes).

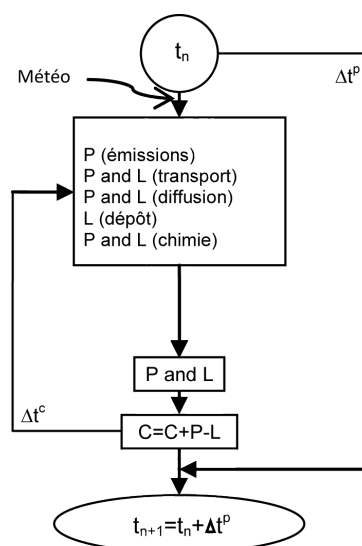


FIGURE II.6 – Schématisation de la méthode de séparation des opérateurs dans le modèle CHIMERE.

### II.3.1.2 Méthode du calcul de flux

La méthode que j'ai développée consiste alors à intégrer les flux entrants et sortants (exprimés en  $\text{molécules.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$  dans le solveur) sur tous les pas de temps physiques en fonction de leur direction, pour chaque maille du modèle et pour chaque espèce souhaitée. Pour des raisons de volume de fichier, j'ai choisi de ne faire calculer par le modèle que les flux horizontaux au nord et à l'est ainsi que les flux verticaux (au sommet de chaque boîte). Afin de disposer de toutes les directions, les flux Sud, Nord et descendants seront déduits de par la coïncidence des faces communes aux différentes mailles (voir Figure II.7). Pour utiliser ces résultats dans le cadre d'une simulation, il suffira donc de définir les contours d'une zone émettrice (par exemple une région contenant une mégapole) et de sommer les flux entrants et sortants aux bornes de ce sous-domaine. Le dépôt étant calculé, les émissions données en entrée du modèle et le bilan du transport réactif donné par ce calcul de flux, il est donc possible de déduire de ces calculs le terme de production chimique de chaque composé secondaire, et ce en chaque point de maille de la grille.

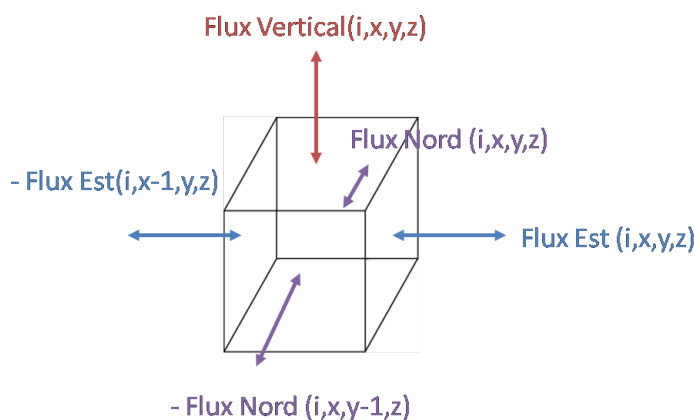


FIGURE II.7 – Schématisation du calcul de flux dans une maille du modèle.

### II.3.1.3 Validation de la méthode

Afin de tester la validité de cette méthode et la robustesse de son codage, j'ai introduit dans le modèle une espèce inerte. Cette espèce ne possède aucun puit (chimie ou dépôt) et est simplement émise durant toute la durée de la simulation sur un domaine ciblé, avec le même profil spatio-temporel que les émissions de CO de la région émettrice - soit le BeNeLux pour cet exemple. Elle est transportée à l'intérieur du domaine par le schéma de transport



régissant l'ensemble des espèces. En théorie la variation de concentration par pas de temps, et en chaque point du modèle, hors de la zone d'émission peut être calculée comme la somme des flux entrants et sortants de la maille considérée. Il est donc possible de valider l'implémentation de mon calcul en comparant le delta de concentration entre deux pas de temps et la somme des flux.

Une illustration du champ de concentration (en ppbv) de ce traceur après plusieurs jours de simulation est représentée sur la Figure II.8. Les concentrations les plus fortes sont logiquement simulées sur la zone d'émission ( $>300$  ppbv). Le traceur est ensuite transporté loin de la source d'émission avec des concentrations plus modérées, de l'ordre d'une dizaine de ppbv après plusieurs centaines de kilomètres de transport. L'évolution des concentrations en fonction du temps en un point noté  $j$  à l'est de la zone d'émission est représentée sur la II.9, en ppbv.

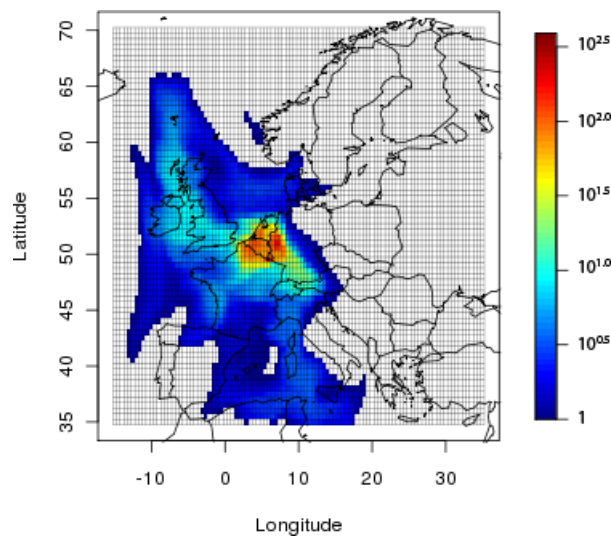


FIGURE II.8 – Champ de concentrations d'un traceur inerte émis avec le même profil spatio-temporel que le CO sur la région du BeNeLux (ppbv), après une vingtaine de jours de simulation

Jusqu'au 22 juin, la zone considérée n'est pas impactée par l'espèce inerte émise. À partir de cette date, le panache de ce traceur impacte la zone, où le modèle simule une concentration maximale de 6 ppbv le 29 juin. À partir de ce profil temporel, il est possible de calculer la variation de concentration à chaque pas de temps au point  $j$  selon :

$$\Delta Trac_i(t) = [Trac_i]_t - [Trac_i]_{t-1} \quad (\text{II.12})$$

J'ai représenté ce calcul de variation de concentration en bas à gauche de la Figure II.9 en  $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Le flux net en fonction du temps est représenté à côté sur la même figure en  $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Les valeurs positives représentent des imports dans la maille  $j$  et les valeurs négatives des exports. Comme on peut le voir en haut à droite la variation horaire du flux net est identique à la variation de concentration de l'espèce inerte.

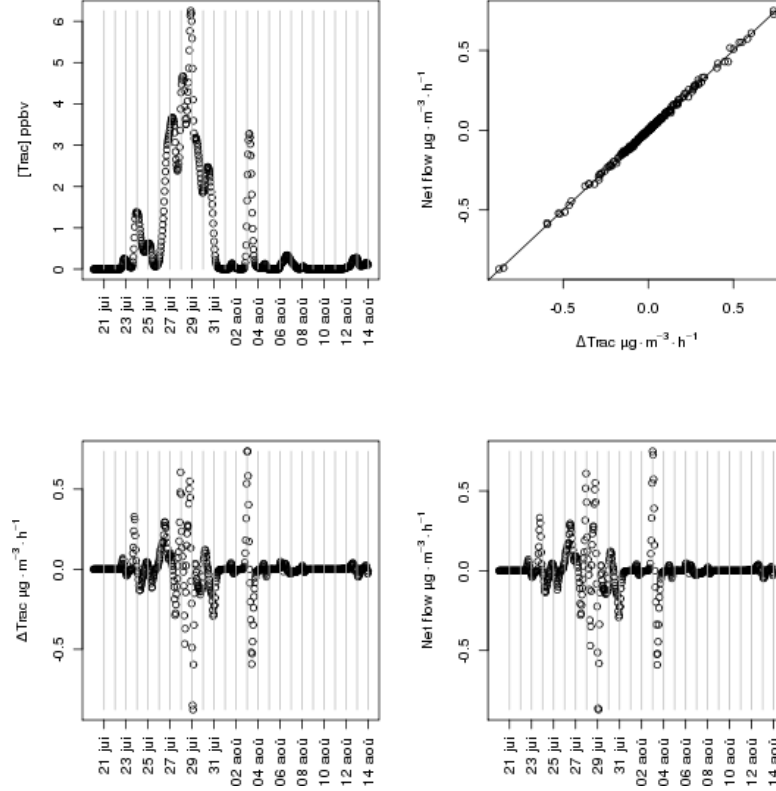


FIGURE II.9 – Évolution temporelle d'un traceur inerte émis avec le même profil spatio-temporel que le CO sur la région du BeNeLux (ppbv) et transporté en un point situé à  $20,5^{\circ}\text{E}$  ;  $63,0^{\circ}\text{N}$  : En haut à gauche l'évolution de la concentration du traceur (ppbv), en haut à droite le flux net de traceur ( $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ) en fonction de la variation de concentration, en bas à gauche les variations de concentrations du traceur en fonction du temps ( $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ), et en bas à droite la variation du flux net en fonction du temps ( $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )

Une autre méthode existe pour calculer les flux d'espèces chimiques. Elle a été utilisée par Jakobs et Memmesheimer (2010) dans le cadre de CityZen. Elle consiste à calculer ces flux de manière « offline » à partir des champs de concentrations horaires d'une espèce  $i$  dans les mailles  $j$  et  $j+1$ , et des composantes du vent (zonal et méridien pour les flux respectivement Est/Ouest et Nord/Sud de la maille  $j$ ) :

$$F_i = \frac{C_j^i + C_{j+1}^i}{2} \times V_{vent} \quad (\text{II.13})$$

Nous appellerons cette méthode « WIND ». Cette méthode suggère que les concentrations d'une espèce chimique et les paramètres météorologiques varient linéairement d'une heure sur l'autre. Or nous avons vu en II.3.1.1 que les équations étaient résolues à tous les pas de temps chimiques et que les flux dérivant des paramètres météorologiques et chimiques étaient recalculés à tous les pas de temps physiques. En intégrant les flux directement dans le solveur du modèle, la méthode développée dans CHIMERE devrait donc mieux représenter les flux, notamment pour les espèces réactives comme les  $\text{NO}_x$  ou l'ozone.

La Figure II.10 représente l'évolution temporelle des flux Nord, Sud, Ouest et Est de l'espèce traceur au même point que précédemment selon les deux approches. L'évolution temporelle des flux est identique avec les deux méthodes, et les valeurs obtenues par les deux méthodes sont pour la plupart des points extrêmement proches, mais l'intensité des flux peut être significativement différente notamment au moment où les flux changent de direction. En moyenne, alors que la méthode implémentée dans CHIMERE estime un flux net d'export de  $0,14 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  représentant ici la quantité importée par le dessus de la boîte, la méthode WIND estime un flux deux fois plus petit. Pour une espèce réactive comme l'ozone, cette erreur atteint un facteur 8 dans les mêmes conditions.

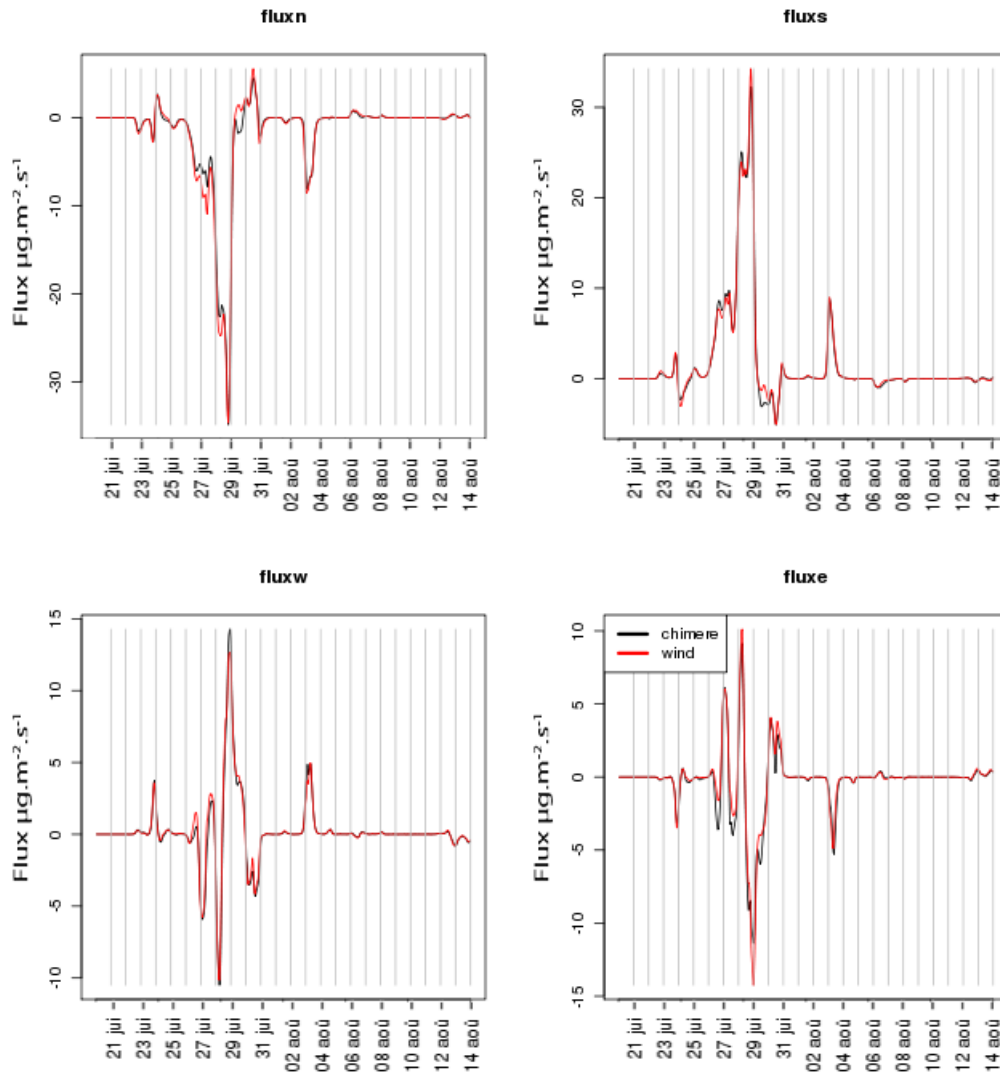


FIGURE II.10 – Évolution temporelle des flux d'un traceur inerte émis avec le même profil spatio-temporel que le CO sur la région du BeNeLux et transporté en un point situé à 20,5°E ; 63,0°N : les flux Nord en haut à gauche, à droite les flux Sud, en bas à gauche le flux Ouest et à droite le flux Est exprimés en  $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ . En noir la méthode développée dans le modèle CHIMERE, en rouge la méthode basée sur les vitesses de vent. Les valeurs positives représentent des imports et les valeurs négatives des exports

#### II.3.1.4 Calcul de production d'une espèce secondaire

La quantification du terme de production d'ozone est un élément clé pour comprendre la formation de photo-oxydants. Bien que non mesurée directement, il existe différentes méthodes permettant de retrouver ce terme à partir de données de mesures (Coll *et al.*, 2005). Ces méthodes ont été utilisées dans divers campagnes de terrain, mais leurs résultats peuvent être en désaccord (Trainer *et al.*, 2000; Kleinman *et al.*, 2000) et son souvent difficilement comparables aux résultats des modèles. C'est pourquoi il est important de quantifier ce terme

de façon précise dans les modèles. Le calcul de flux implémenté dans CHIMERE nous permet d'avoir accès à tous les termes de l'équation II.1 : dépôt, flux, émissions et variation de la concentration de l'espèce considérée. Si le dépôt est fourni par le modèle à une résolution horaire, on peut donc calculer en post-traitement, pour une espèce réactive notée  $X$ , le terme de production-consommation selon :

$$P_X(t) = \Delta[X](t) + \text{dépôt}_X(t) - \text{Flux}_{entrants_X}(t) + \text{Flux}_{sortants_X}(t) - \text{Émissions}_X(t) \quad (\text{II.14})$$

Prenons l'exemple de l'ozone. L'ozone est une espèce secondaire, elle ne possède pas de terme d'émission, elle peut se déposer et être transportée. Son terme de production est donc calculé comme suit :

$$P_{O_3}(t) = \Delta[O_3](t) + \text{dépôt}_{O_3}(t) - \text{Flux}_{entrants_{O_3}}(t) + \text{Flux}_{sortants_{O_3}}(t) \quad (\text{II.15})$$

L'évolution temporelle de ces différents termes est représentée pour la même case que précédemment en Figure II.11. La production d'ozone dérivée de ces différents processus est représentée en bas à droite en  $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Le cycle diurne obtenu est caractéristique de cette espèce, avec une phase de production durant la journée (valeurs positives) et de consommation durant la nuit (valeurs négatives).

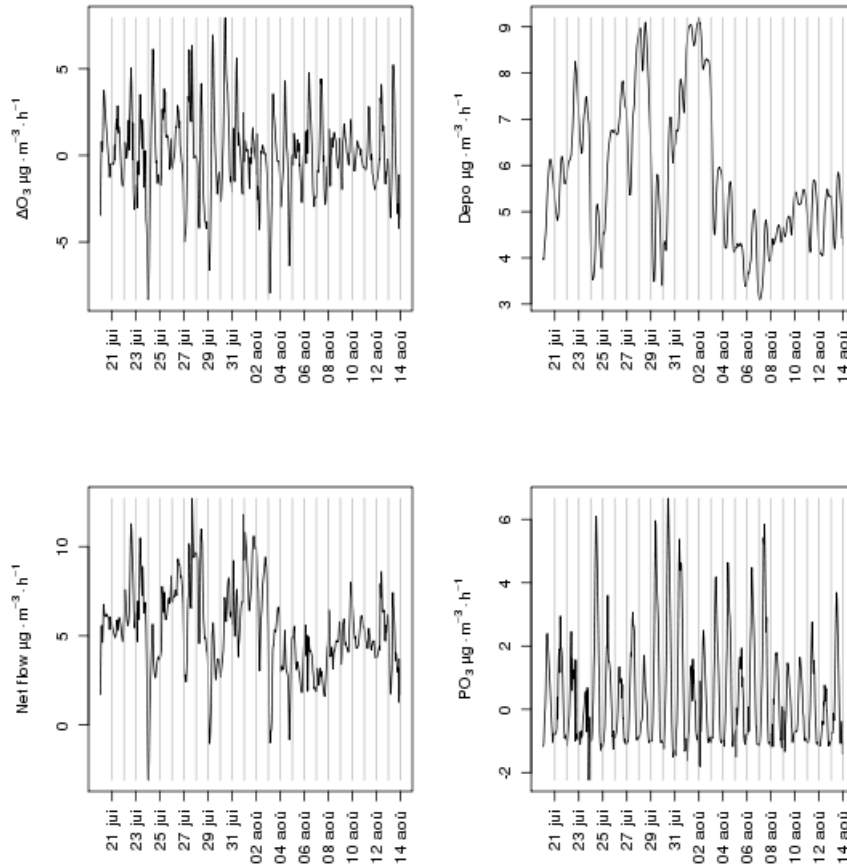


FIGURE II.11 – Évolution temporelle des différents termes de l'équation II.15 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ) en un point situé à  $20,5^\circ\text{E}$ ;  $63,0^\circ\text{N}$  : en haut à gauche la variation des concentrations d'ozone, à droite la variation horaire du dépôt sec, en bas à gauche la variation horaire du flux net total, et à droite la variation de production d'ozone déduite de ces trois précédents termes.

### II.3.2 Implémentation d'un nouveau schéma chimique

L'implémentation d'un nouveau schéma chimique, où la représentation des espèces radicalaires ainsi que celle des espèces organiques est raffinée par rapport à MELCHIOR, doit permettre dans mes travaux d'offrir une spéciation plus détaillée des COV émis et transportés dans le modèle (et de leurs dérivés radicalaires ou organiques stables), et donc une meilleure représentation de la réactivité instantanée des panaches. Elle doit donc aussi permettre de mieux simuler les voies réactionnelles et la production dans le temps et dans l'espace de leurs dérivés oxydés. De cette manière, on s'attend à une meilleure représentation qualitative et quantitative des radicaux et on peut espérer optimiser la représentation de la production d'ozone dans les panaches, sur des durées de 1 à 2 journées après l'émission. Enfin, le raffi-

nement du schéma chimique doit permettre de mener des études de sensibilité plus fines sur des panaches urbains composés d'une multitude de COV. À plus long terme, l'insertion de ce schéma a pour objectif une meilleure représentation des voies de formation des aérosols organiques secondaires (liées à l'oxydation des COV), ce qui sera intéressant pour simuler à la fois leur formation autour des mégapoles et leur export depuis les régions fortement urbanisées vers le reste du continent. Pour implémenter un nouveau schéma chimique dans le modèle CHIMERE, il faut tout d'abord réécrire le mécanisme chimique dans un format compatible avec le modèle, créer une table de fréquences de photolyse adaptée à chaque espèce photolysable du mécanisme et qui soit variable selon l'angle zénithal et l'altitude, proposer une redistribution des COV forçant le domaine (émissions, conditions aux limites) vers les composés organiques du nouveau mécanisme, et enfin renseigner les données nécessaires au module de dépôt sec pour les nouvelles espèces. Toutefois, l'implémentation d'une nouvelle représentation des COV dans le modèle CHIMERE rend le schéma d'AOS inutilisable en l'état actuel puisque la description des COV conduisant à la formation des AOS devient complètement différente. Cet aspect du développement de CHIMERE ne sera pas abordé dans le cadre de cette thèse.

### II.3.2.1 Le schéma chimique SAPRC et son implémentation

Le schéma chimique SAPRC-07 développé par Carter (2010) est une mise à jour du schéma SAPRC-99 Carter (2000). Bien que celui-ci ait constitué un état de l'art tout à fait satisfaisant dans les années 2000, des mises à jours étaient nécessaires, aussi bien pour les constantes de vitesse que pour l'écriture de certaines réactions. La raison principale de la mise à jour du mécanisme SAPRC était de le rendre plus adapté à la formation des AOS. Pour cela, le mécanisme d'oxydation des espèces aromatiques a également été reformulé, plusieurs espèces de COV ont été ajoutées, et la représentation des réactions incluant les radicaux peroxy ( $\text{RO}_2$ ) a été repensée pour être plus appropriée à la modélisation en phase gazeuse des précurseurs d'aérosols organiques secondaires. Le schéma chimique SAPRC-99 utilisait un nombre limité d'espèces modèles pour représenter les réactions entre les  $\text{RO}_2$  et les  $\text{NO}_x$  (Carter, 2000) qui a donc été augmenté. L'intérêt de ce schéma chimique est qu'il est mis à jour régulièrement par ses développeurs et qu'il est très souvent confronté aux expériences menées en chambre de simulation (1700 expériences d'après Kukkonen *et al.*

(2011)). Il est donc le plus représentatif de l'état de l'art des mécanismes dédiés aux modèles de chimie-transport. La version précédente de ce schéma (SAPRC-99) est utilisée dans un grand nombre de modèles (Aladin-CAMx, CMAQ, FARM, OPANA et BOLCHEM). La version 2007 n'est à ma connaissance implantée que dans le modèle américain CMAQ (Ying et Li, 2011).

Plusieurs schémas de niveaux de réduction variés sont proposés par Carter. À partir d'un schéma détaillé nommé SAPRC-07 représentant de façon explicite les premières étapes d'oxydation, Carter propose deux méthodes de réduction. La méthode « A » utilise des espèces modèles pour représenter les produits des réactions entre les  $\text{RO}_2$  et les  $\text{NO}_x$ , alors que la méthode « B » utilise une version modifiée de cette représentation qui permet de mieux simuler la production des espèces organiques en conditions de faibles concentrations de  $\text{NO}_x$ . Cette dernière formulation possède un plus grand nombre d'opérateurs  $\text{RO}_2$ , qui augmenterait le nombre de réactions de façon trop importante (599 contre 286 pour la méthode A) si toutes leurs réactions étaient prises en compte. C'est pourquoi, au lieu d'écrire toutes les réactions des  $\text{RO}_2$  avec les  $\text{NO}_x$ , les  $\text{HO}_x$  et leur recombinaison de façon élémentaire, la méthode B propose de n'écrire qu'une seule réaction bilan, avec une constante qui est définie comme étant la somme des vitesses des réactions élémentaires non représentées. En outre, pour chaque méthode, deux schémas sont disponibles, offrant chacun un niveau de détail différent dans la représentation des COV. Les schémas générés avec la méthode B sont par nature plus lourds qu'avec la méthode A : 118 espèces et 339 réactions pour SAPRC-07B contre 85 espèces et 286 réactions pour les versions les moins condensées. D'après Carter (2010), malgré son plus grand nombre d'espèces et de réactions, la version B n'amène qu'une modification mineure de la production d'ozone, et son implémentation dans les CTMs est difficile à mettre en œuvre à cause de sa formulation.

Suite à cette recommandation j'ai donc choisi de retenir un des schémas condensés par la méthode A. Deux schémas sont proposés : le CS07A (72 espèces 218 réactions) et le SAPRC-07A (85 espèces et 275 réactions). La différence principale entre ces deux schémas est due au nombre de COV modèles qui y sont représentés. Par exemple, alors que le SAPRC-07A possède 5 catégories d'alcanes se différenciant par leur réactivité, la version CS07A n'en possède que deux (ALK3 et ALK4). Ces catégories de COV sont représentées dans le Tableau A.3 en Annexe A. Afin de posséder la meilleure discrétisation des COV à l'émission et d'apporter

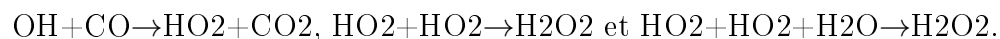


une amélioration sensible dans le niveau de détail du mécanisme chimique de CHIMERE, j'ai donc choisi d'implémenter la version la plus détaillée, soit SAPRC-07A. La seconde version CS07A pourra éventuellement être implémentée en suivant la même procédure. Les Tableaux A.3 et A.1 en Annexe A présentent la liste des espèces utilisées par SAPRC-07A, ainsi que celles du schéma MELCHIOR2 (Lattuat, 1997) utilisées dans la version par défaut de CHIMERE. Alors que le schéma MELCHIOR2 représente la chimie des COV anthropiques à l'aide de cinq espèces (éthane, éthène, n-butane, propène, o-xylène), le schéma SAPRC07-A utilise explicitement 2 espèces (l'éthane et l'éthène) et propose 9 espèces modèles (ALK1,2,3,4 et 5, ARO 1 et 2, OLE 1 et 2). La description des espèces à l'émission ainsi que leurs voies réactionnelles sera donc plus fine avec le schéma SAPRC qu'avec MELCHIOR.

En ce qui concerne la chimie des espèces biogéniques, les deux schémas prennent en compte la chimie de l'isoprène ainsi que celle des terpènes représentant une famille d'espèces. Bien que les terpènes soient représentés par plusieurs espèces dans MELCHIOR, les mêmes réactions chimiques leur sont imposées. J'ai donc suivi la même procédure et affecté dans SAPRC07A les mêmes réactions que celle des terpènes pour les autres espèces biogéniques émises par le modèle MEGAN (II.1.4.2).

Les facteurs contrôlant les constantes cinétiques sont donnés par Carter (<http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>). Comme pour le schéma chimique MELCHIOR, la majorité des réactions suit la loi d'Arrhenius complète (équation II.2). Contrairement, aux schémas MELCHIOR, le paramètre  $N$  de l'expression de Lindeman-Hinshelwood corrigée (équation II.3) n'étant pas toujours égal à 1, j'ai donc étendu la formulation de la constante.

Deux types de constantes cinétiques ont également été ajoutés au modèle CHIMERE. Le premier s'applique aux réactions :



La constante est alors calculée comme suit :

$$k(T, M) = k_1(T) + k_2(T)[M] \quad (\text{II.16})$$

Le second type de constante cinétique s'applique à la seule réaction  $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3$ . La constante est alors calculée comme suit :

$$k(T, M) = k_0(T) + \frac{k_3(T) [M]}{\left(1 + \frac{k_3(T)[M]}{k_2(T)}\right)} \quad (\text{II.17})$$

### II.3.2.2 Les fréquences de photolyse

Afin de générer une table de fréquences de photolyse identique à celle des schémas MELCHIOR, j'ai utilisé le modèle TUV (<http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>; Madronich *et al.* (1998); McKenzie *et al.* (2007)). La direction des photons n'ayant pas d'impact sur la photodissociation, la fréquence de photolyse ( $J_i(\lambda)$  exprimé en  $\text{s}^{-1}$ ) d'une espèce notée  $i$  est calculée dans ce modèle comme une fonction du flux actinique ( $F(\lambda)$ , exprimé en  $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), de la section efficace d'absorption de l'espèce  $i$  ( $\sigma_i(\lambda)$ ) exprimée en  $\text{cm}^2.\text{molécule}^{-1}$ ) et de son rendement quantique ( $\phi_i(\lambda)$ ) exprimé en  $\text{molécule.Photon}^{-1}$ ). Le modèle TUV doit donc intégrer l'équation suivante sur une plage de longueurs d'onde (289,9 à 743,6 nm pour la version *fast\_tuv\_4.6*) :

$$dJ_{\lambda,i} = F(\lambda) \times \sigma_i(\lambda) \times \phi_i(\lambda) \times d\lambda \quad (\text{II.18})$$

Pour les schémas MELCHIOR 1 et 2 de CHIMERE, les données d'entrées  $\sigma_i(\lambda)$  et  $\phi_i(\lambda)$  sont pour la plupart extraites de De Moore *et al.* (1994). Avec le schéma SAPRC, Carter met à disposition des données plus récentes (NASA (2006), IUPAC 2006 : <http://www.iupac.org/>) pour toutes les espèces photolysables. L'utilisation de données d'entrées plus récentes, couplée à une version du modèle également plus récente, n'est pas sans conséquence sur les fréquences de photolyse. C'est pourquoi j'ai également généré à partir de cette version du TUV une nouvelle table de fréquences de photolyse pour les schémas chimiques MELCHIOR (Annexe E). Un exemple des différences de fréquences de photolyse du  $\text{NO}_2$  est donné par la Figure II.12. Pour les espèces bien documentées, les différences n'excèdent pas quelques pourcents (c'est le cas pour  $\text{NO}_2$ ). Pour d'autres espèces, comme  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , ou encore les PAN, les différences peuvent atteindre plus de 50% (Annexe E).

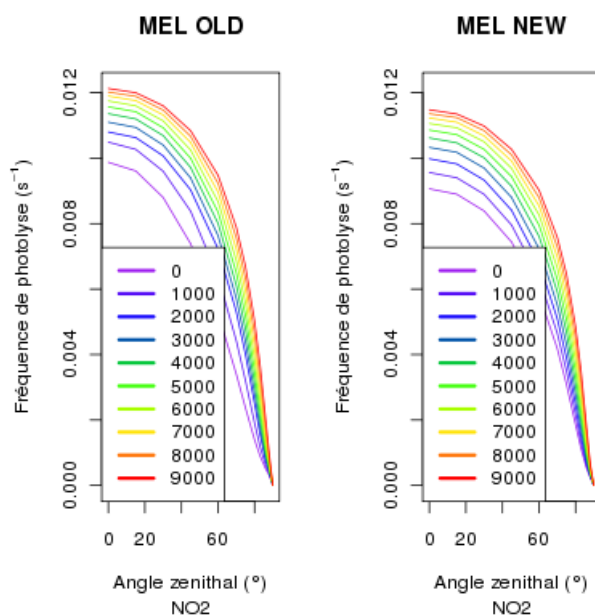


FIGURE II.12 – Fréquences de photolyse ( $\text{s}^{-1}$ ) du  $\text{NO}_2$  en fonction de l'altitude (de 0 à 9000m) et de l'angle zénithal (de 0 à  $90^\circ$ ) : à gauche les fréquences de la table par défaut et à droite les fréquences recalculées par la nouvelle version de TUV.

### II.3.2.3 Les émissions

La procédure d'affectation des espèces des inventaires d'émissions de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , et NM-VOC en espèces réelles reste identique à celle décrite dans la partie II.1.4.1. Les espèces inorganiques  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont identiques dans les deux schémas, et seule la représentation des COV est différente. Carter propose une répartition des COV réels en espèces modèles (disponible sur : <http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>). Comme on peut le voir dans le tableau A.3 en Annexe A, la plupart des regroupements d'espèces dans des espèces modèles ont été réalisées en fonction de leur réactivité ( $k_{\text{OH}}$ ). Si une des 221 espèces réelles (Passant, 2002) prises en compte n'est pas représentée dans la classification de Carter, on peut donc l'attribuer en fonction de sa réactivité à un des COV modèles. La répartition de ces COV est représentée en Tableau D.4 en Annexe D. Comme pour MELCHIOR, j'ai recalculé la réactivité des espèces modèles dans SAPRC en fonction de la cinétique de réaction du composé modèle avec OH afin de suivre la procédure de Middleton *et al.* (1990) décrite dans la partie II.1.4.1.

Les espèces d'origine biogénique sont identiques dans les deux schémas chimiques, il n'y a donc pas de besoin d'adaptation du modèle MEGAN.

### II.3.2.4 Validation de l'implémentation de SAPRC

Afin de valider mon implémentation du schéma SAPRC dans CHIMERE, j'ai réalisé une simulation sur l'été 2005 (juin, juillet et août). Réaliser une simulation sur une période où les températures sont particulièrement élevées et suffisamment longue permet en effet de confronter les performances de cette nouvelle configuration du modèle pour différentes situations météorologiques, et dans des conditions favorables à la production d'espèces secondaires telle que l'ozone. Deux simulations ont été réalisées, l'une avec MELCHIOR2 et l'autre avec SAPRC. Afin de comparer uniquement les différences liées aux schémas chimiques, j'ai recalculé les constantes de photolyse du schéma MELCHIOR2 avec les mêmes données que pour SAPRC (voir II.3.2.2). Les simulations ont été réalisées sur un domaine continental de résolution  $0,16^\circ \times 0,16^\circ$  recouvrant l'Europe et dont la configuration est donnée dans le Tableau F.1 en Annexe F. Le temps calcul n'est pas significativement différent entre les deux simulations ( $<10\%$ ). J'ai ensuite comparé les résultats aux données de mesures horaires d'ozone et de  $\text{NO}_2$  issues de la base de données *AirBase* (<http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/>).

L'ozone est une espèce adaptée à la comparaison de deux schémas chimiques : c'est une espèce secondaire dont la distribution spatiale dépend directement de l'avancement des réactions considérées dans les schémas chimiques. J'ai représenté sur la Figure II.13 les moyennes horaires des concentrations d'ozone mesurées sur toutes les stations de fond (urbaines, péri-urbaines et rurales) pour la période de l'été 2005 (points noirs). Les courbes rouges et noires représentent la moyenne horaire des concentrations modélisées à ces mêmes stations, respectivement pour les schémas chimiques SAPRC et MELCHIOR2. Nous voyons que la variabilité temporelle des concentrations d'ozone est bien représentée par les deux schémas, avec des concentrations importantes autour du 23 juin, du 15 juillet et du 29 juillet. Les deux schémas ont tendance à surestimer les concentrations moyennes d'ozone, en particulier la nuit. Cette surestimation d'ozone la nuit est commune aux modèles de chimie-transport. Elle est probablement due à la combinaison de plusieurs erreurs : une mauvaise paramétrisation de la hauteur de couche limite la nuit, une représentation trop simplifiée du dépôt, ou encore un effet de taille de maille qui ne permet pas de représenter les effets locaux de titration nocturne de l'ozone par des émissions locales (ou de dépôt local très fort dans les couverts

végétaux). Il semblerait toutefois, que le schéma SAPRC surestime systématiquement moins les concentrations d’ozone maximales (vers 15h) et minimales (la nuit voir Figure II.14).

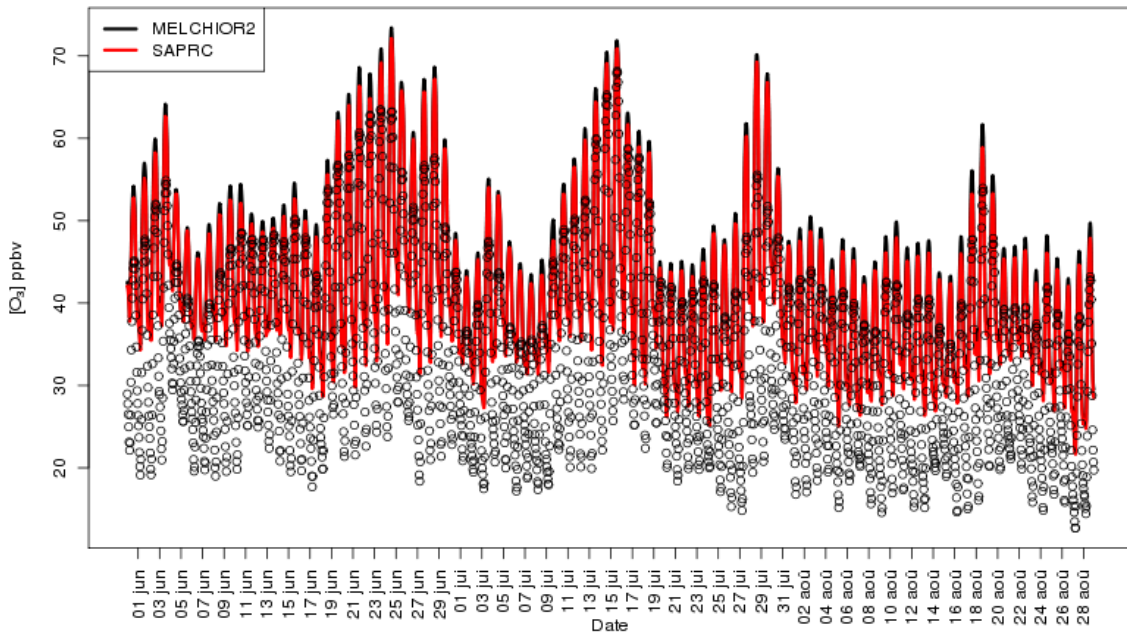


FIGURE II.13 – Moyennes horaires des concentrations d’ozone aux stations de la base de données *AirBase* (Urbaines, Périurbaines et Rurale) pour tout l’été 2005 : i) les ronds représentent les données mesurées soit  $\sim 1300$  stations, ii) la courbe noire représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma MELCHIOR2 et iii) la courbe rouge représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma SAPRC.

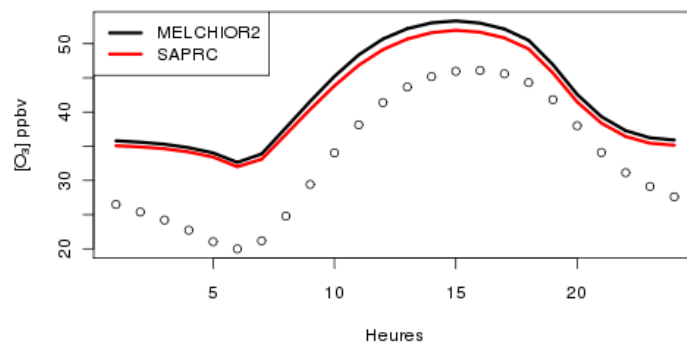


FIGURE II.14 – Cycle journalier moyen des concentrations d’ozone aux stations de la base de données *AirBase* (Urbaines, Périurbaines et Rurale) pour tout l’été 2005 : i) les ronds représentent les données mesurées soit  $\sim 1300$  stations, ii) la courbe noire représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma MELCHIOR2 et iii) la courbe rouge représente les concentrations simulées par CHIMERE avec le schéma SAPRC.

Afin de quantifier les différences de représentation des concentrations d’ozone simulées par les deux schémas en fonction de la variabilité météorologique journalière, j’ai représenté sur la Figure II.15 les moyennes journalières des coefficients de corrélation ( $R$ ), de la RMSE et du Biais à ces mêmes stations pour les deux schémas. La variation journalière de ces indicateurs statistiques présente le même profil pour les deux schémas, ce qui signifie qu’ils possèdent tous deux la même variabilité météorologique, prédominante sur le cycle diurne. Lorsque les concentrations d’ozone deviennent importantes, les coefficients de corrélation sont alors supérieurs à 0,7 et augmentent avec les concentrations ce qui signifie que plus les concentrations d’ozone sont élevées, plus le modèle arrive à reproduire les tendances observées. La moyenne des corrélations est de 0,71 pour les deux schémas sur toute la période, celle de la RMSE est de 13,18 et 13,69 ppbv et la moyenne du biais de 8,19 et 9,29 ppbv respectivement pour SAPRC et MELCHIOR2 (Tableau II.1). Si l’évolution temporelle des concentrations d’ozone est donc représentée de manière équivalente par les deux schémas, la version de CHIMERE fonctionnant avec SAPRC propose une moins grande surestimation des concentrations d’ozone, et ce de façon systématique, par rapport à la version basée sur le schéma MELCHIOR2. Les comparaisons entre les mesures et les concentrations de  $\text{NO}_2$  représentés dans le Tableau II.2 ne montrent pas de différence significative entre les résultats, ce qui pouvait être prévisible puisque la représentation de cette espèce dans les CTM est plus fortement sensible aux émissions anthropiques qu’à la chimie. Plusieurs études se sont intéressées à la comparaison des schémas chimiques (Kim *et al.*, 2009; Arteta *et al.*, 2006; Kuhn *et al.*, 1998; Junier *et al.*, 2005; Faraji *et al.*, 2008; Luecken *et al.*, 2008; Sarwar *et al.*, 2008; Ying et Li, 2011). La plupart de ces comparaisons ont été réalisées dans des modèles de boîte (0D), ou entre des CTM américains. Les différences que j’ai observées dans la comparaison de l’ozone entre MELCHIOR2 et SAPRC sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature (1-8% selon les études et les schémas). Ce résultat, montre que l’ensemble des schémas chimiques permet de représenter de manière similaire les concentrations d’ozone et de  $\text{NO}_2$ . Finalement, la modélisation de ces espèces est peu sensible aux nombre de réactions et d’espèces pris en compte dans le schéma chimique. Les auteurs de ces études ont en outre montré que les principales différences entre les mécanismes chimiques portent sur les bilans d’azote ( $\text{NO}_x$ , PAN et nitrates) et des  $\text{HO}_x$  ( $\text{HO}_2$ , OH) dans les panaches urbain. C’est pourquoi j’ai procédé à un travail prospectif détaillé de comparaison de la représentation de ces

espèces au sein des panaches des mégapoles avec les deux mécanismes chimiques, qui sera présenté dans le Chapitre III. La Figure II.16 représente la répartition des espèces azotées de la famille des  $\text{NO}_Z$  (toutes les espèces azotées sauf les  $\text{NO}_x$ ). Comme on peut le voir, le schéma SAPRC possède plus d'espèces, et permet donc une description plus détaillée de la composition notamment sur les PAN qui sont décomposés en 4 espèces (PAN, MAPAN, PBZN et PAN2, voir Tableau A.3 en Annexe A pour plus de détails). Dans les grandes lignes, l'azote est réparti de façon similaire entre les espèces avec les deux schémas, mais quelques différences apparaissent sur les nitrates en particulier et seront discutées en détail dans le chapitre suivant.

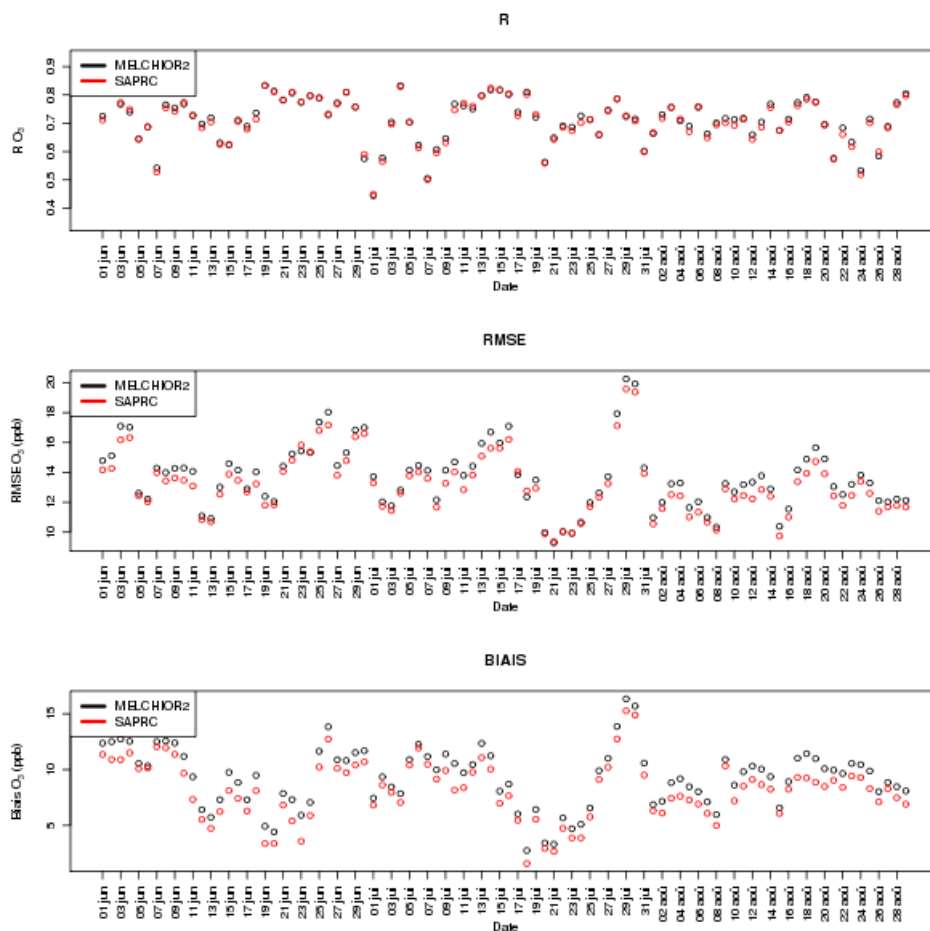


FIGURE II.15 – Évolution journalière des moyennes i) des coefficients de corrélation, ii) de la RMSE et iii) du biais calculée aux stations de fond pour les deux schémas chimiques, MELCHIOR2 en noir et SAPRC en rouge.

TABLE II.1 – Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les deux schémas chimiques calculées sur toute la période (été 2005) et sur toutes les stations de la base de données *AirBase* (Urbaines, Périurbaines et Rurale)  $\sim 1300$  stations.

|             | SAPRC            | MELCHIOR         |
|-------------|------------------|------------------|
| R           | $0,71 \pm 0,08$  | $0,71 \pm 0,08$  |
| RMSE (ppb)  | $13,18 \pm 2,03$ | $13,69 \pm 2,14$ |
| Biais (ppb) | $8,19 \pm 2,65$  | $9,29 \pm 2,65$  |

TABLE II.2 – Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les deux schémas chimiques calculées sur toute la période (été 2005) et sur toutes les stations de fond de  $\text{NO}_2$  de la base de données *AirBase*  $\sim 1000$  stations.

|             | SAPRC            | MELCHIOR         |
|-------------|------------------|------------------|
| R           | $0,43 \pm 0,11$  | $0,42 \pm 0,11$  |
| RMSE (ppb)  | $5,28 \pm 1,15$  | $5,31 \pm 1,16$  |
| Biais (ppb) | $-1,39 \pm 1,20$ | $-1,35 \pm 1,21$ |

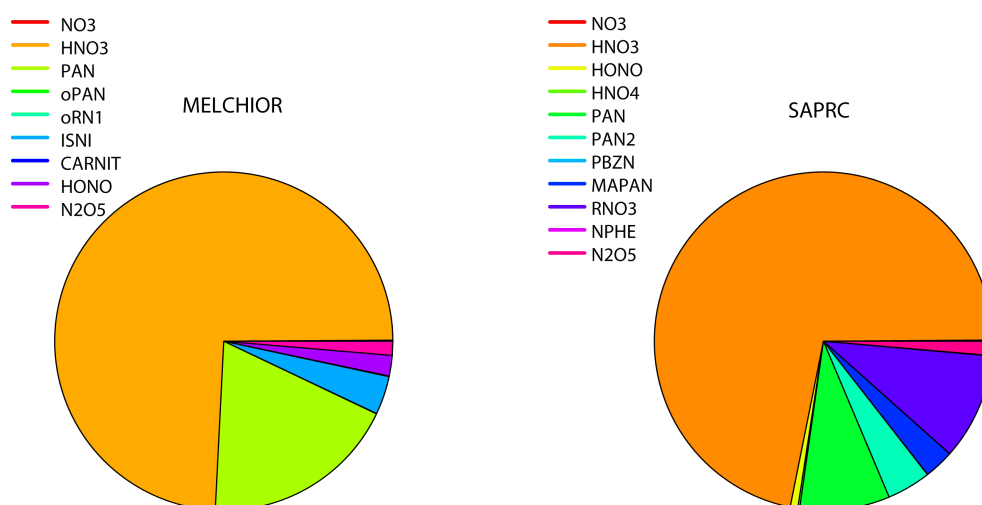


FIGURE II.16 – Répartition de l'azote dans les  $\text{NO}_x$  (toutes les espèces azotées issues de l'oxydation des  $\text{NO}_x$ ) en moyenne sur tout le domaine de simulation le 23 juin 2005. À gauche la répartition de l'azote donnée par le schéma chimique MELCHIOR et à droite celle donnée par le schéma chimique SAPRC.

### II.3.3 Développement d'une version dédiée à l'étude des interactions d'échelles

Comment représenter au mieux les interactions entre une mégapole et son environnement ? Représenter le plus finement les émissions, ainsi que les processus physico-chimiques et météorologiques d'une mégapole permet-il de mieux quantifier son impact sur le reste du



continent ? Pour répondre à cette question nous devons représenter la mégapole à une fine échelle tout en ayant accès à son impact à une échelle plus large. Evidemment pour des raisons de temps de calcul, il ne nous est pas possible de simuler à très haute résolution (quelques kilomètres) les processus météorologiques et chimiques sur tout un continent.

La méthode la plus utilisée pour représenter les interactions d'échelles dans un CTM est le nesting one-way (Jakobs *et al.*, 1995). Cette approche consiste à réaliser une simulation de grande échelle qui servira de conditions initiales et de conditions aux limites pour une simulation de plus fine échelle (plus haute résolution). Cette méthode permet de représenter l'impact de la grande échelle sur la petite, mais sans rétroaction possible. Or pour étudier l'impact des mégapoles sur leur environnement proche et plus lointain, nous avons besoin d'un outil permettant de représenter ces interactions entre la petite et la grande échelle.

Il existe des méthodes alternatives qui permettent de représenter finement une zone d'intérêt et de la faire rétroagir sur une zone plus large. La première méthode utilisée notamment dans les modèles météorologiques est le nesting two-ways. Cette méthode permet de faire communiquer dans les deux sens et en temps réel deux grilles de résolutions différentes. Le problème d'une telle approche est qu'elle demande de faire des hypothèses de transport pour redistribuer les concentrations de plusieurs mailles fines vers une maille plus large. Quelle valeur prendre ? La moyenne ou la médiane des concentrations ? La difficulté d'implémenter cette technique dans les CTM a poussé la communauté à développer des méthodes alternatives. Ainsi, Maurizi *et al.* (2011a) ont développé dans le modèle Bolchem (Mircea *et al.*, 2008) une méthode dite de nudging inspirée des modèles météorologiques. Dans les modèles météorologiques, le nudging permet d'exercer une force de rappel sur les paramètres préalablement définis (vent, humidité, température...) pour que les valeurs simulées ne divergent pas des observations ou des champs de forçage. La technique développée par Maurizi *et al.* (2011a) consiste à forcer par une méthode de nudging une simulation de résolution modérée par une simulation de plus fine résolution respatialisée. Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle peut potentiellement être utilisée avec différents modèles.

L'INERIS, en collaboration avec Laurent Menut (Laboratoire de Météorologie Dynamique), a commencé à concevoir une autre approche dite de « stretching » ou de « zooming » qui consiste à resserrer le maillage sur une bande de latitude et sur une bande de longitude afin d'obtenir un maillage plus fin sur une zone d'intérêt, tout en conservant un maillage plus

large sur le reste du domaine. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir faire communiquer le petit et le grand domaine dans les deux sens, en une seule simulation et sans faire d'hypothèse sur le transport (pas de frontière entre mailles de largeur différente), donc en restant conservatif et ne demande que peu de modification du modèle. Originellement cette approche a été principalement utilisée dans des modèles météorologiques (Schmidt, 1977; Staniforth et Mitchell, 1978) puis dans des modèles climatiques (FoxRabinovitz *et al.*, 1997) pour représenter de façon plus précise certaines régions du globe.

Pour un modèle comme CHIMERE, nous pouvons utiliser ce type de maillage pour étudier l'impact d'une fine échelle (quelques kilomètres) sur une échelle plus grande (continentale), et inversement, en une seule simulation. Dans notre cas, cet outil devrait donc permettre d'étudier l'impact d'une fine représentation des processus conduisant à la formation de pollution au sein de la mégapole sur son environnement, et permettre de procéder à des calculs d'export mieux résolus. En outre, cette grille devrait permettre de mieux représenter les processus de brises de terre et de brises de mer dans le cas d'une zone cible côtière ainsi que le transport des espèces inertes ou réactives issues de zones possédant un fort gradient d'émissions. J'ai donc choisi d'appliquer cette approche à l'étude de la région du BeNeLux, considérée comme l'une des principales mégapoles européennes, qui possède des émissions anthropiques très denses et qui est située en bordure de la Mer du Nord, très riche en émissions maritimes. Valari et Menut (2008) ont réalisé une étude sur la région parisienne pour la période d'août 2003. Ils ont réalisé plusieurs simulations à différentes résolutions, et ont identifié une résolution optimale (12km) pour laquelle la différence relative entre les concentrations d'ozone simulées par le modèle CHIMERE et les données de mesures est la plus faible ( $\sim 9\%$ ). Même s'ils ne généralisent pas ce résultat à d'autres périodes ou à d'autres zones géographiques, j'ai choisi d'utiliser une résolution de  $0,1^\circ$  ( $\sim 10\text{km}$ ) comme fine résolution pour notre étude.

### II.3.3.1 Le maillage zoomé

J'ai tout d'abord généré un maillage zoomé sur la région du BeNeLux. La Figure II.17 illustre ce maillage et représente les variations de résolution en latitude et en longitude pour un maillage de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$  de résolution horizontale sur l'Europe ( $14,30^\circ\text{W}$ ,  $34,60^\circ\text{E}$ ,  $35,8^\circ\text{N}$ ,  $69,7^\circ\text{N}$ ), et resserré avec une résolution de  $0,1^\circ \times 0,1^\circ$  sur la région du BeNeLux (région d'étude

du projet CityZen : 2,5°E, 8°E, 49,3°N, 53,6°N). Afin de valider notre approche, j'ai défini deux autres domaines de résolution constante (je les appellerai par la suite maillages « réguliers ») correspondant respectivement aux parties faiblement et finement résolues du domaine zoomé : i) un domaine continental de résolution horizontale de 0,5° (frontières en rouge) qui forcera en nesting one-way ii) un domaine fin de résolution horizontale de 0,1° (frontières en vert).

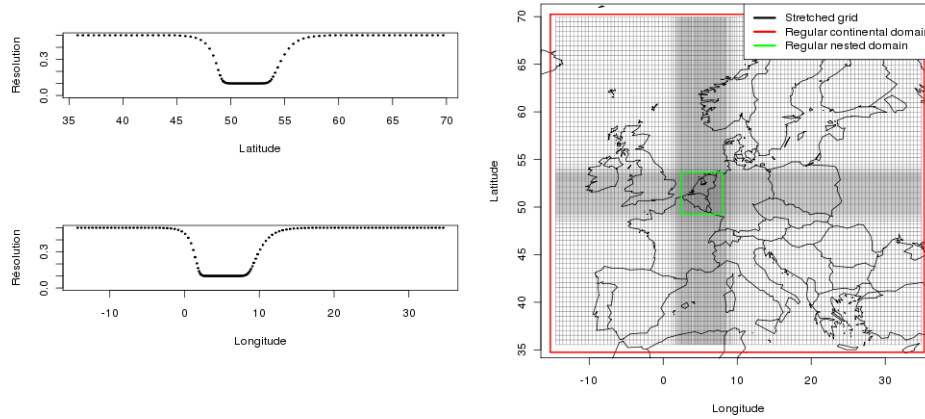


FIGURE II.17 – Évolution de la résolution en fonction de la latitude et de la longitude (à gauche). À droite, représentation du maillage zoomé, avec les frontières du domaine continental en rouge et du domaine fin en vert.

Simuler un tel domaine en version zoomée demande de réaliser les calculs sur un grand nombre de mailles (17649). Pour la configuration plus classique de nesting one-way, le grand domaine comprend 7171 mailles et le petit 2464. Le temps de calcul sera donc plus important avec une grille zoomée. Mais cet outil possède également un autre désavantage. Réduire la résolution sur un maillage recouvrant tout le continent, impose de réduire le pas de temps physique pour satisfaire la condition dite de Courant-Friedrichs-Lewy ou CFL (Courant *et al.*, 1967) sur tout le domaine. En effet, la dimension  $\Delta x$  de la grille doit être égale ou supérieure à la distance parcourue par une masse d'air se déplaçant à la vitesse  $u$  dans la maille, pendant l'intervalle de temps ( $u\Delta x$ ). Si cette condition n'est pas remplie, il faut diminuer le temps de calcul. En pratique dans le modèle, le temps pour satisfaire cette condition est le même sur tout le domaine. Il est donc calculé comme étant le minimum de  $u\Delta x$  calculé sur toutes les mailles du domaine, ce qui rend critique l'existence de petites mailles dans le domaine. Ainsi, augmenter même partiellement la résolution d'un facteur 5 (comme c'est le cas dans cet exemple) revient à augmenter le temps physique de calcul d'un facteur maximal de 5 également.

### II.3.3.2 Étude d'un cas académique

Il est difficile, dans un cas réel simulé, d'identifier un panache de pollution bien défini à cause du mélange des différents panaches entre eux et dans un bruit de fond atmosphérique, ainsi qu'à cause de la transformation chimique des polluants primaires en composés secondaires. C'est pourquoi, pour estimer avec confiance l'impact hypothétique du raffinement du maillage sur l'évolution des panaches, un cas académique a été défini. Un traceur inerte a été émis au centre de la région du BeNeLux ( $51,5^{\circ}\text{N}$  et  $5,25^{\circ}\text{E}$ ) dans les trois configurations décrites ci-dessus. Ce traceur possède une masse molaire de  $100\text{ g.mol}^{-1}$ ; et 1000 tonnes en ont été émises entre le début et la fin de la simulation (5 jours). Son profil vertical d'émission est de type gaussien avec un maximum à 1000 m ( $\delta=100\text{ m}$ ). Sa vitesse de dépôt est comparable à celle du  $\text{NO}_2$ . Afin de représenter un panache bien défini, les composantes du vent zonal et méridien ont été fixées à  $3\text{ m.s}^{-1}$  chacune. Les concentrations des panaches après 5 jours de simulation sont représentées sur la Figure II.18 pour le premier niveau du modèle. La première figure en haut à gauche représente le champ de concentration du traceur sur le grand maillage régulier, celle en haut à droite ce même champ de concentration sur le maillage fin, et enfin la figure en bas à gauche représente (sur un extrait de la grille) le panache simulé avec la grille zoomée.

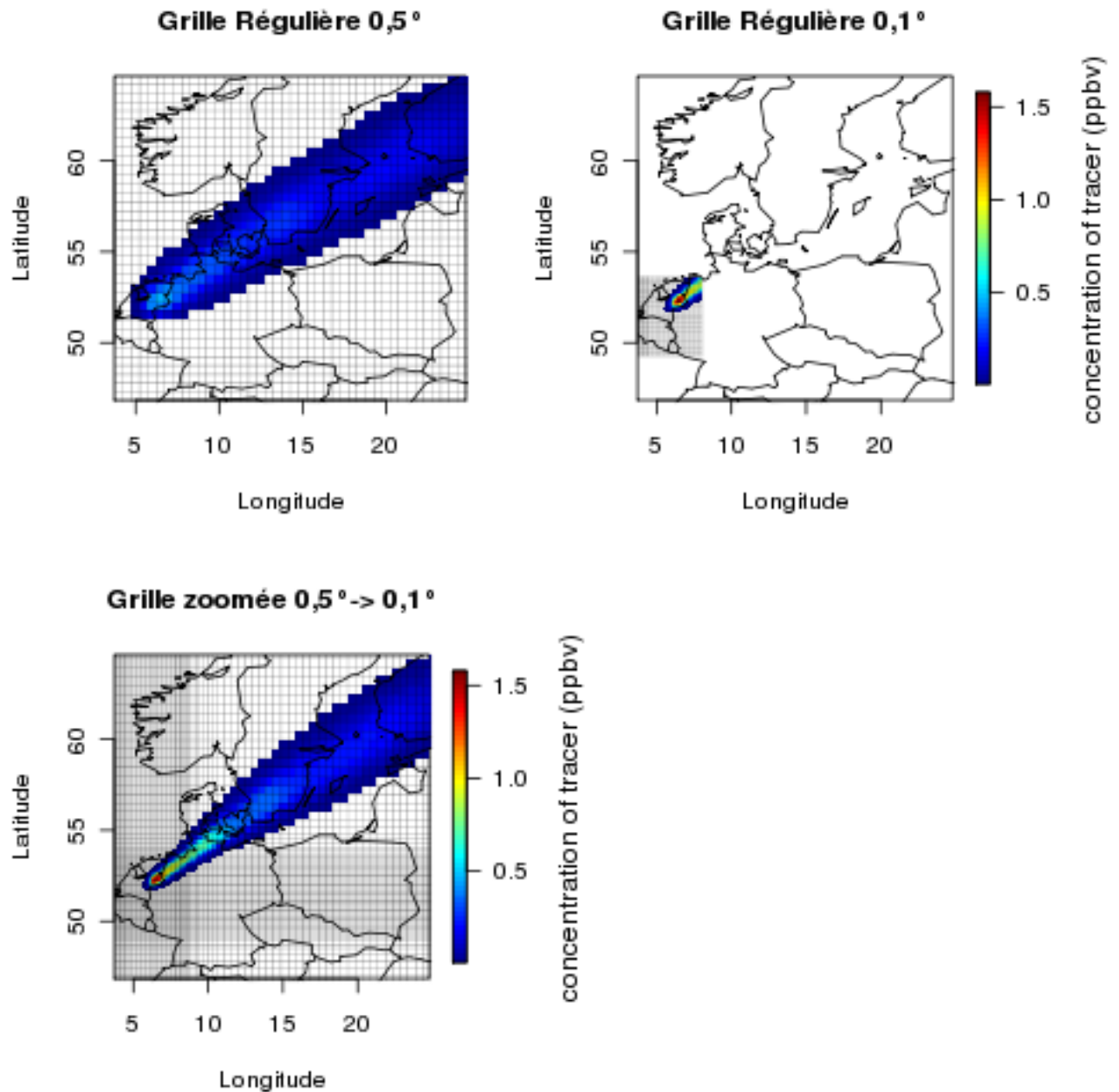


FIGURE II.18 – Concentrations (ppbv) du traceur dans le cas académique après 120h de simulation au niveau 1 du modèle (0-25m) centré sur le panache issue de la zone zoomée : En haut à gauche un extrait de la grille continentale de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$  de résolution, en haut à droite le domaine fin de  $0,1^\circ \times 0,1^\circ$  de résolution et en bas un extrait du domaine zoomé de  $0,5^\circ$  à  $0,1^\circ$  de résolution.

Dans les trois configurations, le panache se caractérise par des concentrations élevées sur la zone d'émission, qui décroissent en s'éloignant vers le nord-est. Pour la plus fine grille, le panache est 3 fois plus concentré sur la zone d'émission que pour la grille plus large. Cette différence de concentration s'explique simplement par l'effet de la résolution. Réduire la résolution permet de réduire la diffusion liée à une résolution plus grossière. Dans le cas

de la grille zoomée, le panache situé sur la zone du BeNeLux est identique en termes de concentration et d'étendue à celui de la fine grille. Mais contrairement à la configuration nesting one-way, ce panache plus fin peut impacter la grande échelle. On observe ainsi que le panache reste plus fin et plus concentré sur plusieurs centaines de kilomètres après la zone d'émission sur le maillage zoomé. Le même phénomène peut être observé avec un traceur émis en dehors de la zone zoomée et arrivant sur le BeNeLux. La grille zoomée permet donc une plus fine représentation de l'import et de l'export des panaches.

### II.3.3.3 Les données de forçages

Afin de garder le bénéfice de l'augmentation de la résolution offerte par un tel maillage, il est nécessaire de raffiner également les données d'entrées (*ie.* émissions et données météorologiques) forçant la simulation sur la zone de fine résolution.

#### II.3.3.3.1 Les émissions

La technique d'interpolation de type Top-Down décrite dans la partie II.1.4.1 permet d'affiner la répartition spatiale des émissions sur la base d'informations finement résolues. Pour le maillage zoomé, les émissions seront donc plus fines sur la région du BeNeLux et plus grossières sur le reste du domaine. À titre d'illustration du gain sur les émissions, j'ai représenté en Figure II.19 les flux d'émissions de NO<sub>2</sub> pour un matin d'une journée de la période de simulation, en molécules.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivement pour mes trois domaines. Comme on peut le voir sur le reste du domaine, nous avons bien dans les 2 cas (zoomé et régulier) des structures et des intensités d'émissions similaires, mais les émissions dans la région du BeNeLux sont logiquement plus détaillées pour le maillage zoomé et le maillage fin que pour le domaine régulier. Les valeurs de flux d'émissions atteignent alors des maxima locaux de  $1.10^{+11}$  molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> contre  $1,4.10^{+10}$  molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> seulement sur le maillage régulier large.

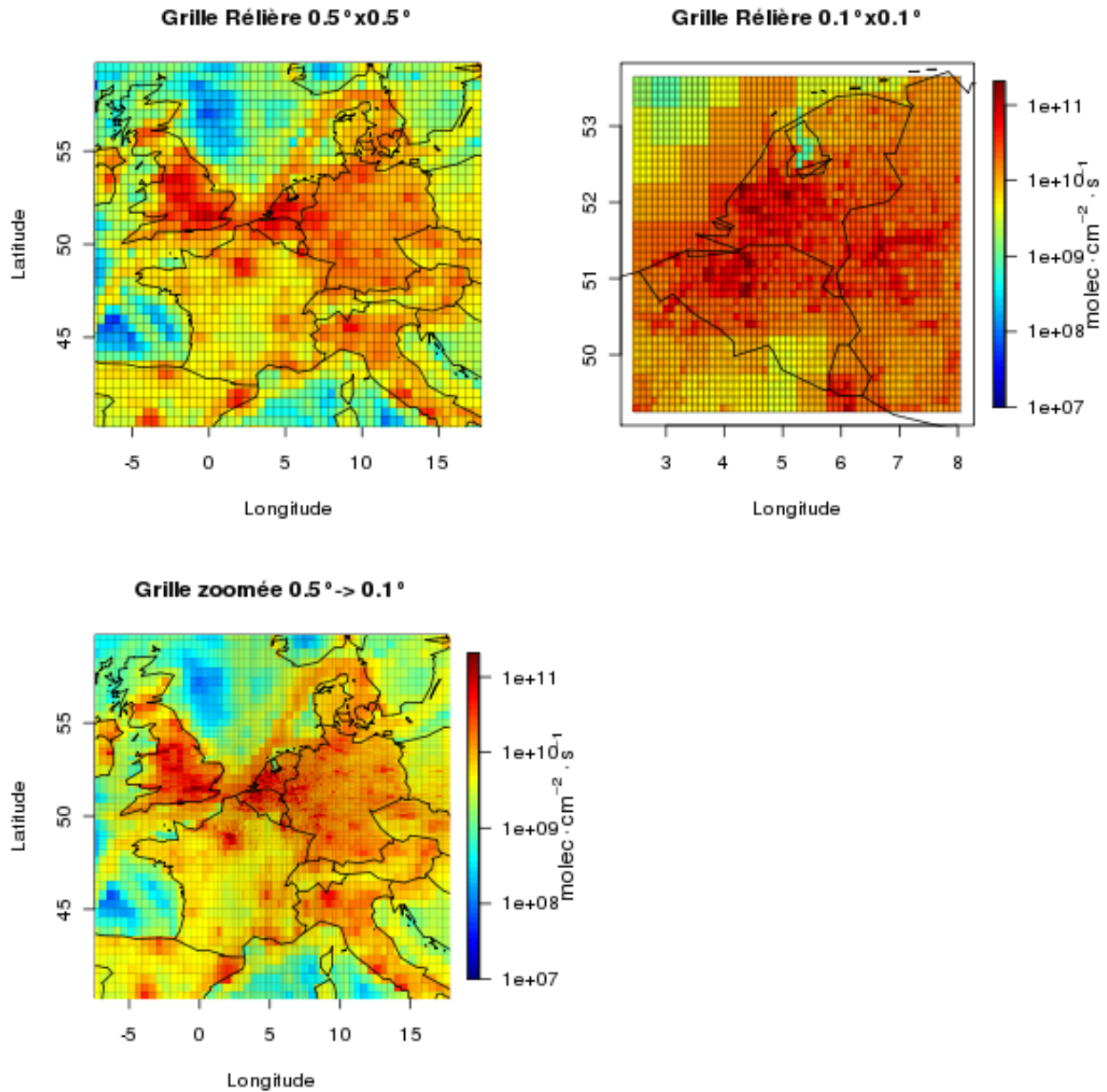


FIGURE II.19 – Flux d'émissions anthropiques de NO<sub>2</sub> pour une journée type d'août 2003, à 7h (en molecules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) : en haut à gauche la grille continentale de 0,5° de résolution horizontale, en haut à droite le domaine zoomé de 0,5° à 0,1° de résolution, et en bas le domaine fin de 0,1°x0,1° de résolution.

### II.3.3.3.2 Les données météorologiques

Comme vu dans la partie II.1.3, dans le modèle CHIMERE, la météorologie n'est pas calculée on-line, mais au préalable interpolée sur le domaine de simulation, à partir d'un modèle météorologique de méso échelle. Or le maillage zoomé, pour garder son intérêt, impose l'utilisation d'une météo de fine échelle pour la partie zoomée. Pour des raisons de temps de calcul, au même titre que pour le modèle CHIMERE, il n'est pas envisageable de calculer

la météorologie à une échelle de  $0,1^\circ \times 0,1^\circ$  sur toute l'Europe. J'utiliserai donc des calculs effectués à l'échelle de  $0,5^\circ$  pour le domaine large, que je combinerai à des calculs à  $0,1^\circ$  sur le sous-domaine à haute résolution. De plus, il faut absolument que toutes les données météorologiques que j'utiliserai soient cohérentes entre elles.

J'ai choisi d'utiliser le modèle WRF dans sa version nesting two-ways afin de disposer de champs météorologiques cohérents entre eux mais de résolution différente. Le grand domaine WRF est simulé avec une résolution ( $45 \times 45 \text{ km}$ ) du même ordre de grandeur que celle de CHIMERE. Pour le petit domaine météorologique, dont les frontières englobent le petit domaine CHIMERE de  $0,1^\circ$  de résolution, les calculs sont effectués avec une résolution horizontale de  $15 \text{ km}$ . Les données météorologiques du grand et du petit domaine météorologiques sont ensuite toutes deux interpolées sur le maillage de la Figure II.17, puis combinées pour disposer d'un seul jeu de données avec deux résolutions différentes. La Figure II.20 présente, pour les vitesses de vent méridien, la combinaison des calculs du modèle WRF de large et fine échelle en une météorologie hybride.

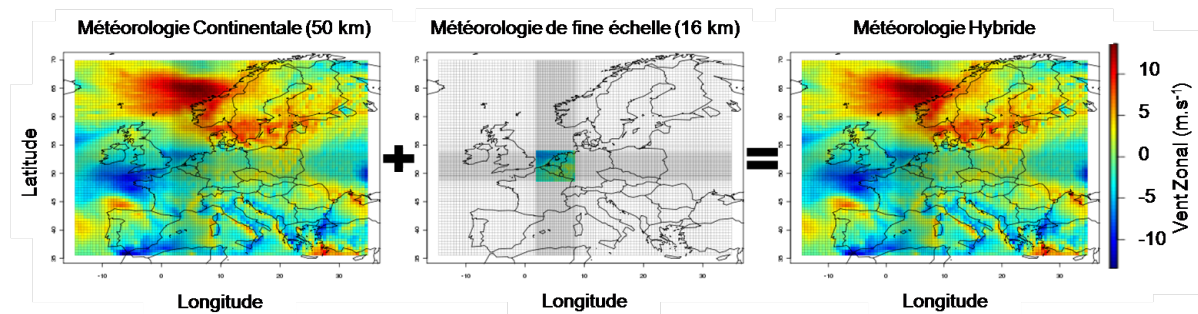


FIGURE II.20 – Vitesse du vent méridien issue du calcul continental à gauche, fine échelle au milieu, pour une échéance donnée, et projetée sur la grille zoomée. À droite, combinaison de ces deux jeux en une météorologie hybride.

#### II.3.3.4 Validation sur un cas d'étude

Afin de valider mon approche, j'ai réalisé une simulation sur la période du 20 juillet au 13 août 2003, le mois d'août 2003 offrant des situations de pollution et de recirculation de panaches tout à fait intéressantes pour mon test. L'été 2003 est en effet identifié comme le plus chaud que nous ayons connu au cours des cinquante dernières années en Europe. Les valeurs maximales de température sont significativement plus élevées ( $+2^\circ\text{C}$ ) que celles des trois étés les plus chauds enregistrés au cours du siècle précédent (1976, 1983 et 1994). Les



deux premières semaines d'août sont les plus chaudes de la période estivale. Le 1<sup>er</sup> août, les réseaux d'observation indiquent que l'Europe est soumise à des concentrations d'ozone allant de faibles (une centaine de  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) à modérées ( $\sim 160 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Le 2 août, les concentrations augmentent fortement jusqu'à excéder les seuils réglementaires de qualité de l'air ( $180 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) dans une grande partie de l'Europe et notamment sur la région du BeNeLux. C'est une situation météorologique classique d'été avec des hautes pressions sur l'Europe occidentale, mais avec une durée et une intensité inégalées. Des valeurs très élevées ( $400 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) de concentration d' $\text{O}_3$  ont été mesurées, en particulier dans la région du BeNeLux (Vautard *et al.*, 2005). Cet épisode prend fin aux alentours du 12 août avec l'arrivée d'un front froid venu de l'Atlantique. Cette période exceptionnelle va me permettre de valider l'implémentation de la grille zoomée sur un épisode où la photochimie est particulièrement active.

#### II.3.3.4.1 Les données de mesures de la base *AirBase*

Pour valider et quantifier l'éventuel apport de cette approche, il est nécessaire de comparer les résultats simulés dans les différentes configurations du modèle aux données mesurées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. J'ai pour cela utilisé la base de données *AirBase* (<http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase>, European Environment Agency) qui inclut un grand nombre de stations ( $\sim 1700$  stations) mesurant les deux espèces gazeuses cibles de la qualité de l'air :  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ . La répartition des stations mesurant l'ozone sur le continent est représentée en Figure II.21. Afin de bien décrire et de quantifier l'impact de ce changement de résolution, trois jeux de stations ont été définis, en fonction de leur localisation géographique par rapport à la région zoomée du maillage :

- En vert, les stations utilisées pour une validation locale sur la région du BeNeLux (131 stations dont 35 urbaines, 45 rurales et 51 périurbaines),
- En noir, les stations utilisées pour valider les concentrations autour de la région du BeNeLux (360 stations dont 155 urbaines, 93 rurales et 112 périurbaines),
- En rouge les stations utilisées pour une validation à plus grande échelle sur le reste du continent (1005 stations dont 403 urbaines, 328 rurales and 274 périurbaines).

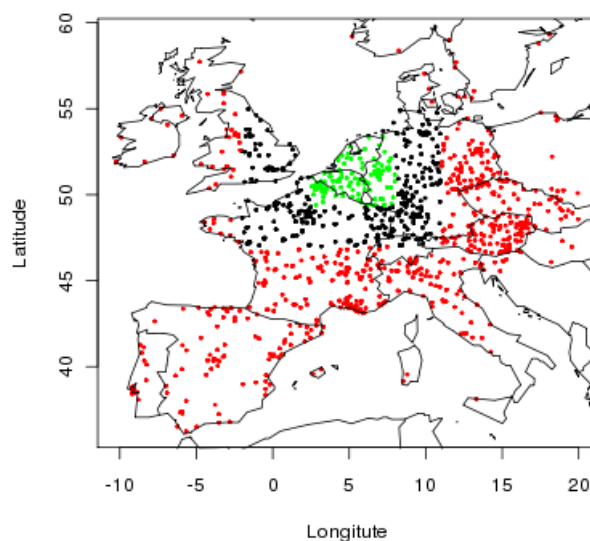


FIGURE II.21 – Localisation des stations *AirBase* mesurant l'O<sub>3</sub> utilisées pour comparer les concentrations d'ozone simulées par le modèle aux mesures.

#### II.3.3.4.2 Analyse des concentrations d'ozone simulées

Les concentrations d'ozone modélisées et mesurées ont été comparées sur la période allant du 31 juillet au 13 août 2003. J'ai calculé pour chaque jour et chaque station (Figure II.21), les coefficients de corrélation ( $R$ ), la RMSE et le biais. J'ai ensuite reporté dans le Tableau II.3 les moyennes, médianes et les déviations standards pour chacun des jeux de stations définis ci-dessus, en les regroupant par domaine de résolution comparable. Pour la validation continentale (points rouges) et la validation de la zone autour de la région du BeNeLux (points noirs) le domaine Régulier représente le domaine de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$  de résolution. Pour la validation de la zone la plus fine (La région du BeNeLux), le domaine Régulier représente le petit domaine de  $0,1^\circ \times 0,1^\circ$  de résolution.

À l'échelle continentale, le modèle dans ses deux configurations reproduit de façon satisfaisante les variations temporelles observées par les mesures, avec des coefficients de corrélations médians de 0,84 et moyens de 0,74. Ces résultats sont en accord avec les précédentes évaluations du modèle (Honore *et al.*, 2008; Vautard *et al.*, 2006; de Meij *et al.*, 2009) qui utilisent des forçages météorologiques différents. Comme attendu, sur la grille zoomée, le coefficient de corrélation est identique à celui de la grille régulière puisque la chimie y est représentée de la même façon, et que les deux sous-domaines possèdent la même météorologie et les

mêmes émissions. Cependant, le biais et la RMSE sont respectivement inférieurs de 14% et 3% par rapport à la grille régulière. À cette échelle, le maillage zoomé permet donc de moins surestimer les concentrations d’ozone.

TABLE II.3 – Résultats de la comparaison entre les concentrations mesurées d’O<sub>3</sub> et les concentrations modélisées sur les trois jeux de stations.

|                        |          | <b>R</b> |          | <b>RMSE (ppbv)</b> |          | <b>BIAIS (ppbv)</b> |          |
|------------------------|----------|----------|----------|--------------------|----------|---------------------|----------|
|                        |          | Zoomé    | Régulier | Zoomé              | Régulier | Zoomé               | Régulier |
| Le domaine continental | Moyenne  | 0,74     | 0,74     | 19,63              | 20,14    | 8,11                | 9,22     |
|                        | Médiane  | 0,84     | 0,84     | 18,66              | 19,20    | 7,92                | 9,04     |
|                        | $\sigma$ | 0,29     | 0,29     | 8,95               | 9,23     | 13,80               | 13,96    |
| Autour du BeNeLux      | Moyenne  | 0,79     | 0,80     | 18,43              | 18,96    | 5,59                | 7,08     |
|                        | Médiane  | 0,87     | 0,87     | 17,64              | 18,32    | 8,07                | 9,73     |
|                        | $\sigma$ | 0,23     | 0,23     | 7,94               | 8,28     | 12,43               | 12,62    |
| Sur le BeNeLux (0,1°)  | Moyenne  | 0,84     | 0,85     | 19,42              | 16,23    | 8,24                | 4,41     |
|                        | Médiane  | 0,89     | 0,90     | 17,98              | 15,12    | 8,56                | 4,80     |
|                        | $\sigma$ | 0,18     | 0,17     | 8,40               | 6,99     | 12,18               | 10,46    |

Si on s’intéresse plus spécifiquement à la zone autour du BeNeLux définie précédemment, là encore on observe que les coefficients de corrélation sont très peu différents et que la RMSE et le biais sont respectivement diminués de 20% et 4% avec la grille zoomée. Plus on se rapproche de la région du BeNeLux, plus les concentrations simulées d’ozone se rapprochent de celles qui sont mesurées. Enfin, à l’intérieur du BeNeLux, les coefficients de corrélations sont très proches entre les deux configurations (0,89 et 0,90) mais cette fois, le biais médian passe de 4,80 ppbv sur le domaine régulier à 8,56 ppbv sur le domaine zoomé. Ce résultat indique que la grille zoomée augmente la surestimation des concentrations d’ozone par rapport à la grille régulière. Pour expliquer cet effet, il est nécessaire d’observer dans un premier temps le comportement des NO<sub>x</sub> sur cette zone.

#### II.3.3.4.3 Représentation des concentrations de NO<sub>x</sub> simulées

J’ai dans un premier temps comparé les concentrations de NO<sub>2</sub> prédites par les différentes configurations du modèle. La Figure II.22 représente les différences de concentrations de NO<sub>2</sub> entre le domaine zoomé et régulier, autour du BeNeLux à gauche et sur la zone du BeNeLux à droite. Ces différences ont été moyennées sur la même période que précédemment (du 31/07/2003 au 13/08/2003). Sur la figure de gauche, les différences les plus grandes sont observées sur la zone du BeNeLux où les résolutions sont très différentes, mais également à proximité de cette zone, et peuvent atteindre jusqu’à  $\pm 10$  ppbv. Les NO<sub>x</sub> ayant un temps de

vie de l'ordre de la journée, ils peuvent être transportés sur une échelle spatiale de plusieurs dizaines de kilomètres (Seinfeld et Pandis, 1998). C'est pourquoi sur le reste du domaine, là où la résolution et les forçages sont identiques, les différences ne sont pas significatives. La moyenne des différences entre les deux domaines finement résolus (figure de droite) est plus faible. Elle peut atteindre  $\pm 2$  ppbv, principalement sur les bords du domaine puisque contrairement au nesting one-way, le zooming permet de faire communiquer les échelles dans les deux sens et donc d'avoir des échanges différents entre les parties continentale et locale du domaine.

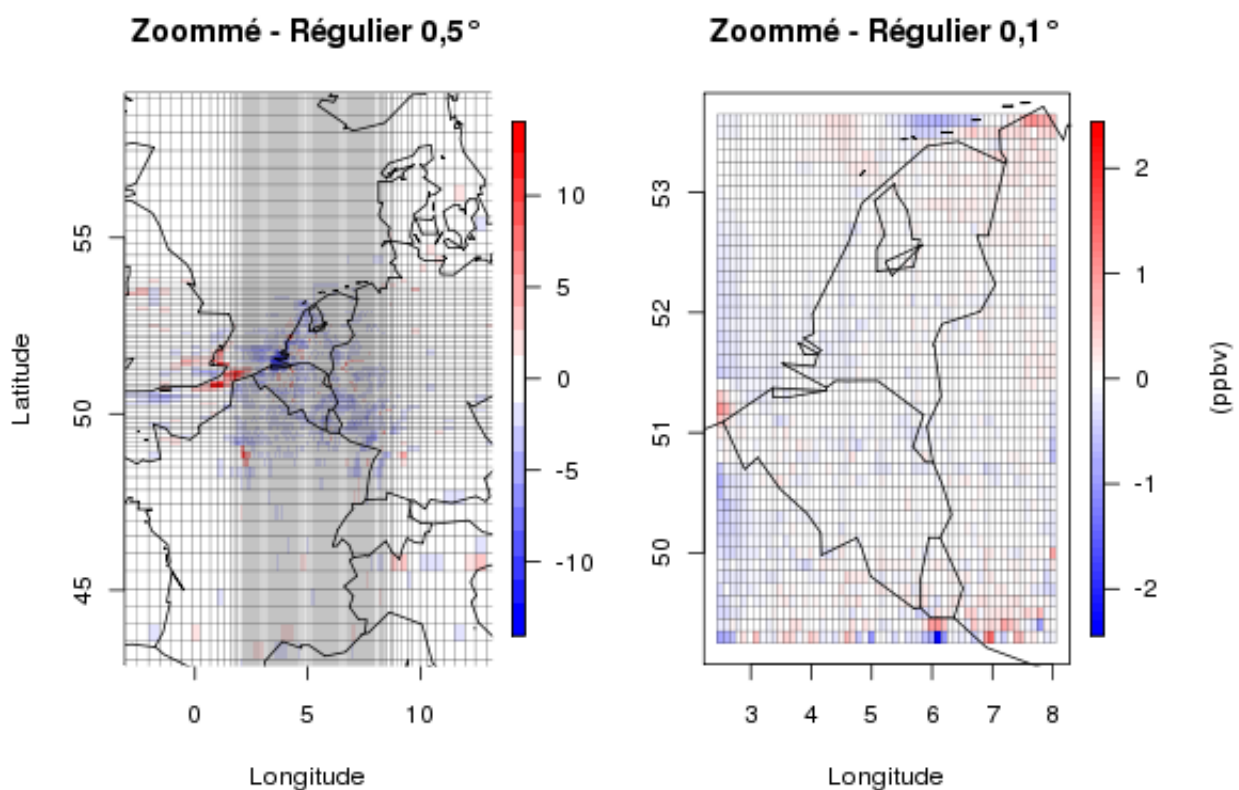


FIGURE II.22 – Moyenne des différences de concentrations (ppbv) de  $\text{NO}_2$  entre la grille zoomée et les grilles régulières, calculées du 31/07/2003 au 13/08/2003 : à gauche différences avec le domaine continental et à droite différences avec le petit domaine.

Afin de savoir si ces différences vont dans le bon sens, j'ai comparé les concentrations modélisées de  $\text{NO}_2$  avec les données mesurées. Comme précédemment, j'ai reporté dans le Tableau II.4 les moyennes et les médianes de la RMSE et du biais calculés chaque jour à chaque station pour la même période. Sur cette zone, les résultats du modèle montrent qu'avec la grille zoomée on estime mieux les concentrations de  $\text{NO}_2$  qu'avec la grille régulière,

avec un biais négatif de -0,73 ppbv contre un biais positif de 2,56 ppbv lorsque l'on utilise la grille régulière. Cette différence ne peut être expliquée que par la part - plus faible - de NO<sub>2</sub> transportée depuis l'extérieur, puisque les émissions et la dynamique sont identiques sur les deux domaines.

TABLE II.4 – Statistiques de la comparaison entre les concentrations de NO<sub>2</sub> mesurées et simulées sur la région du BeNeLux.

|                             |          | RMSE (ppbv) |          | Biais (ppbv) |          |
|-----------------------------|----------|-------------|----------|--------------|----------|
|                             |          | Zoomé       | Régulier | Zoomé        | Régulier |
| La région du BeNeLux (0,1°) | Moyenne  | 12,57       | 11,65    | -1,28        | 1,59     |
|                             | Médiane  | 10,99       | 10,55    | -0,73        | 2,56     |
|                             | $\sigma$ | 6,63        | 6,18     | 10,15        | 8,27     |

Un premier indicateur de cette part transportée de NO<sub>2</sub> peut être calculé par une comparaison avec les mesures en fonction du type de station (urbaine, périurbaine ou rurale) autour de la région du BeNeLux. Les stations sont classées en trois types distincts :

- Urbain : localisées au cœur de la ville
- Périurbain : localisées dans des secteurs résidentiels
- Rurale : en dehors des principales zones d'émission

Les stations de type Urbain et Périurbain sont principalement influencées par les émissions. Les stations de type Rural ne subissent pas l'impact de sources locales et sont donc essentiellement influencées par du transport (on Air et ETC/ACC, 2004). Les résultats de cette comparaison pour la zone du BeNeLux sont reportés dans le Tableau II.5. Pour les stations de type Urbain et Périurbain, la RMSE et le biais moyen sont plus petits en valeur absolue autour de la zone raffinée de la grille zoomée. On observe donc que la diminution progressive de la résolution permet d'augmenter significativement la finesse de description des émissions autour de la zone à haute résolution, et de mieux y représenter les gradients de concentration de NO<sub>2</sub>. La même masse étant émise, la différence observée sur les biais des stations urbaines du BeNeLux est compensée par une diminution de 11% et 13% respectivement du biais moyen et médian autour de la zone sur les stations rurales. La grille zoomée permet donc de mieux représenter les champs de concentration autour de la zone zoomée, en diminuant les concentrations. D'après ce résultat, on s'attend donc à avoir des flux d'imports de NO<sub>x</sub> moins importants sur la zone du BeNeLux.

TABLE II.5 – Statistiques de la comparaison entre les concentrations de NO<sub>2</sub> mesurées et simulées autour de la région du BeNeLux, par type de station.

|            |          | RMSE (ppbv) |          | BIAIS (ppbv) |          |
|------------|----------|-------------|----------|--------------|----------|
|            |          | Zoomé       | Régulier | Zoomé        | Régulier |
| Rural      | Moyenne  | 8,30        | 8,77     | 4,04         | 4,49     |
|            | Médiane  | 7,47        | 7,96     | 3,72         | 4,22     |
|            | $\sigma$ | 4,88        | 4,78     | 5,16         | 5,25     |
| Périurbain | Moyenne  | 9,41        | 9,35     | -0,25        | -0,62    |
|            | Médiane  | 8,39        | 8,42     | 0,18         | 0,02     |
|            | $\sigma$ | 5,30        | 5,07     | 6,04         | 5,94     |
| Urbain     | Moyenne  | 11,79       | 11,84    | -4,30        | -5,18    |
|            | Médiane  | 10,83       | 10,91    | -3,81        | -4,70    |
|            | $\sigma$ | 5,62        | 5,58     | 7,22         | 7,17     |

#### II.3.3.4.4 Calcul des flux de NO<sub>2</sub>

Grâce au calcul de flux implémenté dans le modèle et décrit dans la partie II.3.1, il est possible de calculer l'apport de cette meilleure représentation des concentrations de NO<sub>2</sub> sur les flux d'import et d'export de la zone à haute résolution. Si l'amélioration des concentrations de NO<sub>2</sub> provient de la méthodologie même du zoom, alors il est également possible, sauf compensation d'erreur, que les concentrations des autres polluants primaires soient également améliorées sur la zone. Le CO est une espèce peu réactive, ce qui en fait un bon traceur des émissions. J'ai donc calculé les flux moyens de NO<sub>x</sub> et de CO exportés par le BeNeLux pour la grille régulière et la grille zoomée ; ils sont reportés dans le Tableau II.6. Pour ces deux espèces, les flux d'import (valeurs positives) sont moins importants que les flux d'export (valeurs négatives), ce qui apparaît logique au vu de la forte densité d'émissions anthropiques sur la région du BeNeLux (Figure II.19). Une grande quantité de composés primaires et secondaires est également exportée. Jakobs et Memmesheimer (2010; 2011) ont calculé avec le modèle Eurad (Hass *et al.*, 1993; Jakobs *et al.*, 1995) les flux horizontaux d'import et d'export de cette zone, mais pour un domaine plus large, sur toute l'année 2003. Ils trouvent une tendance similaire. Pourtant, notre étude montre que les flux d'import et d'export calculés sur la grille régulière sont 2% supérieurs à ceux obtenus sur la grille zoomée. Cette différence est directement imputable à la plus fine répartition des émissions autour de la zone sur la grille zoomée puisque la même masse est émise et que cette espèce est peu réactive. Cette tendance doit donc être retrouvée sur les flux de NO<sub>x</sub>. Effectivement, les flux d'import et d'export sont respectivement 7% et 4% inférieurs sur la grille zoomée.

TABLE II.6 – Flux d’import-export calculés autour du BeNeLux ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et moyennés du 31/07/2003 au 13/08/2003.

|                  |               | $\text{NO}_x$ | $\text{CO}$ |
|------------------|---------------|---------------|-------------|
| Grille zoomée    | Flux entrants | 6,12          | 555,99      |
|                  | Flux sortants | 7,74          | 650,96      |
|                  | Flux net      | -1,62         | -94,97      |
| Grille régulière | Flux entrants | 6,56          | 569,46      |
|                  | Flux sortants | 8,05          | 664,80      |
|                  | Flux net      | -1,49         | -95,34      |
| zoomée/régulière | Flux entrants | 0,93          | 0,98        |
|                  | Flux sortants | 0,96          | 0,98        |
|                  | Flux net      | 1,09          | 1,00        |

La part importée de  $\text{NO}_x$  est donc moins importante sur le domaine zoomé ce qui peut justifier dans une certaine mesure la meilleure estimation des concentrations de  $\text{NO}_2$  simulées sur le BeNeLux par le maillage zoomé (Tableau II.4). Cette différence aux limites peut elle engendrer une différence dans la représentation de la production d’ozone et mener à une surestimation accrue des concentrations d’ozone sur la région zoomée ?

#### II.3.3.4.5 Production d’ozone

Nous avons vu dans la partie II.3.1.4 qu’il était possible de quantifier le terme de production d’ozone ( $PO_3$ ) du bilan de l’ozone incluant la variation de concentration d’ozone ( $\Delta O_3$ ), le terme de dépôt et le flux net. L’évolution horaire de chacun de ces paramètres est représentée sur la Figure II.23, les paramètres étant intégrés horizontalement sur toute la région du BeNeLux et verticalement sur toute la hauteur de la couche limite pour les deux configurations.

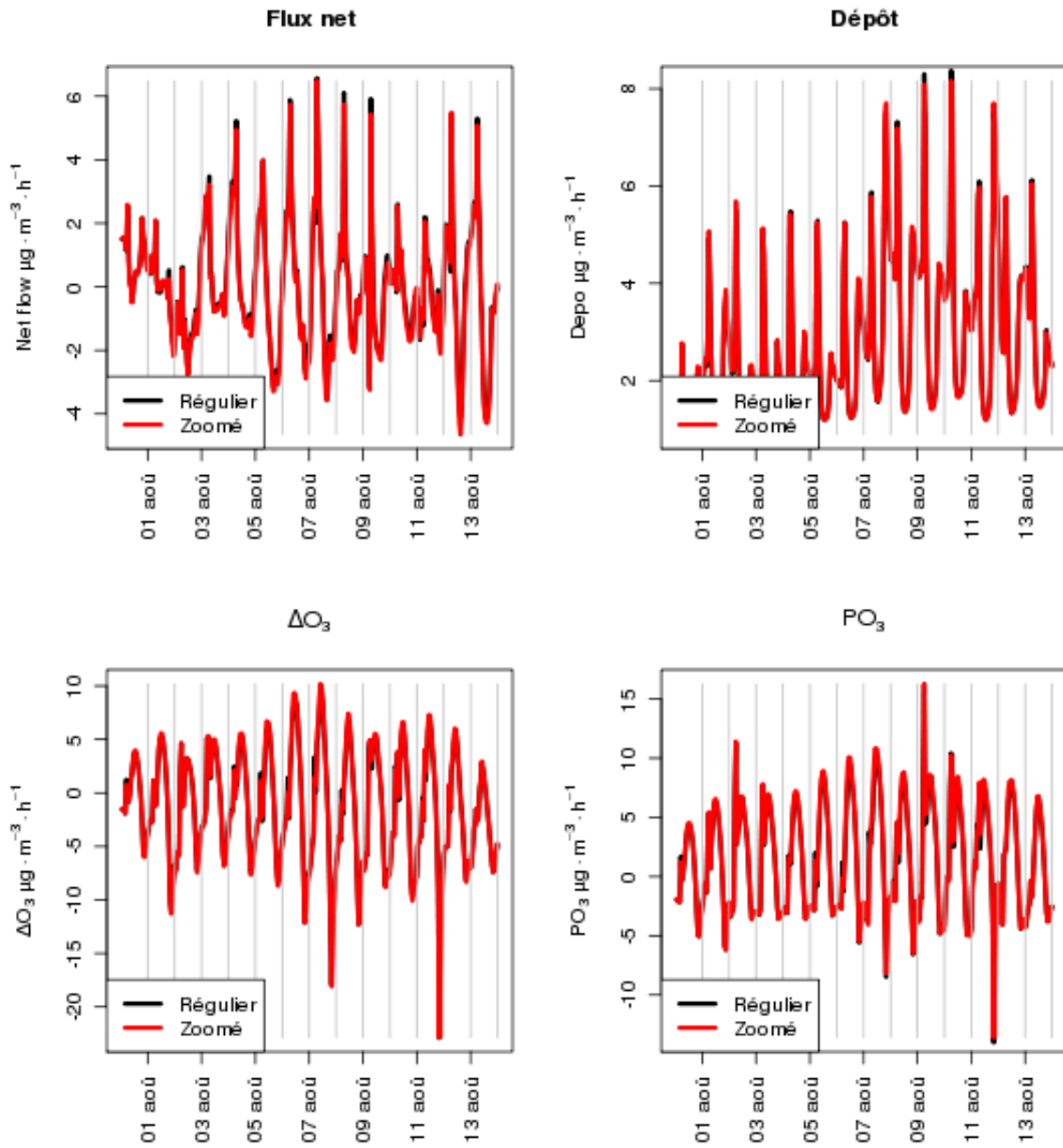


FIGURE II.23 – Évolution temporelle ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ) des paramètres permettant de dériver la production d'ozone ( $\text{PO}_3$ ) sur la région du BeNeLux, intégrés sous la couche limite : en haut à gauche l'évolution du flux net, en haut à droite l'évolution du dépôt, en bas à gauche la variation d' $\text{O}_3$  ( $\Delta\text{O}_3$ ) et en bas à droite la production d' $\text{O}_3$  ( $\text{PO}_3$ ) dérivée de ces paramètres.



TABLE II.7 – Moyennes et médianes, calculées du 31-07-2003 au 13-08-2003, des paramètres permettant de dériver la production d’ozone ( $\text{PO}_3$ ) en  $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  sur la région du BeNeLux. Les valeurs sont intégrées sous la hauteur de la couche limite ( $\Delta\text{O}_3$ , Dépôt, flux net et  $\text{PO}_3$ ).

|                  |          | $\Delta\text{O}_3$ | Dépôt | Flux Net | $\text{PO}_3$ |
|------------------|----------|--------------------|-------|----------|---------------|
| Grille zoomée    | Moyenne  | -1,33              | 2,76  | -0,09    | 1,52          |
|                  | Médiane  | -1,46              | 2,28  | -0,15    | 1,28          |
|                  | $\sigma$ | 5,35               | 1,56  | 1,87     | 4,68          |
| Grille régulière | Moyenne  | -1,34              | 2,75  | 0,02     | 1,39          |
|                  | Médiane  | -1,53              | 2,26  | -0,09    | 1,19          |
|                  | $\sigma$ | 5,18               | 1,56  | 1,85     | 4,54          |
| zoomée/régulière | Moyenne  | 0,99               | 1,00  | -3,95    | 1,10          |
|                  | Médiane  | 0,96               | 1,01  | 1,57     | 1,08          |

Ce graphique met clairement en évidence que la variation temporelle de chaque paramètre est représentée de la même façon par les deux configurations. Néanmoins, les valeurs moyennes et médianes au cours de cette période peuvent être différentes. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau II.7 (en  $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ) pour les deux domaines. Le tableau indique que les flux nets d’ozone varient entre les deux domaines ( $0,06 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  de différence sur la valeur médiane et  $0,11 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  sur les valeurs moyennes soit entre 20 et 40% de différence). Ces différences n’étant pas compensées par une différence significative des termes de dépôt, elles conduisent à augmenter la vitesse de production d’ozone de 10% et 8% respectivement pour la moyenne et la médiane. C’est cette augmentation de la vitesse de production qui conduit à avoir une surestimation plus importante des concentrations d’ozone sur la zone zoomée, les émissions et la météorologie étant identiques sur les deux domaines. La différence entre les deux configurations est donc principalement due aux changements induits (flux d’ozone et de  $\text{NO}_x$ ) autour de la zone du BeNeLux. Nous avons vu plus haut que la quantité de  $\text{NO}_x$  importée par la zone était moins importante dans le cas de la grille zoomée ce qui semble être compensé par une production d’ozone accrue dans la région du BeNeLux.

L’implémentation du maillage zoomé a été validée par comparaison à des données de mesures à une échelle continentale. Cette méthode permet d’obtenir de meilleurs résultats que sur un maillage régulier notamment autour de la zone, ce qui permet de mieux quantifier l’impact de la mégapole elle-même sur son environnement et donc de mieux définir le rayon d’impact d’une mégapole sur son environnement. Néanmoins sur la zone zoomée, une surestimation de

la production d'ozone est engendrée par cette meilleure représentation des concentrations extérieures. Si l'on considère bien les changements sur  $\text{NO}_x$  comme une amélioration du modèle, alors les « moins bons » résultats sur l'ozone résultent sans doute ici de la non-compensation d'une erreur préexistant dans le modèle.

La contrepartie de cette méthode est qu'elle ne permet pas de comparer l'impact de différentes mégapoles. Il faudrait pour cela multiplier le nombre de zooms réalisés sur la grille et donc augmenter le temps de calcul de façon trop importante. Cet outil constitue donc un gain réel pour définir l'impact d'une zone géographique unique par simulation.

# EXPORTS DES MÉGAPOLES

---

## III.1 Calcul du rayon d'impact d'une mégapole

L'introduction de la grille zoomée dans le modèle permet une représentation plus précise des conditions dans lesquelles les processus pilotant la formation des photos-oxydants ont lieu sur notre domaine mais surtout autour de la zone hautement résolue. L'introduction d'une météorologie plus fine sur la zone zoomée permet une meilleure description des quantités d'espèces primaires et secondaires exportées ou importées par la zone zoomée. De plus, la diminution de la diffusion numérique sur ce type de maillage permet en théorie de mieux définir l'intensité et la taille des panaches sur plusieurs centaines de kilomètres (II.3.3.2). On peut donc à l'aide de cette configuration mieux définir un « rayon d'impact » de la mégapole sur le reste du domaine, en termes d'export de polluants réactifs. Néanmoins cette version du modèle ne permet pas de définir à la fois le rayon de plusieurs mégapoles avec la même précision et donc de les comparer dans des conditions zoomées. J'ai donc fait le choix de procéder à la comparaison entre le rayon d'impact calculé avec la grille régulière et celui calculé avec la grille zoomée, ce qui devrait permettre de définir une marge d'erreur sur la représentation de ce rayon d'impact, que je calculerai ensuite avec une grille régulière pour toutes les mégapoles, dans les parties suivantes.

Le rayon d'impact d'une mégapole peut être défini comme la distance moyenne jusqu'à laquelle les polluants émis ou produits par celle-ci restent en concentrations jugées significatives selon des critères à définir dans le mélange de polluants présent. Sur cette base, il existe donc une distance d'impact moyenne dans chaque direction, pour chaque polluant avec sa propre réactivité. En outre, en prenant un polluant (même fictif) ayant une durée de vie suffisamment longue, je pourrai définir une limite haute pour la valeur du rayon d'impact, lorsqu'il est principalement déterminé par la dispersion et la dilution des polluants émis, dans l'atmosphère. La plupart des auteurs qui ont calculé l'impact des mégapoles l'ont fait soit en

supprimant les émissions des mégapoles (Mena-Carrasco *et al.*, 2009; Butler et Lawrence, 2009), soit en regardant la quantité de traceurs (Lawrence *et al.*, 2007) retrouvée en dehors de la mégapole. La première méthode de suppression des émissions pose un problème de chimie. Comme nous l'avons vu dans la partie I.1.1, la chimie de l'atmosphère n'est pas linéaire et la vitesse de production des photo-oxydants dépend entre autres du rapport COV/NO<sub>x</sub> à l'émission. Supprimer les émissions revient donc à modifier les régimes chimiques d'une zone géographique et par conséquent la capacité oxydante de l'atmosphère : le delta observé entre les concentrations avec et sans émissions ne peut pas être considéré comme résultant uniquement des émissions de la mégapole. La seconde méthode évite ce biais mais n'a pas été utilisée pour définir un rayon d'impact. En effet, la notion de rayon d'impact exige - comme je l'ai mentionné plus haut - qu'à l'intérieur de la zone définie, les polluants restent en concentration suffisante pour jouer un rôle potentiel dans la chimie atmosphérique. Afin de tenir compte de cette contrainte, et de définir un rayon d'impact pour la région du BeNeLux, j'ai donc intégré dans les simulations réalisées précédemment un traceur des émissions de CO, sous forme d'une espèce fictive que j'ai ajouté au schéma chimique, ayant les mêmes puits que le CO (oxydation par le radical OH) sans toutefois consommer ni produire d'autres molécules (restitution du radical OH). Cette espèce fictive a été émise sur la totalité de la région du BeNeLux définie précédemment (2,5°E, 8°E, 49,3°N, 53,6°N) en quantités identiques et avec le même profil spatial et temporel que le CO (Figure III.1). J'ai ensuite calculé la part de CO primaire dans les concentrations de CO total. Une telle description permet de définir un rayon maximum où les émissions primaires d'une zone géographique peuvent significativement impacter les régions environnantes (zone où le CO primaire représente plus que quelques pour cent du CO total).

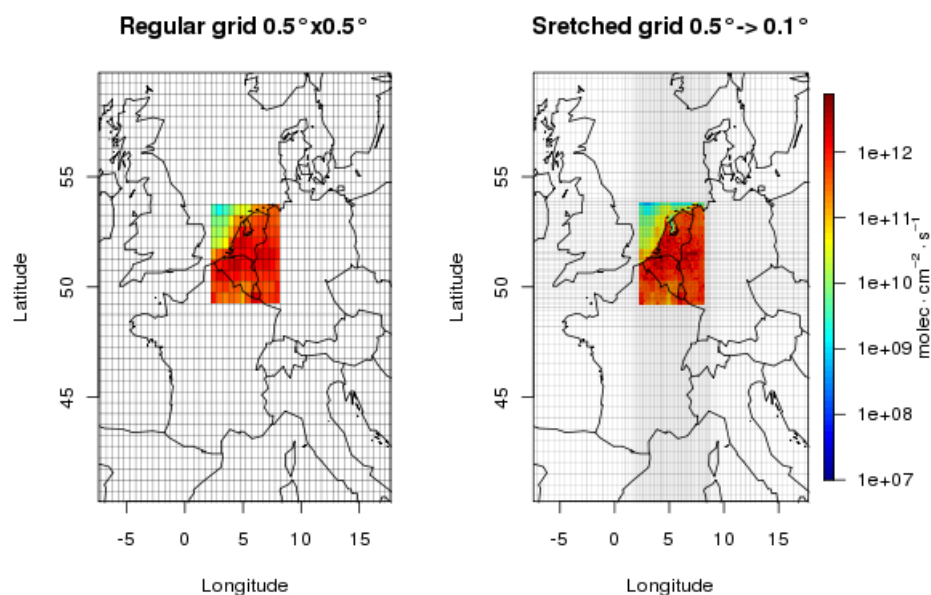


FIGURE III.1 – Flux horaires (à 7h) d’émissions anthropiques de CO ( $\text{molecules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) pour une journée type d’août 2003 : à gauche la grille continentale de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$  de résolution, en haut à droite le domaine zoomé de  $0,5^\circ$  à  $0,1^\circ$  de résolution.

La Figure III.2 présente (figures du haut) les concentrations moyennes du CO primaire issu du BeNeLux, et du CO total sur tout le domaine, pour toute la période d’étude et en ppbv, sur la grille zoomée. Comme on peut le voir, les concentrations de ce CO primaire sont très importantes sur la zone d’émission ( $>500$  ppbv) et décroissent logiquement avec l’éloignement à la région émettrice. La majorité des émissions s’exporte à l’est de la mégapole, et des concentrations comprises entre 10 et 50 ppbv sont retrouvées à plusieurs centaines de kilomètres de la zone d’émission. Pour définir le rayon d’impact de la mégapole, j’ai représenté en bas la part de CO primaire émis par le BeNeLux sur le domaine zoomé (à gauche) et sur le domaine régulier (à droite). Lorsque l’on compare ces cartes à celles du dessus, on voit que les valeurs comprises entre 10 et 50 ppbv ne représentent que 10% des concentrations moyennes de CO total. En effet, le modèle simule des concentrations moyennes de fond sur l’Europe de l’ordre de 500 ppbv avec des maxima très localisés ( $>800$  ppbv) parmi lesquels on reconnaît clairement les mégapoles comme Paris, la Vallée du Pô et la région du BeNeLux. Sur la grille zoomée, les concentrations de CO émis par la région du BeNeLux représentent près de 70% du CO total. Cette part décroît jusqu’à environ 10%-15% (à l’est) en périphérie des émissions les plus intenses, et représente tout de même un peu plus de 10% du CO

total sur une grande partie de la France et sur la Manche. **Dans la configuration avec la grille régulière, les mêmes ordres de grandeur sont retrouvés, mais les panaches sont plus larges.** Contrairement à ce qu'on obtient avec la grille zoomée, la Suisse, ainsi qu'une grande partie de l'Angleterre, sont exposées aux émissions de monoxyde de carbone provenant du BeNeLux qui représentent environ 10% des concentrations totales. Les surfaces impactées par les émissions primaires du BeNeLux sont deux fois plus importantes à l'ouest et au nord. La meilleure résolution de la grille zoomée ainsi que de ses données d'entrées (émissions et météorologie) couplée à la diminution de la diffusion numérique permet de mieux décrire les échanges de masses d'air dans et aux frontières de la zone émettrice et permet donc une représentation plus précise du rayon d'impact de la mégapole.

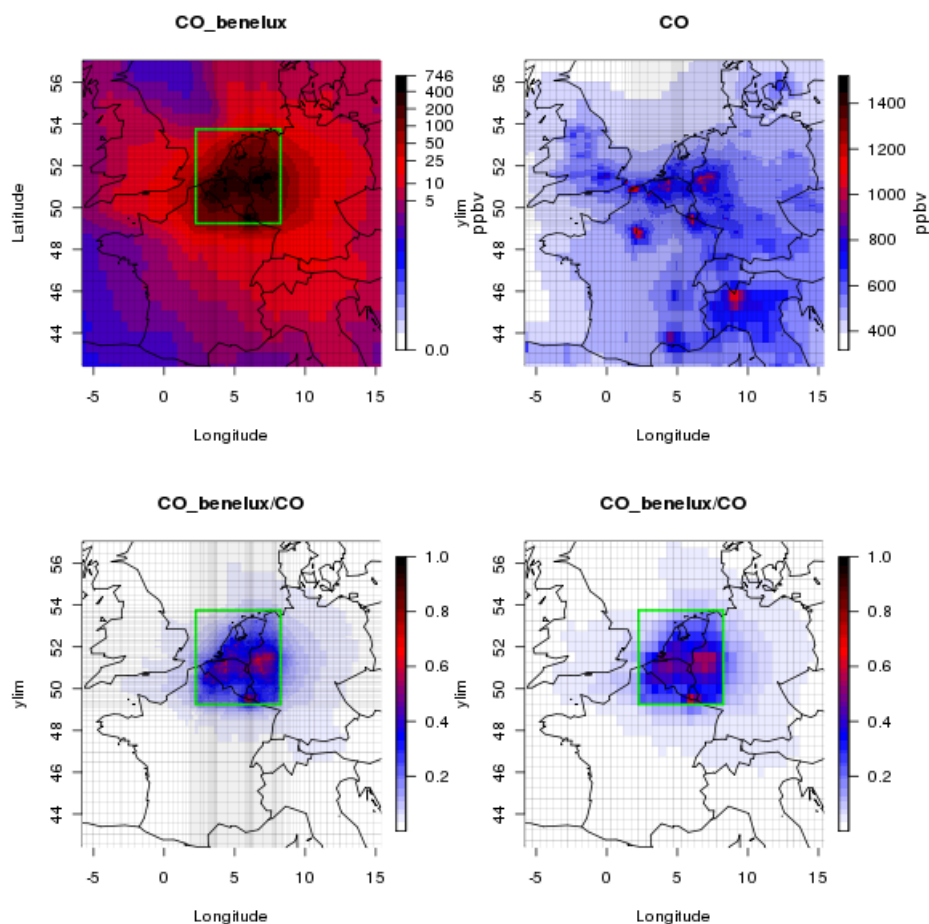


FIGURE III.2 – Figures du haut : concentrations moyennes de CO primaire émis par le BeNeLux (à gauche) et concentrations moyennes de CO total (à droite), en ppbv, sur toute la période d'étude. Figures du bas : part des concentrations moyennes de CO provenant du BeNeLux sur la grille zoomée (à gauche) et sur la grille régulière (à droite). La zone d'émission est encadrée en vert.

Afin de quantifier le rayon d'impact, j'ai représenté sur la Figure III.3 la surface totale impactée par la mégapole en fonction de la part de CO primaire provenant de celle-ci. Sur le maillage régulier ( $0,5^\circ$ ), la part de CO primaire ne dépasse jamais 60% alors qu'elle atteint entre 60 et 70% sur une surface de 391,31 km<sup>2</sup> sur le maillage zoomé. Cet effet est simplement dû à la différence de résolution entre les deux configurations, et à une dilution renforcée des émissions au sein du maillage régulier : il diminue la valeur de l'exposition et entraîne une augmentation de la surface impactée. Ceci se voit sur les surfaces où 40% à 60% du CO total provient du Benelux. Cet effet perdure avec l'éloignement. **Un maillage régulier a donc tendance à diminuer l'impact de très courte échelle et à augmenter la surface impactée. Au final, sur un maillage régulier, la surface touchée par les émissions de CO primaire provenant de la mégapole est surestimée de 6% par rapport à un maillage zoomé. Ce chiffre peut nous permettre de donner une marge d'erreur aux prochains calculs de rayon d'impact.**

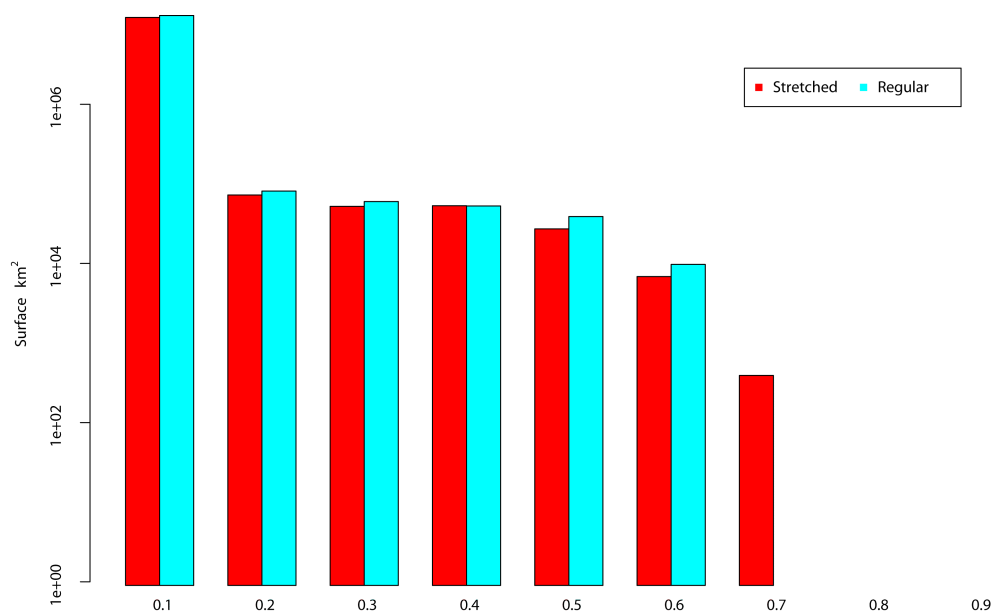


FIGURE III.3 – Distribution des surfaces impactées en fonction de la part de CO primaire provenant de la mégapole dans les deux configurations.

## III.2 Composition des panaches exportés

Nous venons de voir que les émissions d'une mégapole pouvaient avoir un impact significatif sur une grande distance. Mais il est tout aussi essentiel de déterminer de quoi est réellement composé le panache d'une mégapole. Cette partie a deux objectifs : i) caracté-

riser de manière quantitative la composition d'un panache de mégapole, et ii) réaliser une comparaison détaillée de la vision que nous en donne le modèle au travers de deux schémas chimiques différents. Cette comparaison me permettra de faire apparaître les incertitudes ainsi que les points critiques d'une modélisation chimique. Afin de procéder à l'analyse de cette composition de panaches, j'ai choisi de simuler la composition de l'atmosphère sur le nord-ouest de l'Europe à la plus fine échelle possible (celle des émissions  $0,125^\circ \times 0,625^\circ$  de résolution) et pour le mois de juin 2005, puisque nous avons vu en partie II.3.2.1 que cette période était une période propice à la formation de photo-oxydants et que cette partie de l'Europe comprenait trois mégapoles. La configuration du modèle utilisée est décrite dans le Tableau F.1 en Annexe F. Les simulations ont été réalisées en nesting avec les schémas chimiques SAPRC et MELCHIOR2. La première partie vise à évaluer les performances du modèle à cette résolution avec les deux schémas chimiques, ainsi qu'à sélectionner une journée où le modèle représente de façon satisfaisante les concentrations d'ozone mesurées. Dans la deuxième partie je propose une méthode pour définir la position du panache issu d'une mégapole. Les parties 3, 4 et 5 présentent l'étude de la composition de ce panache respectivement en termes de  $\text{HO}_x$ , d'azote et de réactivité des COV.

### III.2.1 Evaluation sur le cas d'étude

Comme dans la partie II.3.2.1, les résultats ont été comparés à des données de mesures horaires d' $\text{O}_3$  (469 stations) et de  $\text{NO}_2$  (404 stations) issues de la base *AirBase*. J'ai représenté en points noirs sur la Figure III.4 les moyennes horaires des concentrations d'ozone mesurées sur toutes les stations (urbaines, périurbaines et rurales) pour toute la période d'étude. Les courbes rouges et noires représentent la valeur horaire des concentrations modélisées, moyennée sur ces mêmes stations, respectivement pour SAPRC et MELCHIOR2. Comme pour la comparaison réalisée à l'échelle continentale dans la partie II.3.2.1, la variabilité temporelle des concentrations d'ozone est bien représentée par les deux schémas, avec des concentrations élevées autour des 23 et 24 juin 2005. Les schémas ont tous deux tendance à surestimer les concentrations d'ozone, en particulier la nuit, même si cette surestimation semble moins importante qu'à l'échelle continentale. J'ai représenté sur la Figure III.5 les moyennes journalières des coefficients de corrélation, de la RMSE et du Biais à ces



mêmes points de grille pour les deux schémas chimiques. Ainsi, la moyenne des corrélations est de  $0,74 \pm 0,13$  et  $0,75 \pm 0,14$  respectivement pour SAPRC et MELCHIOR2 (Tableau III.1). Comme précédemment, ces valeurs indiquent que les deux schémas représentent de manière satisfaisante la variabilité de l’ozone, et ils montrent également une diminution quasi systématique de la surestimation avec le schéma SAPRC. Les résultats des comparaisons entre les mesures et les concentrations simulées de  $\text{NO}_2$  représentés dans le Tableau III.2 ne montrent quant à eux pas de différences significatives comme c’était le cas à l’échelle continentale. Le 23 juin est la journée où les concentrations d’ozone sont les plus importantes. Cette journée est également celle où le modèle donne les meilleurs résultats, avec une corrélation moyenne supérieure à 0,8 et un biais très faible. J’ai donc choisi d’étudier la composition des panaches formés au cours de cette journée.

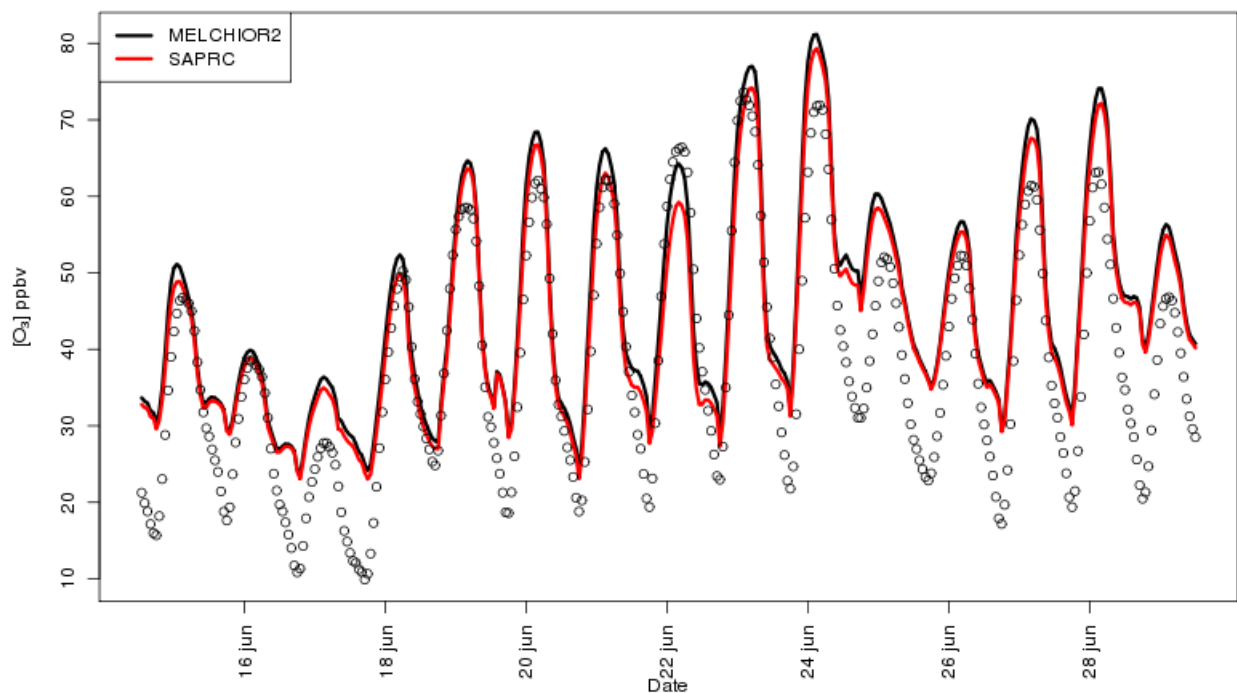


FIGURE III.4 – Moyennes horaires des concentrations d’ozone mesurées sur les stations *AirBase* appartenant au domaine (Urbaines, Périurbaines et Rurale) pour la période d’étude : les ronds représentent les données moyennes mesurées (469 stations), la courbe noire représente les concentrations simulées par le modèle CHIMERE avec le schéma MELCHIOR2 et la courbe rouge celles simulées avec le schéma SAPRC.

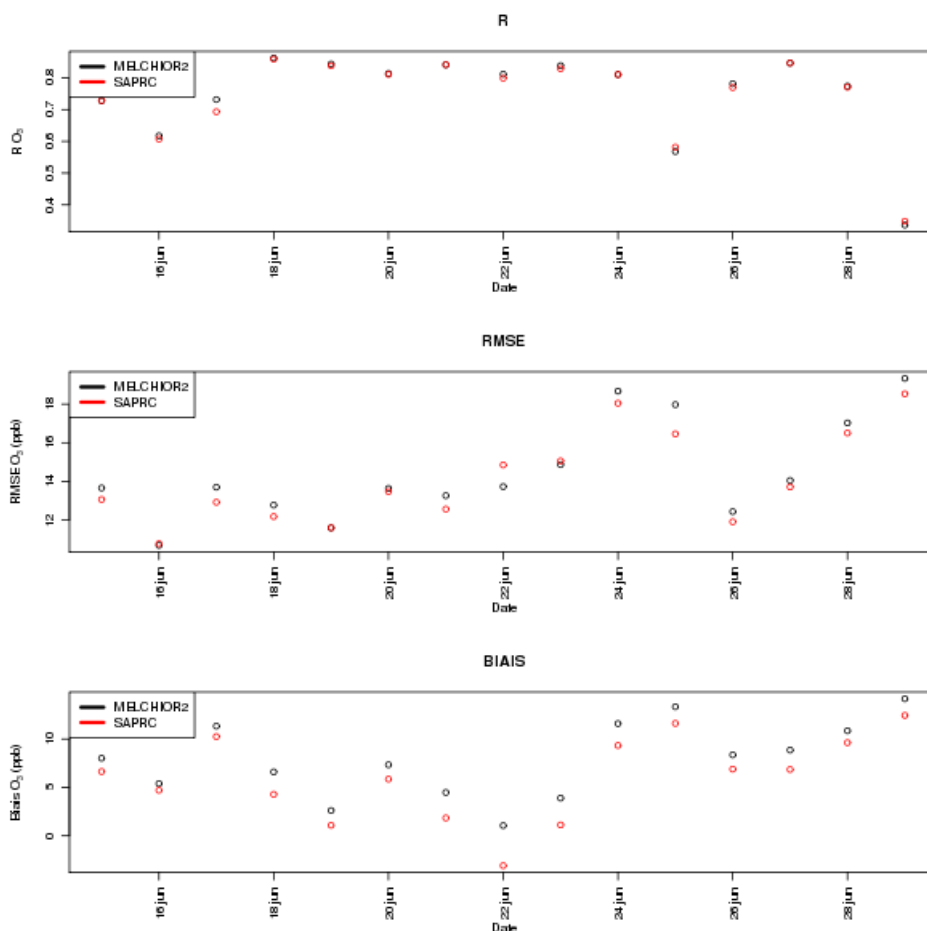


FIGURE III.5 – Moyennes journalières des coefficients de corrélation (en haut), de la RMSE (au milieu) et du biais (en bas) calculées sur les stations *AirBase* appartenant au domaine avec les deux schémas chimiques, MELCHIOR2 en noir et SAPRC en rouge.

TABLE III.1 – Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les simulations avec deux schémas chimiques, calculées sur toute la période et sur toutes les stations d’ozone de la base de données *AirBase* appartenant au domaine (469 stations).

|             | SAPRC            | MELCHIOR         |
|-------------|------------------|------------------|
| R           | $0,74 \pm 0,13$  | $0,75 \pm 0,14$  |
| RMSE (ppb)  | $14,11 \pm 2,30$ | $14,49 \pm 2,50$ |
| Biais (ppb) | $5,96 \pm 4,24$  | $7,86 \pm 3,78$  |

TABLE III.2 – Moyennes des coefficients de corrélation, de la RMSE et du biais pour les simulations avec les deux schémas chimiques, calculées sur toute la période et sur toutes les stations de  $\text{NO}_2$  de la base de données *AirBase* appartenant au domaine (404 stations).

|             | SAPRC            | MELCHIOR         |
|-------------|------------------|------------------|
| R           | $0,48 \pm 0,12$  | $0,48 \pm 0,12$  |
| RMSE (ppb)  | $6,45 \pm 1,67$  | $6,49 \pm 1,67$  |
| Biais (ppb) | $-1,15 \pm 1,36$ | $-1,09 \pm 1,38$ |

### III.2.2 Définition du panache

Pour travailler sur un panache urbain, il faut préalablement l'identifier, et définir sa position dans le maillage. Afin d'illustrer la méthode que j'ai mise en œuvre pour étudier le panache exporté une mégapole le 23 juin 2005 au nord de l'Europe, j'ai représenté à gauche de la Figure III.6 les concentrations d'ozone simulées à 15h afin d'être au maximum de concentration des espèces photochimiques produites. On observe que les concentrations d'ozone sont supérieures à 80 ppbv pour une grande partie du nord de la France et de la région du BeNeLux. Les panaches issus des émissions de la région du BeNeLux et de Londres sont très diffus et donc difficile à isoler. Le panache issu de l'agglomération parisienne impacte l'ouest de la France, il est bien moins diffus que les précédents et on peut donc espérer l'isoler. Afin de le délimiter, j'ai défini une large zone comprise entre ( $0^{\circ}\text{E}$ ,  $47,5^{\circ}\text{N}$ ) et ( $6^{\circ}\text{E}$  et  $50^{\circ}\text{N}$ ) et le comprenant - ici représentée en noir -, puis j'ai extrait le maximum d'ozone pour chaque bande de longitude de cette région (courbe noire). Comme on peut le voir, cette courbe délimite bien un panache issu de Paris, et qui s'en échappe en direction du nord-ouest. Afin de connaître la composition du panache, j'ai ensuite tracé les concentrations d'ozone à cette même heure en fonction de la longitude. Elles sont reportées à droite de la carte, la zone où le panache parisien est observé étant identifiée par un fond blanc. La lecture de la composition du panache sous le vent de Paris s'effectue de droite à gauche (car dans ce cas précis, le panache se développe d'est en ouest). La position du panache est la même pour les deux schémas, car elle est déterminée par une même dynamique atmosphérique, qui gouverne le déplacement des émissions de Paris dans le maillage. Comme on peut le voir, au sein du panache, les concentrations d'ozone atteignent un maximum de 107 ppbv et 99 ppbv respectivement pour MELCHIOR2 et SAPRC. Avec le schéma SAPRC, le modèle CHIMERE simule un panache moins étendu, qui - au-delà du maximum - présente une concentration de fond minimum de 82 ppbv d'ozone autour de  $0,3^{\circ}\text{E}$ , contre 88 ppbv avec MELCHIOR2. La coupe longitudinale des concentrations d'ozone dans le panache est similaire pour les deux schémas. Maintenant que le panache a été défini, il est possible de quantifier sa composition :

- i) en  $\text{HO}_x$  puisque Arteta *et al.* (2006) ont montré que l'incertitude liée aux schémas chimiques résidait principalement sur cette famille d'espèces, ii) en effectuant une comparaison des bilans d'azote puisque ce paramètre gère la production de fond d'ozone à moyenne dis-

tance des sources, et enfin iii) en menant une comparaison qualitative de la composition des panaches en termes de COV. Ces éléments sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants.

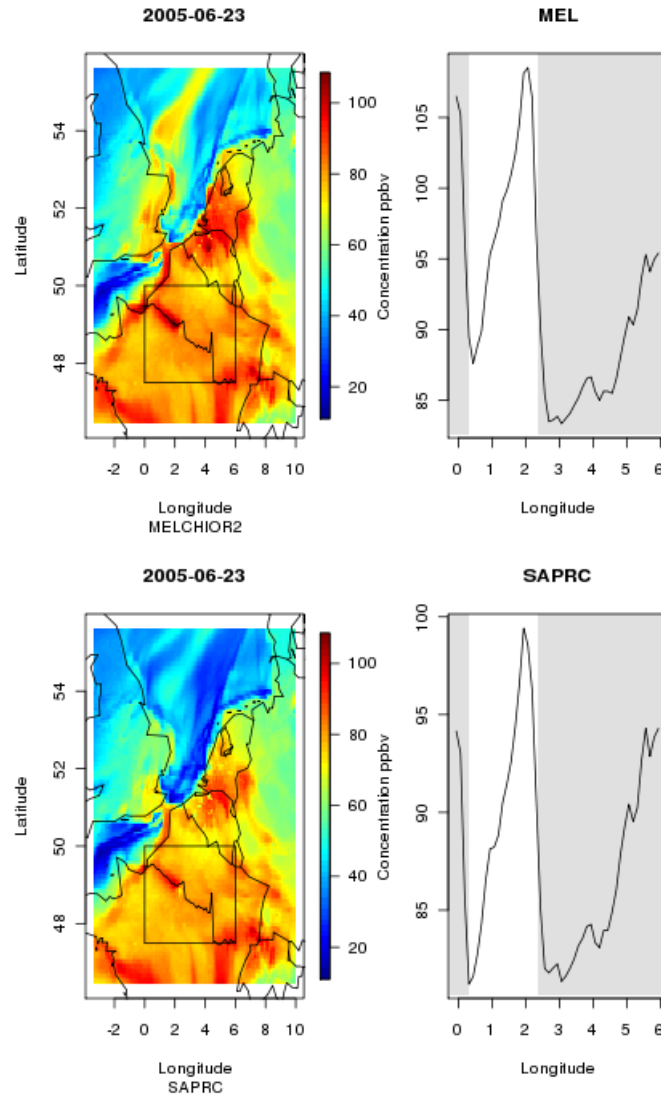


FIGURE III.6 – Concentrations d’ozone le 23 juin 2005 simulées à 15h par le modèle CHIMERE avec le schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinale des concentrations d’ozone au sein du panache issu de Paris. Le panache est observé dans la zone en blanc, le reste est grisé. Le vent pousse le panache de droite à gauche de la figure).

### III.2.3 Bilan des $\text{HO}_x$

Afin de déterminer la composition en  $\text{HO}_x$  ( $\text{OH} + \text{HO}_2$ ) du panache précédemment décrit, j’ai représenté sur la Figure III.7 la carte des concentrations de  $\text{HO}_x$  (à gauche) et la composition du panache (à droite) le 23 juin 2005 à 15h. Comme pour l’ozone, les profils

de concentration en fonction de la longitude dans le panache sont similaires dans les deux configurations. Les deux schémas présentent la même variabilité spatiale des concentrations en  $\text{HO}_x$ , avec des concentrations de  $\text{HO}_2$  qui représentent 99% des  $\text{HO}_x$ , ce qui s'explique par le rapport des temps de vie de ces deux composés dans l'atmosphère (1/100 d'après Seinfeld et Pandis (1998)). Enfin la description de la chimie des espèces inorganiques étant peu différente entre les deux schémas chimiques, il est normal d'avoir peu de différence sur les concentrations d' $\text{HO}_x$ . Si l'on regarde dans les détails, les concentrations totales sont toutefois moins importantes avec SAPRC qu'avec MELCHIOR2. La source principale d'OH dans l'atmosphère étant la photolyse de l'ozone (Seinfeld et Pandis, 1998), et les concentrations d'ozone étant surestimées par le modèle avec le schéma MELCHIOR2, on peut s'attendre à ce que CHIMERE-MELCHIOR2 produise des concentrations de OH plus importantes. En revanche, la source principale de  $\text{HO}_2$  dans la troposphère étant la photolyse de HCHO, et les concentrations de formaldéhyde simulées avec les deux schémas n'étant pas significativement différentes, il semblerait donc que la différence observée entre les concentrations de  $\text{HO}_x$  soit imputable à OH, via la représentation de l'ozone. C'est ce que l'on observe sur le pic de  $\text{HO}_x$  autour de 2°E qui est corrélé au pic d'ozone représenté sur la Figure III.6. Le deuxième pic, observé autour de 1°E, n'est pas corrélé aux concentrations d'ozone qui décroissent dans cette partie du panache. La source de  $\text{HO}_x$  est alors probablement attribuable à l'oxydation des COV. Arteta *et al.* (2006) ont réalisé une étude de modélisation sur le sud de la France, et attribuent une large partie (non quantifiée) de la production de  $\text{HO}_x$  à l'oxydation de l'isoprène qui forme du formaldéhyde (voir Tableaux A.2 et A.4 en Annexes A). Malgré une photochimie plus intense dans l'étude de Arteta *et al.* (2006), les concentrations de OH (quelques pptv) et de  $\text{HO}_2$  (une vingtaine de pptv) modélisées sont comparables à celles que nous simulons (décrites par la Figure III.7). Il est donc possible qu'elles soient générées par l'oxydation de composés organiques. Nous y reviendrons plus tard. Cette fois, les deux schémas produisent des quantités similaires de  $\text{HO}_x$ , soutenant l'hypothèse d'un pic majoritairement géré par la quantité de COV réactifs.

Pour les deux schémas, il existe donc une forte sensibilité de la production des  $\text{HO}_x$  qui dépend étroitement de la quantité d’ozone produite au sein du panache, cependant, le profil spatial et temporel sont en bon accord entre les deux schémas, et la production de  $\text{HO}_x$  en dehors du panache, semble étroitement liée à l’oxydation des COV.

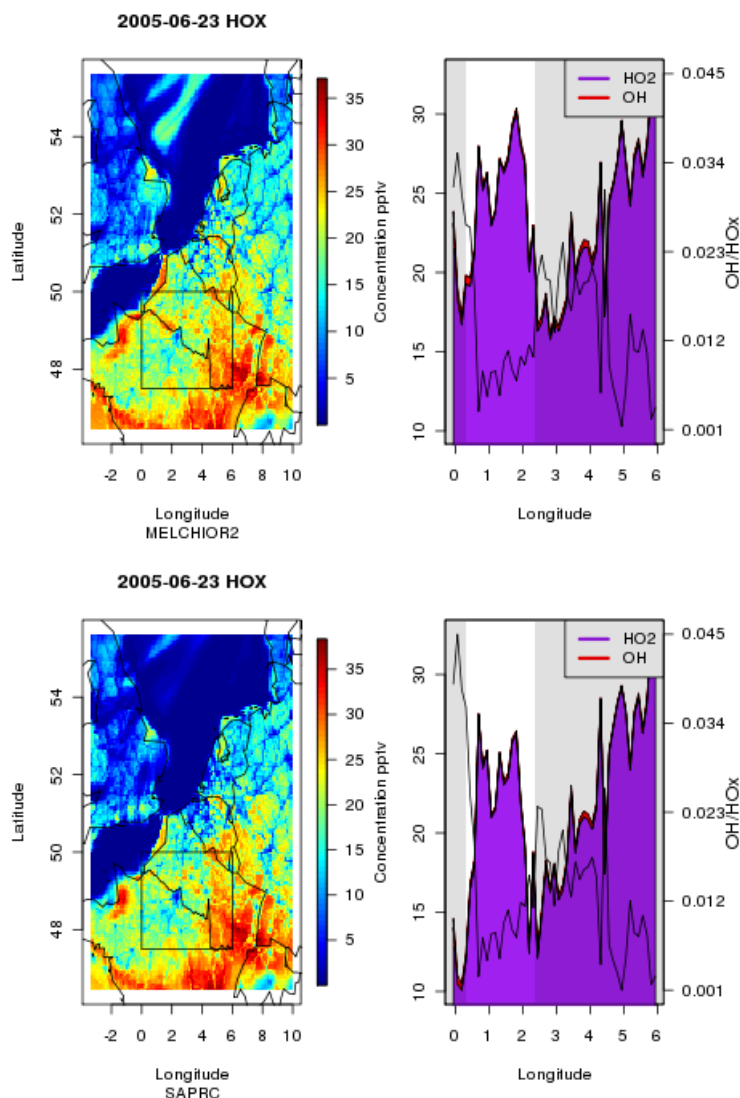


FIGURE III.7 – Concentrations des  $\text{HO}_x$  ( $\text{HO}_2 + \text{OH}$ ) le 23 juin 2005 à 15h, simulée par le modèle CHIMERE avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinale des concentrations au sein du panache définie précédemment.

### III.2.4 Bilan de l’azote

Afin de déterminer la composition en  $\text{NO}_x$  du panache parisien, j’ai représenté sur la Figure III.8 la carte des concentrations de  $\text{NO}_x$  (figure de gauche) et sa spéciation en NO

et  $\text{NO}_2$  le long de la coupe (figure de droite). Comme nous l'avons vu avec les comparaisons aux stations, **les concentrations de  $\text{NO}_2$  sont représentées de façon très comparable par les deux schémas chimiques**. Alors que les émissions de NO représentent 90% des émissions anthropiques de  $\text{NO}_x$  (II.1.4.1), les concentrations de NO dans le panache de la mégapole parisienne ne représentent que 10% des concentrations de  $\text{NO}_x$ . Comme pour les  $\text{HO}_x$ , ce rapport des concentrations est expliqué par le temps des  $\text{NO}_x$ . NO réagit rapidement avec l'ozone pour former du  $\text{NO}_2$ . C'est pourquoi après  $2^\circ\text{N}$ , les concentrations d'ozone diminuent et donc les concentrations de NO occupent une part plus importante des  $\text{NO}_x$ . Ceci est donc en accord avec la chimie des  $\text{NO}_x$  mais également cohérent avec les mesures réalisées pendant la campagne MEGAPOLI d'été. On observe une diminution brutale du rapport  $\text{NO}/\text{NO}_x$   $2^\circ\text{E}$  correspondant au maximum de  $\text{NO}_x$  et d'ozone, soit à la position du panache de pollution quittant Paris.

Sous le vent de la ville, une partie importante de l'azote est répartie dans des espèces secondaires. Afin de discuter cette distribution des  $\text{NO}_Z$  (toutes les espèces azotées sans les  $\text{NO}_x$ ) et ses impacts sur la réactivité de l'atmosphère, j'ai représenté sur la Figure III.9 la carte des concentrations de  $\text{NO}_Z$  (à gauche) et la composition du panache (à droite). Comme pour les autres espèces, la répartition spatiale des  $\text{NO}_Z$  est similaire entre les deux configurations. Les ordres de grandeur des concentrations totales modélisées sont comparables à celles mesurées dans le panache parisien au cours de la campagne d'été du programme MEGAPOLI. Si l'on regarde les espèces individuelles, on peut voir que **l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) représente la fraction majoritaire des  $\text{NO}_Z$  dans les deux domaines et que son évolution temporelle est représentée de façon équivalente entre les deux schémas**. Le  $\text{N}_2\text{O}_5$  et les radicaux  $\text{NO}_3$  représentent une fraction mineure de  $\text{NO}_Z$ , qui découle directement de leur photolyse rapide en journée : ils n'influencent pas les concentrations totales d'azote secondaire. **Les espèces organiques représentent en revanche 25% des  $\text{NO}_Z$  dans le panache quel que soit le schéma chimique utilisé**. La principale différence entre les deux schémas réside dans le fait que MELCHIOR2 forme majoritairement des PANs alors que SAPRC forme moins de PANs (principalement des PAN, du PAN2, et du MAPAN dans des proportions identiques) au profit d'une partie non négligeable ( $>10\%$ ) de nitrates organiques (espèce  $\text{RNO}_3$ ). Ces espèces sont très peu représentées dans MELCHIOR2 (espèce ISNI  $<5\%$ ). En raison du manque de données expérimentales sur ce point, il n'est pas possible

de savoir quel schéma chimique est pour ce jour précis le plus proche de la réalité de terrain, mais ce résultat pose question sur le mode effectif d'export de polluants gazeux réactifs par les mégapoles. Plusieurs études ont abordé ce problème mais elles ne semblent pas aboutir à un consensus général. Ainsi, alors que Mena-Carrasco *et al.* (2009) attribuent au PAN la majorité des exports d'azote modélisés à longue distance depuis Mexico City (mais sans toutefois proposer de quantification précise de la part de PAN dans  $\text{NO}_Z$ ) les quelques observations des nitrates organiques disponibles dans la littérature mettent en évidence le fait que les nitrates organiques peuvent représenter une part non négligeable des  $\text{NO}_y$  ( $=\text{NO}_x + \text{NO}_Z$ ) (Day *et al.*, 2003; Rosen *et al.*, 2004; Cleary *et al.*, 2005; Perring *et al.*, 2010; 2009). Les observations les plus récentes réalisées durant la campagne MILAGRO (Molina *et al.*, 2010) dans le panache de Mexico City ont montré (Perring *et al.* (2010)) que les nitrates organiques pouvaient contribuer à hauteur de 10 à 20% au bilan des  $\text{NO}_y$ . De même, Farmer *et al.* (2011) ont démontré que leur production pouvait inhiber celle d'ozone par piégeage des radicaux  $\text{RO}_2$ .

Ces résultats sont généralement difficilement reproduits par les modèles (Horowitz *et al.*, 2007) mais la formation de plus grande quantités de nitrates organiques dans le schéma SAPRC pourrait expliquer la diminution observée de la production d'ozone à l'échelle continentale et locale par rapport à MELCHIOR : les nitrates organiques sont plus stables que les PAN, et peuvent donc transporter les  $\text{NO}_x$  sur une plus grande distance : ainsi leur formation dans les panaches des mégapoles pourrait contribuer au transport longue distance des  $\text{NO}_x$  provenant des mégapoles sur une large échelle.



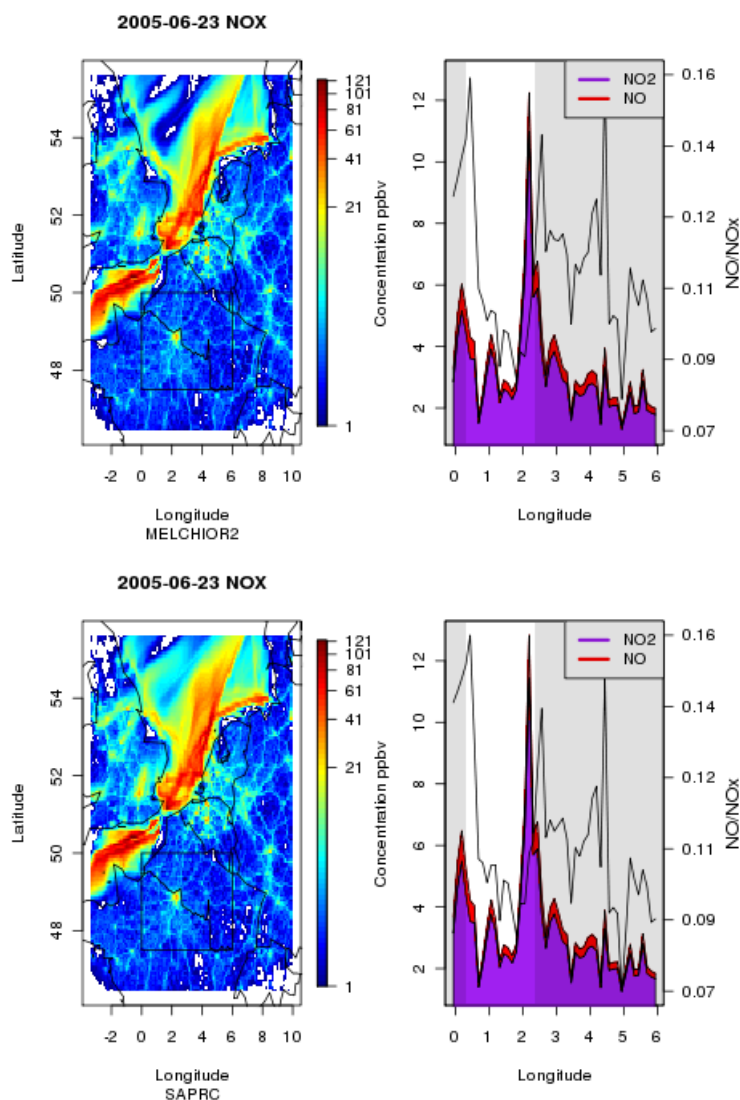


FIGURE III.8 – Concentrations des  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) le 23 juin 2005 simulées par le modèle CHIMERE à 15h, avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinale des concentrations au sein du panache défini précédemment.

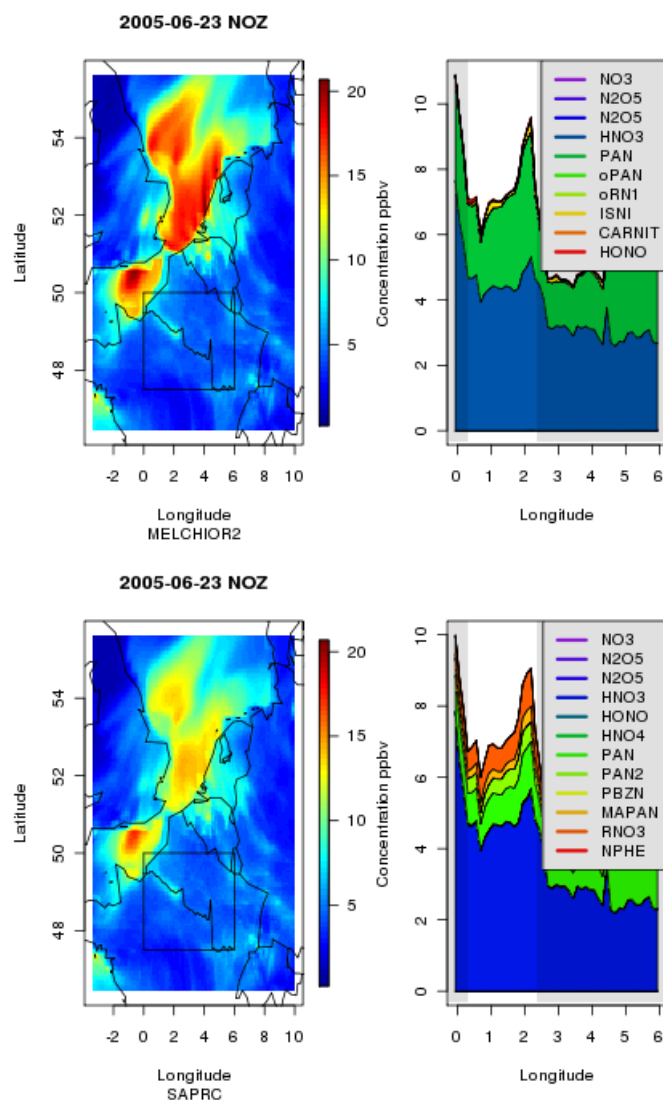


FIGURE III.9 – Concentrations des  $\text{NO}_Z$  (toutes les espèces azotées sans les  $\text{NO}_x$ ) le 23 juin 2005 simulées par le modèle CHIMERE à 15h avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas). À droite : coupe longitudinale des concentrations au sein du panache défini précédemment.

### III.2.5 Bilan des COV

Il est plus difficile de comparer quantitativement la répartition des COV anthropiques, en raison de leur regroupement en espèces modèles. Une étude (Ying et Li, 2011) s'y est attachée particulièrement, mais a pour cela utilisé un schéma chimique traitant la totalité des COV émis. Outre le fait que le schéma SARPC possède un plus grand nombre de COV que MELCHIOR, les réductions apportées aux deux schémas induisent une perte d'information sur le nombre de carbone des composés qui ne permet pas de comparer les familles de COV entre elles. Il est néanmoins possible de comparer la réactivité totale des COV vis-à-vis

du radical OH (somme des  $k_i \cdot COV_i$ ). J'ai donc représenté sur la Figure III.10 la réactivité cumulée de tous les COV des deux schémas. J'ai distingué 4 groupes de COV : i) les COV primaires d'origine biogénique (BIO), ii) les COV primaires d'origine anthropique (ANT), iii) les COV qui sont à la fois primaires (émis par les activités anthropiques) et susceptibles d'être produits par oxydation de composés primaires (ANTS) et iv) les COV non émis dans le schéma, donc uniquement secondaires (SEC). À l'échelle locale à régionale, on observe que la distribution spatiale de la réactivité est identique dans les deux schémas puisque cette répartition dépend encore fortement des émissions. Son intensité est également comparable dans les deux schémas. Dans le panache, la réactivité totale est maximale à la sortie de paris (19 et 16 s<sup>-1</sup> respectivement pour MELCHIOR2 et SAPRC) et n'est complètement identique entre les deux schémas qu'en amont du passage du panache principal, soit à partir 1,5°E. 60% de la réactivité du panache est contrôlée par les COV d'origine biogénique (99% d'isoprène). **La réactivité des COV à la fois primaires et secondaires contribue à hauteur de 20% à la réactivité totale, celle des composés secondaires étant peu variable (15%). Finalement, la réactivité des composés purement primaires d'origine anthropique est toujours minoritaire, dans le panache :** alors qu'elle représente respectivement 15% et 10% à 2°E (pointe d'ozone) dans MECHIOR et SAPRC, sa contribution est très faible (moins de 1%) dans le bruit de fond éloigné, à 0,5°E, là où le panache n'est pas encore passé. Le schéma SAPRC donne donc une moins grande réactivité des COV primaires à proximité de l'agglomération, mais décrit la part de la réactivité des composés à la fois primaires et secondaires comme étant 10% plus élevée qu'avec le schéma MELCHIOR. Ceci traduit une évolution du panache en moyenne plus rapide avec SAPRC, et donc une **activité du panache dont le vieillissement varie fortement selon le choix du mécanisme chimique.** C'est une autre différence significative entre les deux schémas.

Au final, l'influence des mégapoles sur le bilan des photo-oxydants, telle que le modèle la restitue, apparaît plus dépendante de l'export de l'azote dans des zones pauvres en NO<sub>x</sub> qu'à l'export des COV primaires qui finalement n'affecte qu'une faible partie de la réactivité totale du panache.

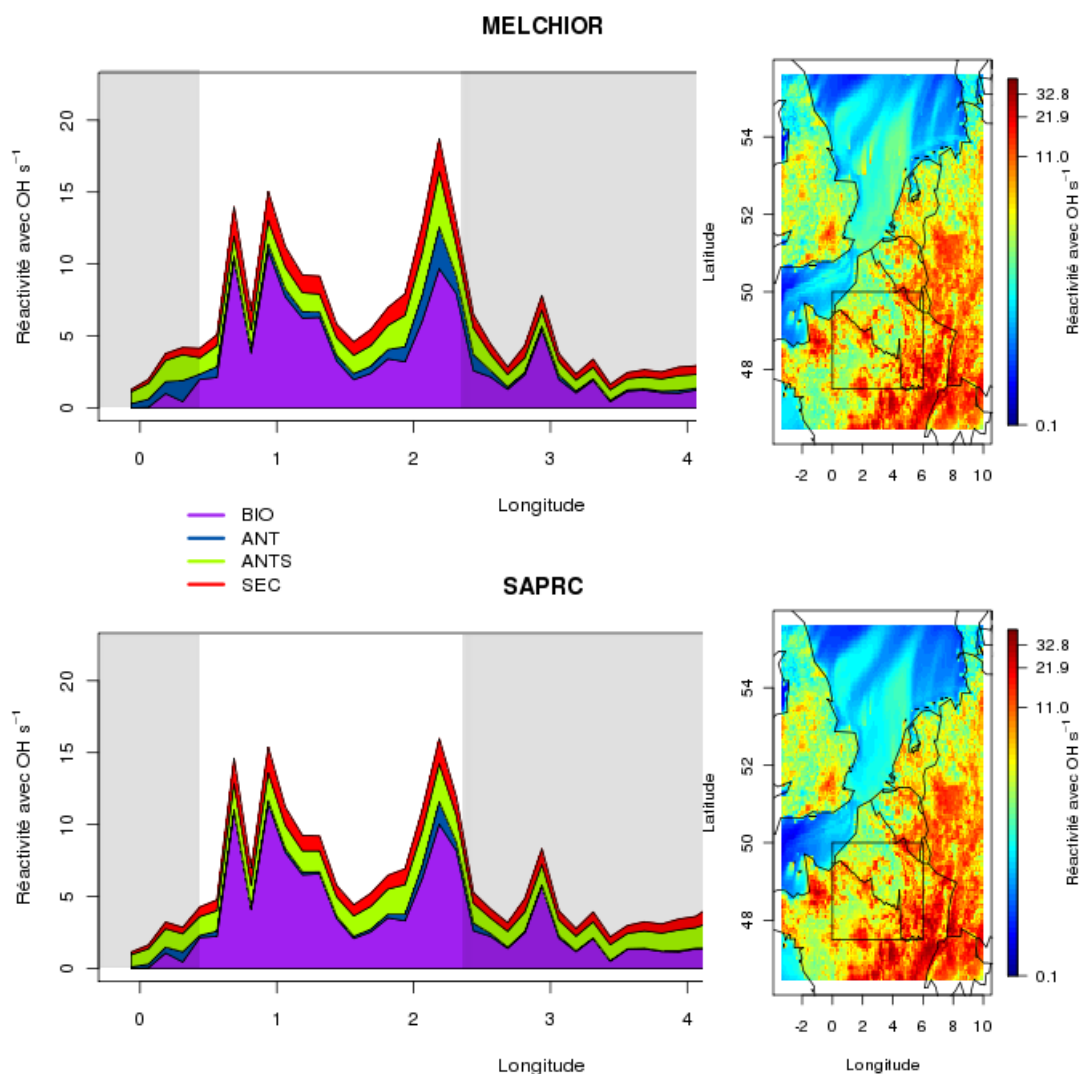


FIGURE III.10 – Répartition de la réactivité des COV (somme des  $k_i \text{COV}_i$ ) le 23 juin 2005 à 15h, simulée par le modèle CHIMERE avec les schémas chimiques MELCHIOR2 (en haut) et SAPRC (en bas) pour i) les COV primaires d'origine biogénique (BIO), ii) les COV primaires d'origine anthropique (ANT), iii) les COV qui sont à la fois primaires (émis par les activités anthropiques) mais qui peuvent également être produit par l'oxydation atmosphérique (ANTS) et iv) les COV secondaires (SEC). À gauche : coupe longitudinale de la réactivité totale, à droite : répartition spatiale de la réactivité totale.

### III.3 Etude décennale des exports des mégapoles

Nous avons vu dans la partie I.1.3 que les émissions anthropiques européennes avaient largement diminué depuis la mise en place de politiques communes de qualité de l'air. Mais dans quelle mesure cette diminution contribue-t-elle à améliorer effectivement la qualité de l'air ? Dans le cadre du projet CityZen, Colette *et al.* (2011) ont réalisé une étude regrou-

pant six modèles européens (Bolchem, Mircea *et al.* (2008); CHIMERE, Schmidt (1977); CTM2 Schmidt (1977); Emep (<http://www.emep.int>); Eurad, (Memmesheimer *et al.*, 2004) et MOZART (Horowitz *et al.*, 2003)). Les modèles ont tous utilisé l'inventaire de résolution 0,5° fourni par l'INERIS et décrit en partie II.1.4.1. Les auteurs de cette étude ont démontré la capacité des différents modèles à reproduire de façon satisfaisante les tendances observées entre 1998 et 2007 pour 3 des polluants atmosphériques cibles : NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et les PM<sub>10</sub>. Ils se sont attachés à comparer les tendances des concentrations modélisés sans pour autant donner de tendance sur les indicateurs d'exposition aux polluants, notamment à l'ozone, ni sur la réactivité atmosphérique. C'est pourquoi, dans un premier temps, **j'évaluerai les relations entre l'évolution des émissions en Europe** (et notamment au sein des mégapoles) - telle que l'inventaire EMEP la représente - et la formation d'ozone simulée sur ces dix dernières années par le modèle CHIMERE. Dans un deuxième temps, **je quantifierai l'impact - s'il existe - de la diminution des émissions sur la répartition des régimes chimiques de production d'ozone en Europe**. Enfin, à l'aide du calcul de flux décrit dans la partie II.1.4.1, je proposerai : i) de quantifier les variations interannuelles des flux de polluants émis ou formés par les mégapoles européennes, ii) de quantifier l'amplitude de leurs cycles saisonniers et iii) d'évaluer les voies de transport privilégiées des polluants issus de ces mégapoles. Afin de réaliser cette étude sur une période de temps significative et de m'affranchir de la validation des concentrations simulées par le modèle, j'ai repris les données calculées par CHIMERE dans l'étude de Colette *et al.* (2011). Le calcul de flux que j'ai développé dans CHIMERE avait en effet été implémenté dans la version du modèle utilisée pour réaliser ces simulations. Les flux ont été calculés dans toutes les mailles de la grille (Figure III.11) et pour 5 espèces : 3 espèces réelles (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> et CO) et 2 traceurs de CO primaire, émis respectivement par la Vallée du Pô et la région du BeNeLux (Figure III.11).

Deux délimitations de chacune de ces régions ont été proposées dans le cadre du projet CityZen ([https://wiki.met.no/cityzen/region\\_definitions](https://wiki.met.no/cityzen/region_definitions)). Elles visent à identifier la zone hautement émettrice proprement dite (région « Small »), ainsi que cette même zone associée à une large couronne d'où pourront s'exporter des panaches chimiquement plus âgés (région « Big »). Mes travaux s'inscrivant dans le cadre de CityZen, j'ai donc utilisé ces domaines pour mes calculs d'export de polluants. Les régions sont représentées sur la Figure III.11 et se définissent ainsi :

- BeNeLux Small : de 2,5°E à 8,0°E et 49,3°N à 54,6°N. Elle inclut la région de la Ruhr.
- BeNeLux Big : de 1,0°W à 8,0°E et de 48,0°N à 54,0°N. Elle inclut une partie de Paris et Londres ainsi que la région de la Ruhr.
- Po-Valley Small : de 7,5°E à 10,5°E et 44,0°N à 46,0°N. Elle inclut les villes de Milan, Turin et Gènes.
- Po-Valley Big : de 7,5°E à 13,5°E et 44,0°N à 46,0°N. Elle inclut les villes de Milan, Turin et Gènes ainsi qu'une partie de la mer Adriatique.

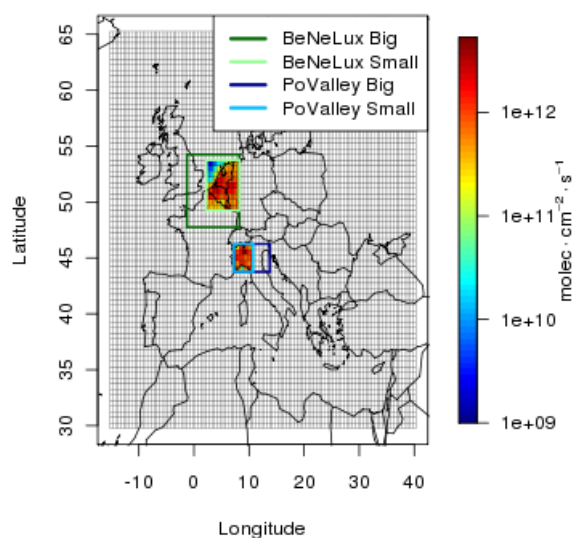


FIGURE III.11 – Définition des régions étudiées : BeNeLux Small et Big en vert, Po-Valley Small et Big en rouge, avec leurs émissions de CO primaire en molécules .cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

### III.3.1 Évolution de la qualité de l'air de 1998 à 2007

Il existe différents indicateurs numériques qui permettent de quantifier les effets de l'ozone sur la végétation et la santé humaine (UNECE, 2004). Les indices les plus couramment utilisés pour quantifier l'exposition à l'ozone sont les AOTX (Accumulated Ozone exposure over a Threshold of X Parts Per Billion, Fuhrer *et al.* (1997)). Comme leur nom l'indique, ce type d'indicateur permet de calculer le nombre d'heures d'exposition à des concentrations d'ozone au-delà d'un seuil noté  $X$ . Pendant longtemps les effets de l'ozone sur la santé et la végétation ont été associés à des expositions aux fortes concentrations, c'est pourquoi l'AOTX a été défini. À partir de plus longues séries temporelle, l'OMS a mis en évidence

que la mortalité journalière due à l'ozone augmentait entre 0,3% et 0,5% tous les  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  au-dessus des moyennes calculées sur 8h et dépassant  $70 \mu\text{g.m}^{-3}$  (OMS, 2006). Une nouvelle métrique a donc été développée, permettant de prendre en compte ce mode d'impact de l'ozone sur la santé : le SOMO35 (Sum Of Means Over 35 ppb, Amann *et al.* (2005)). Afin de quantifier l'évolution de la qualité de l'air en Europe simulée par notre modèle sur 10 années, j'ai calculé ces deux types d'indicateurs (AOTX et SOMO35) de 1998 à 2007 afin de dégager des tendances (si elles existent) sur une longue période, à la fois sur les pics de concentrations (avec les AOTX) et sur les concentrations moyennes (avec le SOMO35).

### III.3.1.1 Répartition spatiale des AOTX

Les AOTX regroupent trois indicateurs : AOT40, AOT60 et AOT90. L'AOT40 est l'indicateur de risque le plus couramment utilisé en Europe pour fixer les objectifs environnementaux et définir les niveaux critiques (Ashmore et Fuhrer, 2000). L'AOT40 est utilisé dans de nombreuses études (Mills *et al.*, 2011; Sicard *et al.*, 2010; Smidt *et al.*, 2010; Ellingsen *et al.*, 2008) pour quantifier l'impact de l'ozone sur la végétation. L'AOT60 est utilisé comme indicateur de dépassement du seuil de 60 ppb (seuil de protection de la santé) imposé par la directive 2008/50/EC (Amann et Lutz, 2000). L'AOT90 enfin est un indicateur du dépassement du seuil d'information de 90 ppb (seuil d'information des populations) imposé par la directive 2002/3/EC. L'UNECE recommande de calculer l'AOT40 pendant la durée où le rayonnement est supérieur à  $50\text{W.m}^{-2}$  (Fuhrer *et al.*, 1997). Pour cette étude, j'ai donc calculé cet indicateur entre 8h et 20h de Mai à Juillet (EMEP, 2007), les autres indicateurs (AOT60 et 90) ayant été calculés de juin à août et sur toutes les heures comme décrit dans EMEP (2007); Beekmann et Vautard (2010). Le calcul de chaque indicateur est défini par l'équation suivante :

$$AOTX = \sum_{\text{heures}} \max([O_3] - X; 0) \quad (\text{III.1})$$

La Figure III.12 représente la moyenne des AOT annuels 40, 60 et 90 calculée de 1998 à 2007. La répartition et les valeurs obtenues sont compatibles avec celles calculées en Europe par les différents rapports EMEP à partir de données de mesures, ainsi qu'avec celles de l'étude de modélisation de Beekmann et Vautard (2010). **Pour les trois AOTX, on peut observer un fort gradient Nord-Sud.** Ainsi, au Sud de l'Europe, dans le bassin méditerranéen, la

forte intensité du rayonnement solaire participe à la mise en place d'une photochimie oxydante plus efficace, et l'ozone ne se déposant que très peu sur l'eau, il s'établit des conditions plus favorables à sa persistance à des niveaux supérieurs à 40 ppb. De plus, Dalsoren *et al.* (2009) ont montré que les émissions dues au trafic maritime pouvaient contribuer pour une large part à la formation de l'ozone sur les océans (jusqu'à 40% localement) mais aussi entre 5 et 15% sur l'Europe de l'Ouest. C'est pourquoi, pour les AOT40 et 60, les valeurs maximales se trouvent dans cette région.

Ainsi l'AOT40 atteint 15 000 ppb.h dans une grande partie de l'Europe et plus de 30 000 ppb.h dans le bassin méditerranéen. **Les zones côtières et plus spécifiquement l'Italie et l'Est de l'Espagne sont particulièrement touchées par ces valeurs élevées de l'AOT40**, qui sont en accord avec les AOT calculés par les différents rapports EMEP, et que l'on associe à des recirculations en cercle fermé des masses d'air entre la mer et le continent. Les dépassements du seuil de 60 ppb sont beaucoup moins intenses en valeur intégrée que les dépassements de 40 ppb et concernent une plus petite partie de l'Europe. **Les maxima (autour de 12 000 ppb.h) de l'AOT60 également sont obtenus sur la Vallée du Pô et autour des côtes italiennes.** Contrairement à l'AOT40, en Méditerranée, la valeur de 60 ppb est rarement dépassée. Au centre de la Méditerranée, il y a peu d'émissions de précurseurs d'ozone anthropiques et biogéniques en comparaison des surfaces continentales : les concentrations d'ozone n'excèdent donc que rarement les 60 ppb. Néanmoins peu de données permettent d'évaluer ce résultat issu du modèle. Le reste de l'Europe continentale est exposé à des valeurs d'AOT60 comprises entre 4 000 et 6 000 ppb.h, et où **l'empreinte des grandes villes européennes (Paris, le Benelux, la région de la Ruhr, Moscou, et Madrid) est cependant visible.** Le seuil de 90 ppb est dépassé sur de petites zones autour des grandes mégapoles (Paris, le Benelux, Moscou, et la Vallée du Pô) ainsi qu'à l'est de l'Adriatique et à l'ouest du Portugal. La Figure III.13 présente un zoom sur les zones d'Europe où l'AOT90 est supérieur à une centaine de ppb.h. Comme pour l'AOT40 et 60, le gradient Nord-Sud est encore visible avec les AOT90 compris entre 100 et 300 ppb.h au nord de l'Europe (Benelux, Paris, Moscou) et dépassant 800 ppb.h au Portugal et en Italie. Ces figures illustrent en outre l'implication des grandes villes dans la formation de l'ozone. Alors que la valeur de 40 ppb est dépassée sur la quasi-totalité de l'Europe, **les valeurs plus importantes des AOT 60 et 90 sont en effet calculées dans des zones proches des**



**grandes agglomérations dont les mégapoles comme la région du BeNeLux et la Vallée du Pô.** Les émissions intenses des grandes villes favorisent la production d’ozone autour de celles-ci et les concentrations d’ozone y dépassent donc le seuil de 90 ppb de façon récurrente. Au nord-ouest de l’Europe les valeurs de l’AOT90 sont modérées ( $\sim 200$  ppb.h) mais elles forment un halo assez large de hautes valeurs autour de la région du BeNeLux (de  $0^\circ\text{E}$  à  $20^\circ\text{E}$  et de  $48^\circ\text{N}$  à  $53^\circ\text{N}$ ). Cette observation laisse penser que la proximité de trois grandes mégapoles européennes (Paris, Londres et la région du BeNeLux) favorise le mélange des panaches et donc la production et le transport d’ozone sur une plus large échelle. Autour de Moscou, l’AOT90 calculé par le modèle est de l’ordre de 400 ppb.h avec un impact géographique moins étendu que pour les autres mégapoles de l’ordre de 200 km autour de la ville.

Contrairement au nord-ouest de l’Europe, il n’existe pas d’autre grande ville autour de Moscou ce qui limite l’étendue géographique de l’AOT90. C’est un élément de réponse intéressant qui est donc fourni ici par le modèle dans notre réflexion sur l’impact de l’étendue de l’urbanisation sur un continent. Les valeurs calculées sur le Portugal ( $>300$  ppb.h), s’étendent sur une bande de longitude ( $10^\circ\text{W}$  et  $7^\circ\text{W}$ ) correspondant au pays lui-même. Ces dépassements peuvent être dus soit aux émissions du Portugal lui-même, soit au passage proche du rail maritime. Malgré des émissions moins fortes qu’au Portugal, des valeurs comparables sont retrouvées dans un rayon de 200 km au sud de la Vallée du Pô, et des valeurs aussi élevées que celles calculées dans le nord de l’Europe sont également retrouvées à proximité des côtes italiennes. Deux éléments directs ou indirects peuvent expliquer ce comportement : i) le transport sur la mer d’ozone formé sur le continent et/ou ii) l’export continental de polluants primaires qui permet une production locale d’ozone. Ces deux éléments illustrent l’efficacité des émissions des mégapoles pour l’oxydation de la basse troposphère en milieu favorable.

Au final, aucune tendance linéaire statistiquement significative (test de la valeur  $p$ ) à la hausse ou à la baisse des valeurs de ces différents indicateurs n’a pu être mise en évidence. À cette échelle, ces indicateurs ne permettent donc pas de mettre en évidence une modification du niveau de fond atmosphérique moyen sur ces dix années, malgré une diminution des émissions primaires.

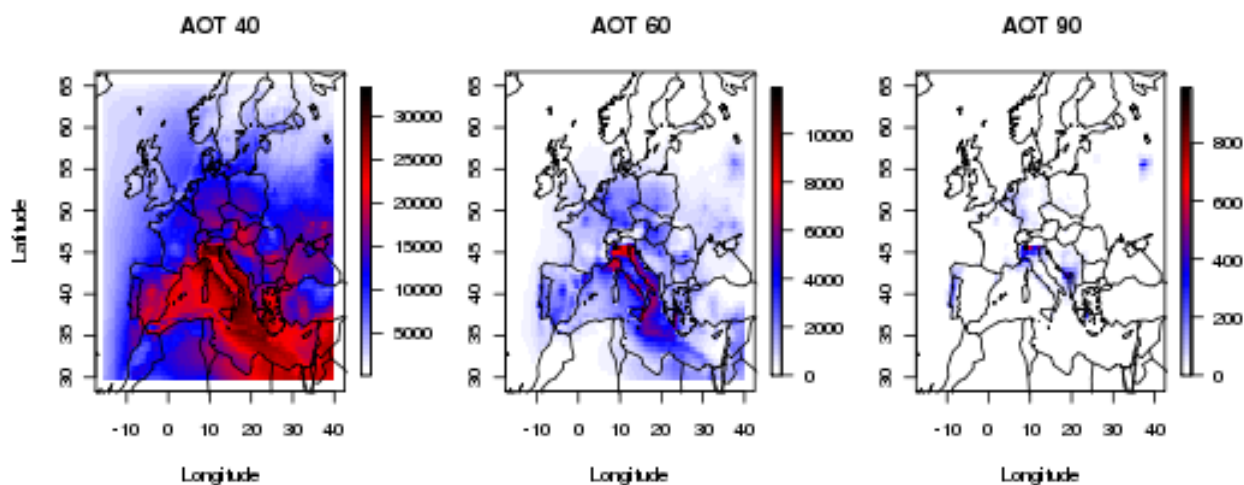


FIGURE III.12 – Moyennes sur la période 1998-2007 des AOT 40 (à gauche), 60 (au milieu) et 90 (à droite) en ppb.h, simulées par CHIMERE.

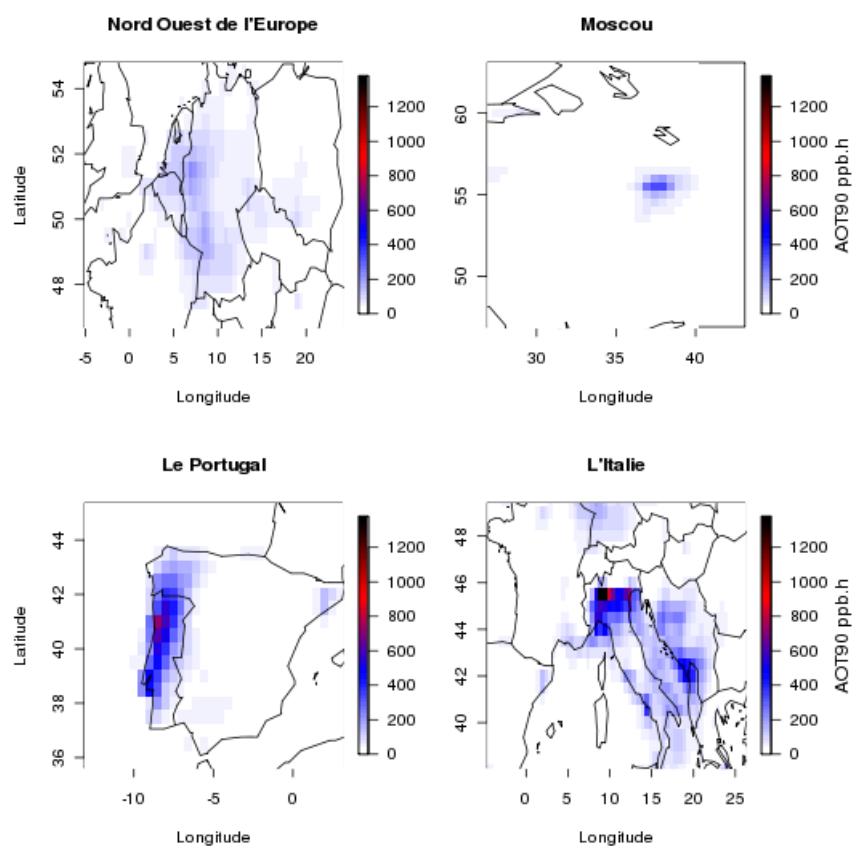


FIGURE III.13 – Moyenne sur la période 1998-2007 de l'AOT90, en ppb.h, simulée par CHIMERE. Zoom sur les mégapoles européennes.

### III.3.1.2 Répartition spatiale du SOMO35

Suite aux recommandations de l’OMS, Amann *et al.* (2005) ont développé une nouvelle métrique : le SOMO35. Cet indicateur exprime la somme des moyennes journalières maximales calculées sur 8 heures et supérieures à 35 ppb. Il est calculé par l’équation suivante :

$$SOMO35 = \sum_{jours} \max(\max(moy_{8h}[O_3] - 35); 0) \quad (III.2)$$

J’ai calculé cet indicateur pour chaque année d’avril à août et j’ai représenté sur la Figure III.14 la moyenne des SOMO35 annuels calculés de 1998 à 2007. La répartition de cet indicateur est également typique de ce qui est calculé en Europe (voir les différents rapports EMEP et comparable à l’étude de Beekmann et Vautard (2010)). Comme pour les AOT 60 et 40, on observe un gradient nord/sud. Toutefois contrairement à l’AOT40, en plus de la Méditerranée, des valeurs fortes (ici supérieures à 3 000 ppb.jour) sont calculées sur les mégapoles comme Paris ou la région du BeNeLux. Ce phénomène trahit une fréquence plus élevée des concentrations d’ozone élevées (mise en évidence avec l’AOT90) qui tire les moyennes sur 8h vers de fortes valeurs, au-delà de 35 ppb. Les valeurs sont encore une fois plus faibles au Nord ( $\sim 1\,500$  ppb.jour) qu’au Sud de l’Europe ( $\sim 3\,500$  ppb.jour en Espagne et au Portugal et plus de 4 000 ppb.jour dans la Vallée du Pô). Les valeurs simulées du SOMO35 présentent une plus grande homogénéité spatiale que les valeurs des AOTX : ainsi, tout le continent est touché par des valeurs intégrées d’au moins 2 000 ppb.jour avec des maxima à proximité des villes (plus de 3 000 ppb.jour). Ce résultat indique que les dépassements de seuil observés dans l’AOT40 sont sur un large territoire corrélés à des concentrations de fond journalières élevées en ozone, caractérisé par l’indice SOMO35. Si de fortes concentrations d’ozone sont calculées à proximité des structures urbaines grâce aux AOT 60 et 90, **les concentrations moyennes de fond sur le reste du continent sont donc également modérément élevées mais de façon continue sur une même journée dans une bien plus grande partie de l’Europe que celle touchée par l’AOT60, ce qui représente nécessairement une contribution importante à l’exposition humaine à l’ozone et à la dégradation des cultures.** C’est l’élément d’information supplémentaire apporté par l’indice SOMO35.

Finalement, comme pour les AOTX, aucune tendance linéaire statistiquement significative à la hausse ou à la baisse des valeurs de cet indicateur n'a pu être mise en évidence. À cette échelle, cet indicateur ne nous permet pas non plus de mettre en évidence une modification des concentrations de fond atmosphériques malgré une diminution des émissions primaires.

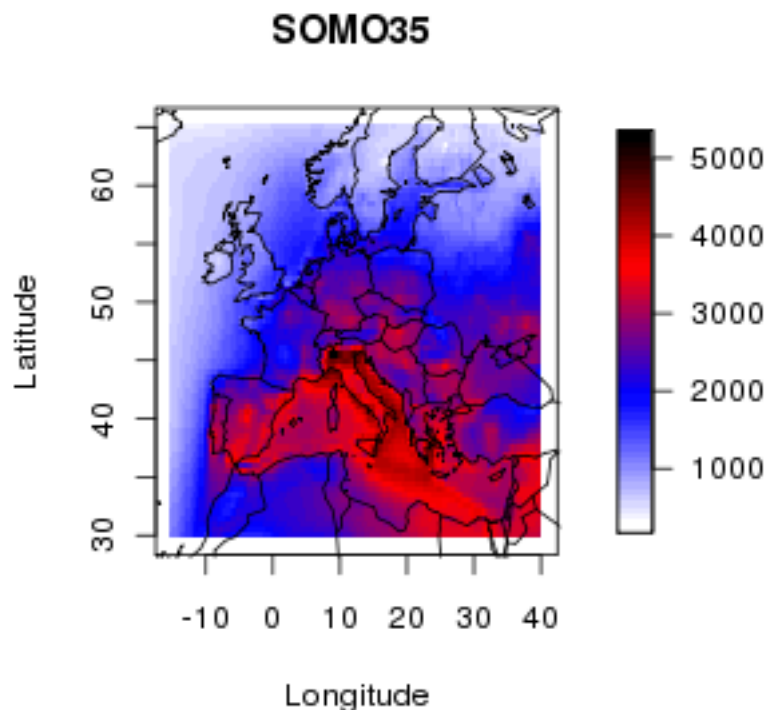


FIGURE III.14 – Moyenne sur la période 1998-2007 des SOMO35, en ppb.jour, simulée par CHIMERE.

### III.3.2 L'évolution des régimes chimiques en Europe

#### III.3.2.1 Choix d'une méthodologie

Nous avons vu dans la partie I.1.3 qu'entre 1998 et 2007, les émissions anthropiques avaient largement diminué en Europe (van Aardenne *et al.*, 2001; Vestreng *et al.*, 2007; Kononov *et al.*, 2010). Les inventaires fournis par EMEP ont pris en compte cette diminution (voir partie I.1.3). Ces émissions ont fait l'objet de nombreuses validations (Jonson *et al.*, 2006; Kononov *et al.*, 2008; Vestreng *et al.*, 2007) et il a été montré qu'après 1990, l'incertitude sur les émissions de  $\text{NO}_x$  et d'oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ) dans les inventaires EMEP

était inférieure à 25% (Vestreng *et al.*, 2007; 2009). De plus, d'après les travaux de Konovalov *et al.* (2010), il existe un bon accord entre les tendances estimées par les mesures satellitaires et celles prévues par l'inventaire EMEP notamment sur la ville de Londres et l'agglomération de la Rhur. Si les effets de la diminution des émissions ne sont pas visibles sur les dépassements de seuils, cette diminution a-t-elle eu un impact sur la distribution spatiale des régimes chimiques en Europe ?

Pour accéder à ce paramètre, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. La plus robuste consiste à réaliser deux simulations en modifiant dans l'une les émissions de  $\text{NO}_x$  puis dans l'autre celles de COV. Cette modification peut atteindre 25% (Liang *et al.*, 2006) à 50% (Martin *et al.*, 2004) selon les auteurs. On peut par la suite calculer le  $\Delta\text{O}_3$  comme suit, où  $\alpha$  représente le facteur multiplicatif sur les émissions :

$$\Delta\text{O}_3 = \text{O}_3(\alpha \times E_{\text{NO}_x}) - \text{O}_3(\alpha \times E_{\text{COV}}) \quad (\text{III.3})$$

Pour une augmentation des émissions, le régime est dit sensible aux COV si  $\Delta\text{O}_3$  est négatif, et sensible aux  $\text{NO}_x$  si  $\Delta\text{O}_3$  est positif. L'inconvénient de cette méthode réside dans le nombre de simulations à réaliser afin d'identifier la répartition des régimes chimiques.

Une méthode plus simple consiste à calculer différents indicateurs représentant l'appartenance de la masse d'air à un des deux régimes chimiques. Plusieurs indicateurs sont discutés dans la littérature :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{O}_3+\text{NO}_2)$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_Z$ ,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{O}_3/\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3/\text{NO}_y$ ,  $\text{O}_3/\text{NO}_Z$ ,  $\text{HCHO}/\text{NO}_y$ ,  $\text{HCHO}/\text{NO}_2$  (Milford *et al.*, 1994; Sillman, 1995; Sillman *et al.*, 1997; Lu et Chang, 1998; Vogel *et al.*, 1999; Tonnesen et Dennis, 2000a;b; Hammer *et al.*, 2002; Martin *et al.*, 2004; Liang *et al.*, 2006; Beekmann et Vautard, 2010; Zhang *et al.*, 2009). Leur aptitude à représenter la sensibilité de la masse d'air aux rapports d'émissions entre COV et  $\text{NO}_x$  vient du fait qu'ils sont constitués de composés dont la concentration traduit soit le degré de vieillissement photochimique de la masse d'air, soit le basculement d'un système riche en  $\text{NO}_x$  vers un système pauvre en  $\text{NO}_x$ . La plupart des études citées précédemment ont comparé ces différents indicateurs entre eux ainsi que leur représentativité, dans le cas d'une augmentation des émissions de  $\text{NO}_x$  ou de COV. Pris séparément, ces indicateurs peuvent être sujets à caution, puisqu'ils dépendent directement d'espèces chimiques pour la plupart peu mesurées sur le terrain ( $\text{HCHO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ...) et/ou encore mal représentés dans la

plupart des modèles (ce qui inclut aussi  $\text{NO}_2$  sous le vent des sources), d'autant que les valeurs de transition entre régimes peuvent s'étaler sur plus d'un ordre de grandeur. Pour cette étude, j'ai donc choisi d'utiliser 4 indicateurs suffisamment différents en termes d'espèces considérées ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{O}_3+\text{NO}_x)$ ,  $\text{O}_3/\text{NO}_x$ ,  $\text{HCHO}/\text{NO}_2$ ) pour écarter les biais possibles dans leur capacité à représenter les régimes chimiques, et dans notre capacité à les représenter. De plus, utiliser plusieurs indicateurs nous permettra une validation multiple des tendances calculées sur 10 ans.

TABLE III.3 – Indicateurs de régimes chimiques retenus pour l'étude, avec leurs valeurs de transition entre régimes.

| Indicateurs                                     | $\text{NO}_x$ limité                                         | COV limité                                                | Références                                                                                                                                                                                                                               |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$             | $\geq 0,4^a - 0,2^b$<br>- $[0,8-1,2]^c$<br>- $0,2^d - 2,4^e$ | $< 0,4^a - 0,2^b$<br>- $[0,8-1,2]^c$<br>- $0,2^d - 2,4^e$ | <sup>a</sup> Sillman (1995) <sup>b</sup> Sillman <i>et al.</i> (1997)<br><sup>c</sup> Lu et Chang (1998) ; <sup>e</sup> Zhang <i>et al.</i> (2009)<br><sup>d</sup> Tonnesen et Dennis (2000a)<br><sup>a</sup> Tonnesen et Dennis (2000a) |
| $\text{O}_3/\text{NO}_x$                        | $\geq 15^a - 6,8^b - 60^c$                                   | $< 15^a - 6,8^b - 60^c$                                   | <sup>b</sup> Liang <i>et al.</i> (2006)<br><sup>c</sup> Zhang <i>et al.</i> (2009)                                                                                                                                                       |
| $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{O}_3+\text{NO}_2)$ | $\geq 0,02^a$<br>$0,04 \text{ été}^b$                        | $< 0,02^a$<br>$0,04 \text{ été}^b$                        | <sup>a</sup> Tonnesen et Dennis (2000b)<br><sup>b</sup> Zhang <i>et al.</i> (2009)                                                                                                                                                       |
| $\text{HCHO}/\text{NO}_2$                       | $\geq 1$                                                     | $< 1$                                                     | Tonnesen et Dennis (2000b)<br>Martin <i>et al.</i> (2004)                                                                                                                                                                                |

### III.3.2.2 Analyse des résultats obtenus

Les quatre indicateurs ont été calculés tous les jours à 15h puis moyennés sur tous les étés de 1998 à 2007 (juin, juillet et août) en accord avec l'étude de Beekmann et Vautard (2010). Leur distribution spatiale, modélisées par CHIMERE, est présentée en Figure III.15 avec en bleu les régimes saturés en  $\text{NO}_x$ , en rouge les régimes saturés en COV et en blanc les zones de transition décrites par les valeurs seuils dans le Tableau III.3. La distribution des régimes chimiques donnée par les 4 indicateurs respecte logiquement la structure des émissions européennes. Ainsi **le nord-ouest de l'Europe**, où la présence de trois grandes zones urbanisées et celle d'un rail maritime très fréquenté génèrent de fortes concentrations de  $\text{NO}_x$ , **est situé dans un régime saturé par les  $\text{NO}_x$**  : une augmentation de leur émission dans l'atmosphère ne favorisera donc pas la production d'ozone. **À l'opposé, la Vallée du Pô au sud de l'Europe est située dans une zone plus contrastée suivant les indicateurs** : elle est décrite par un régime soit saturé par les  $\text{NO}_x$  (indicateurs  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{NO}_x$ ) soit transitoire (indicateurs  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{O}_3+\text{NO}_2)$  et  $\text{HCHO}/\text{NO}_2$ ). Ce résultat peut

être interprété comme le fait que le régime chimique soit proche d'un régime de transition, et que cette mégapole étant plus isolée que celles du nord de l'Europe, la chimie y devient rapidement limitée en  $\text{NO}_x$ . Dans cette région, les variations des exports de  $\text{NO}_x$  auront donc un grand impact sur la production d'ozone, et de signe probablement variable selon les périodes et à petite échelle (régionale) selon la distance à la zone émettrice.

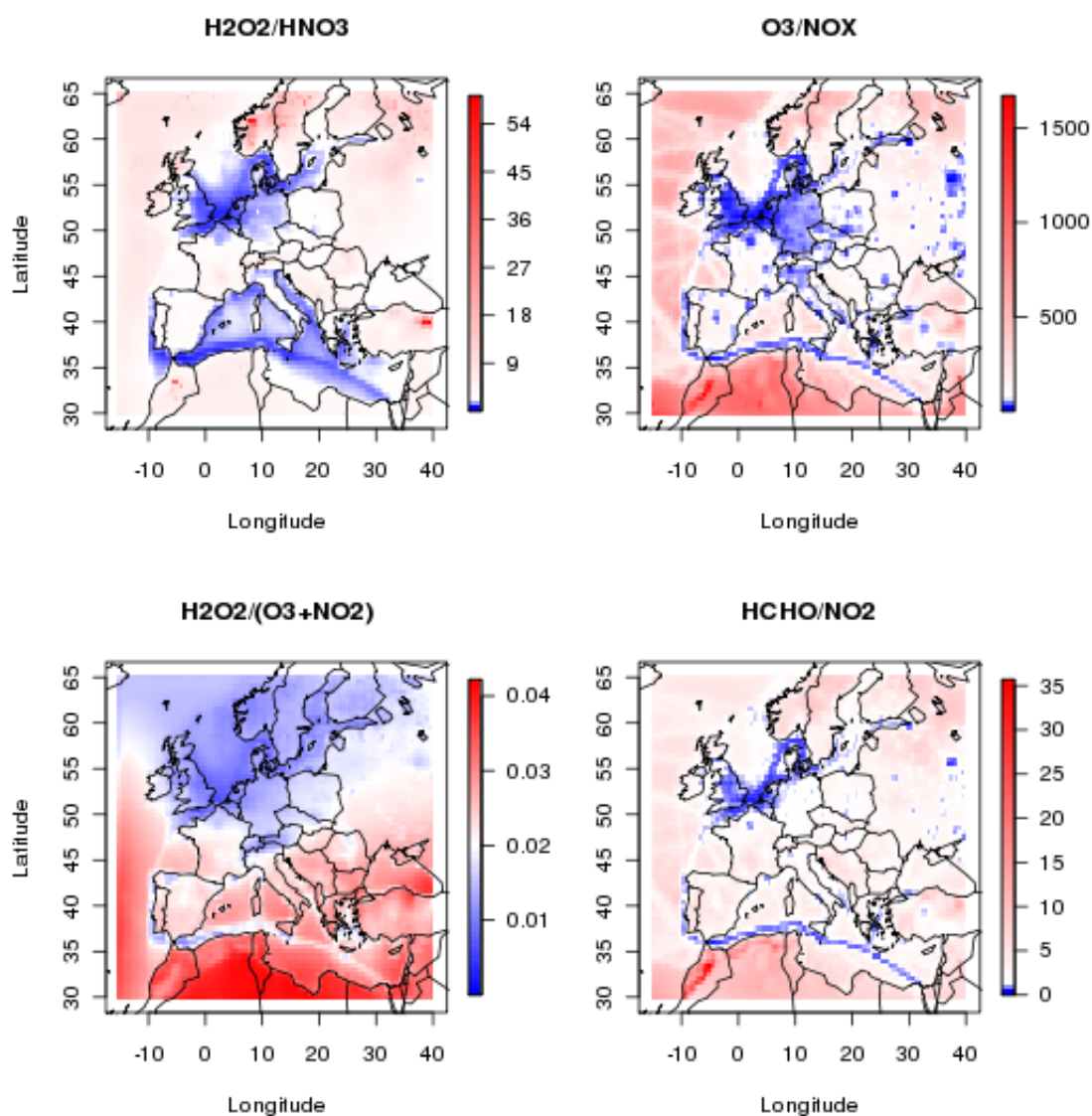


FIGURE III.15 – Représentation des régimes chimiques simulés par CHIMERE et moyennés de 1998 à 2007 : de haut en bas et de gauche à droite les moyennes estivales du rapport calculées chaque jour à 15h i) des concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{HNO}_3$ , ii) des concentrations d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et de la somme des concentrations d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$ , iii) des concentrations d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_x$  et iv) des concentrations d' $\text{HCHO}$  et de  $\text{NO}_2$ .

Pour quantifier un éventuel changement de répartition des régimes chimiques entre 1997 et 2007, j'ai représenté sur la Figure III.16 les tendances linéaires statistiquement significatives ( $p\text{-value} < 0,05$ ) des quatre indicateurs de régimes chimiques. Pour l'indicateur  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ , les pentes ne sont pas statistiquement significatives. Pour les trois autres indicateurs - qui prennent directement en compte les concentrations de  $\text{NO}_x$  modélisées et dépendent donc fortement des émissions - il existe des tendances significatives en bon accord mutuel. Néanmoins pour l'indicateur  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{O}_3+\text{NO}_2)$  la tendance est beaucoup trop faible (de l'ordre de  $10^{-4}$ ) pour tendre vers une modification du régime chimique. **Les diminutions des émissions n'ont donc qu'un impact modéré sur le bilan des cycles modélisés de production d'ozone**, puisque les rapports entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  (initiation) et l'acide nitrique (terminaison) ne varient pas significativement par rapport à leur valeur de transition. La compensation de la diminution de  $\text{NO}_2$  par une accumulation d'ozone troposphérique (liée en partie à une moindre titration urbaine lorsque les émissions diminuent) pourrait quant à elle expliquer l'inertie de l'indicateur  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{O}_3+\text{NO}_2)$  dans ce cas précis. En revanche, **les autres indicateurs ( $\text{O}_3/\text{NO}_x$  et  $\text{HCHO}/\text{NO}_2$ ) affichent dans la région du BeNeLux et de l'Allemagne une augmentation significative par rapport à la valeur de leur seuil, et donc un rapprochement de la transition vers le régime  $\text{NO}_x$  limité**, même si les changements ne permettent pas de franchir la zone de transition. **En Méditerranée ainsi que sur l'Océan Atlantique, ces mêmes rapports diminuent - et des mêmes ordres de grandeurs que précédemment - malgré la diminution des émissions de  $\text{NO}_x$  : le régime devient moins limité en  $\text{NO}_x$** . Tout ceci est compatible avec une chimie dont le bilan reste encore inchangé mais dont les déterminants (COV et  $\text{NO}_x$ , ozone de fond) varient avec des différenciations géographiques. D'après la Figure III.17, qui représente le rapport à l'émission NMVOC/ $\text{NO}_x$  de l'inventaire EMEP (émissions anthropiques) utilisé dans l'étude de Colette *et al.* (2011), la tendance est à la baisse (plus diminution des COV que des  $\text{NO}_x$ ) dans une grande partie de l'Europe mais à la hausse en Allemagne (surtout occidentale), en Pologne, en République tchèque, en Slovaquie, sur la côte est de l'Adriatique et en Norvège ainsi qu'au sud de la Finlande. Une partie des tendances calculées par les deux indicateurs peut donc être expliquée par l'évolution différenciée de ce rapport lorsque les  $\text{NO}_x$  diminuent. Toutefois, les tendances observées en Italie et en Suède ne présentent pas la même dépendance envers ce rapport NMCOV/ $\text{NO}_x$  anthropiques. Il est donc possible de penser



que l'évolution des régimes chimiques y est contrainte par des paramètres supplémentaires, qui peuvent être (au sud de l'Europe majoritairement) l'omniprésence de COV d'origine biogénique, une évolution des conditions météorologiques moyennes ou bien des apports extérieurs moyens, ou pour le nord de l'Europe une forte influence des pays voisins dans des conditions peu productrices d'ozone et en moyenne favorables au mélange des masses d'air. Ces déterminants restent à mettre en évidence.

On note également que les émissions liées au trafic maritime dans le nord de l'Europe mais aussi en Méditerranée constituent un élément fortement contraignant (zones en bleu dans la Figure III.15) et peu variable (zones en blanc dans la Figure III.16 et la Figure III.17) de la production d'ozone en Europe, et qu'ils pourraient devenir un point critique de l'inertie de l'ozone aux réductions d'émissions dans certaines régions limitrophes.

En conclusion, même s'il existe des tendances sur la représentation des régimes chimiques, les variations sont encore trop faibles d'après la littérature pour faire basculer les grandes zones décrites précédemment dans un régime différent. Néanmoins, le rapport des forces entre les différents déterminants de l'ozone (incluant les concentrations de fond) subit des modifications discernables sur une période de 10 années.

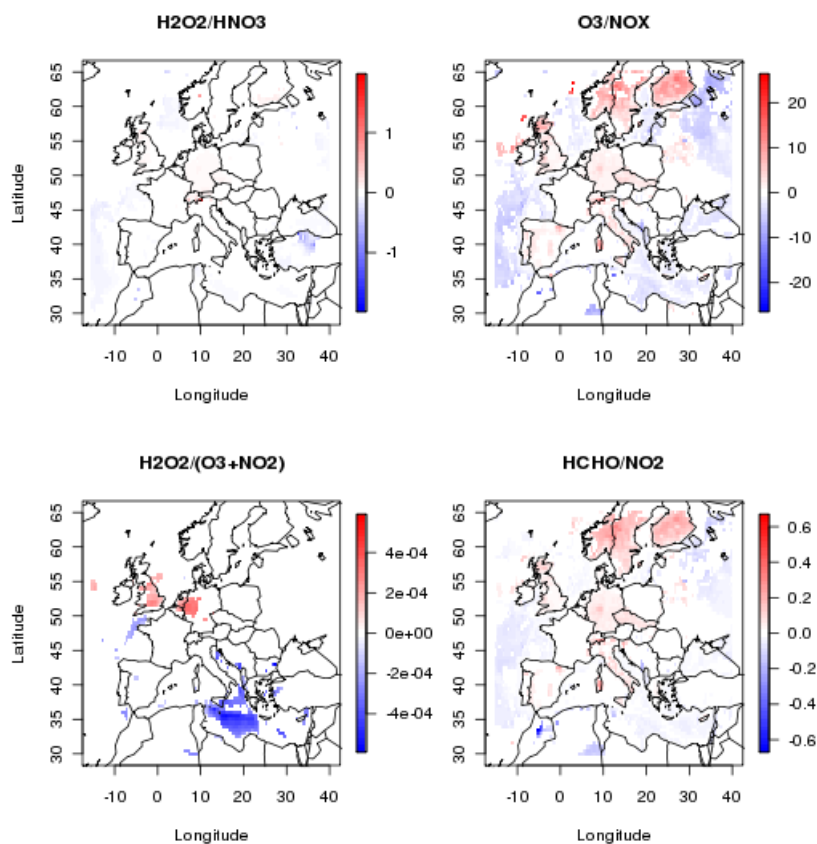


FIGURE III.16 – Tendances (1998 à 2007) statistiquement significatives ( $p\text{-value} < 0.05$ ) de l'évolution des rapports utilisés pour définir les régimes chimiques : rapport calculé à 15h des concentrations i) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{HNO}_3$ , ii) d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et de la somme d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$ , iii) d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_x$  et iv) d' $\text{HCHO}$  et de  $\text{NO}_2$ .

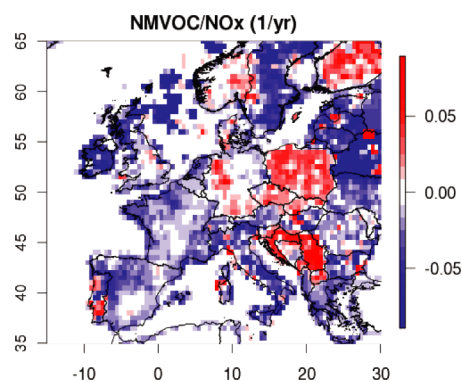


FIGURE III.17 – Tendances moyennes annuelles des émissions anthropiques de l'inventaire EMEP exprimées en  $\text{Mg.an}^{-1}$  calculées par Colette *et al.* (2011) entre 1998 et 2007, pour le rapport  $\text{NMVOC}/\text{NO}_x$ .

### III.3.3 Variation interannuelle des flux d'export

Les différents indicateurs de la qualité de l'air ont mis en évidence le fait que les mégapoles étaient des zones de formation de panaches très concentrés en oxydants mais également soumis à des valeurs moyennes importantes d'ozone, qui ne montrent pas de diminution nette au cours de la dernière décennie. Pour ce qui est des polluants primaires, Colette *et al.* (2011) ont mis en évidence qu'au cours des 10 dernières années les concentrations de  $PM_{10}$  avaient diminué sur une grande partie de l'Europe, et que cette tendance était bien reproduite par les modèles.

Pour compléter notre description des mégapoles, je me suis alors intéressé à leur responsabilité dans l'évolution de la composition de la troposphère européenne : j'ai donc étudié leurs exports de polluants primaires et secondaires et cherché l'existence ou non d'une tendance sur ces exports. Les questions auxquelles je cherche à apporter des éléments quantitatifs de réponse sont :

- Les mégapoles exportent-elles de moins en moins de polluants primaires (gazeux et particulaires) ?
- Comment l'ozone formé à proximité des mégapoles s'exporte-t-il ?
- Ces mégapoles impactent-elles les concentrations d'ozone à une plus large échelle ?

Afin de quantifier l'évolution interannuelle des flux d'import-export de particules ( $PM_{10}$  à partir de la méthode « WIND » définie en partie II.3.1), de CO puisque c'est un bon traceur des émissions anthropiques, du traceur de CO primaire émis par la région considérée (Figure III.11), de  $NO_2$  (principal précurseur anthropique de l'ozone) et d' $O_3$ , j'ai représenté sur les Tableaux III.4 et III.6 les flux entrants et sortants de deux domaines : celui de la Vallée du Pô et celui de la région du BeNeLux. Les flux pour ces quatre espèces sont intégrés en 3 étapes : sous la couche limite, jusqu'à 2500m, et sur toute la colonne du modèle (jusqu'à 500hPa). Les tendances sur 10 ans sont reportées dans le Tableau III.5 et dans le Tableau III.7 respectivement pour ces deux zones de calcul. Dans le cadre du projet CityZen, Jakobs et Memmesheimer (2010; 2011) ont réalisé une étude de calcul de flux horizontaux centrée sur la région du BeNeLux dont les résultats seront comparés à ceux obtenus dans cette étude.

### III.3.3.1 Les flux de CO

Les flux de CO présentent sur les deux zones des tendances inverses : un bilan net positif sur la Vallée du Pô (import prédominant) et négatif sur le BeNeLux (export prédominant) quelle que soit l'altitude d'intégration ( $110,7 \pm 28,1$  contre  $-120,5 \pm 20,6 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  jusqu'à 2500m et  $45,5 \pm 15,1$  contre  $-68,8 \pm 13,1 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  sur toute la colonne). On peut toutefois noter une variabilité importante pour la Vallée du Pô dans la couche limite avec un changement de signe des échanges nets en 2000 et en 2003. Cette zone apparaît ainsi plus fortement dépendante des conditions météorologiques, et donc naturellement des processus de surface (hauteur de couche de mélange, vent au sol, photochimie de proximité aux émissions...).

Malgré une diminution statistiquement significative (valeur  $p < 0.05$ ) aux trois altitudes des flux entrants et sortants, les flux nets ne montrent pas de tendance à la hausse ou à la baisse (voir Tableau III.5 et Tableau III.7).

Si on s'intéresse plus particulièrement aux flux de CO primaire émis par les deux zones urbanisées et représentées par les flux de traceur de CO (Figure III.11, même traceur que celui décrit en partie III.1), on remarque que les flux nets intégrés aux trois altitudes montrent des tendances statistiquement significatives à la baisse et de même ordre de grandeur dans les deux mégapoles (respectivement  $-1,9 \pm 0,1$  et  $-1,6 \pm 0,1 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{an}^{-1}$  sur toute la colonne de la Vallée du Pô et de la région du BeNeLux). Etant donnée la faible variabilité interannuelle des flux nets de ce traceur, on peut conclure que l'évolution des exports de CO est principalement contrôlée par la diminution des émissions, et peu sensible à la variabilité météorologique. Les valeurs absolues des flux de CO primaires sont difficiles à comparer puisque les zones d'intégrations sont de tailles différentes et que les quantités émises sont également différentes entre les deux mégapoles. On peut toutefois noter que le CO primaire émis par la région du BeNeLux contribue à hauteur de 96, 70 et 57% (respectivement sous la PBL, jusqu'à 2500m et sur toute la colonne) aux exports nets de CO total dans cette région : ceci signifie que les exports dans les basses couches sont majoritairement dus aux émissions primaires locales de la zone du BeNeLux et que peu de vieillissement photochimique intervient sur ces

exports, en particulier au niveau du sol. Les imports de CO primaire représentent entre 10 et 25% des flux sortants. **À cette échelle, la recirculation des masses d'air autour des zones émettrices constitue donc un paramètre majeur de ré-exposition des panaches encore actifs à des émissions plus fraîches. Ce paramètre est beaucoup plus important en valeurs relative et absolue dans la vallée du Pô.** De plus, dans cette même mégapole la part exportée de CO primaire est un ordre de grandeur au-dessous de la part importée de CO non local, qu'il soit secondaire et formé par l'oxydation de COV, ou primaire provenant d'autres zones d'émissions. C'est pourquoi le bilan net est toujours en faveur des imports de CO. Cette conclusion est en accord avec Dosio *et al.* (2002) qui ont montré que dans la Vallée du Pô, les conditions météorologiques particulièrement stagnantes même en hiver favorisaient la persistance des polluants sur la vallée. Maurizi *et al.* (2011b) ont également mis ce phénomène en évidence avec une étude de traceur réalisée sur l'année 2007 avec le modèle Bolchem (Mircea *et al.*, 2008). Ces deux dernières observations contribuent à expliquer la forte réactivité potentielle des masses d'air présentes sur la Vallée du Pô, et la production intense d'oxydants aux limites et à la sortie de cette zone lorsque l'ensoleillement est favorable.

### III.3.3.2 Les flux de PM<sub>10</sub>

Pour la Vallée du Pô, on retrouve une variabilité interannuelle prononcée sur les flux nets de PM<sub>10</sub> cette fois-ci quelle que soit la hauteur d'intégration, liée au fait que les valeurs des flux entrants et sortants sont très proches. Les flux nets sont donc de très faible amplitude. Ainsi, les années exportatrices de PM<sub>10</sub> sont les années 1998 (avec des flux nets de -1,0 et -1,4  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  respectivement pour 2500m et toute la colonne), 2003 (-0,2 et -1,2  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), 2006 (-0,3  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  sur toute la colonne) et 2007(-0,5 et -0,7  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  respectivement pour 2500m et toute la colonne). Etant donnée leur forte variabilité interannuelle, il n'existe pas de tendance à la hausse ou à la baisse des flux nets de particules. Ce résultat pose question : il est en effet peu raisonnable de penser qu'une région telle que la Vallée du Pô, caractérisée par des concentrations moyennes et des valeurs maximales parmi les plus importantes d'Europe (voir partie I.1.3), n'exporte pas de particules. L'explication la plus probable est que l'import de particules naturelles compense l'export de particules anthropiques, et aboutit à un bilan net des flux proche de 0. Dans la formulation du mo-

dèle CHIMERE, il est possible de distinguer les particules d'origines biogénique et naturelle (poussières terrigènes, sels marins, et AOS formés à partir des composés biogéniques) de celles d'origine anthropique (carbone suie et carbone organique primaires ou secondaires et les AOS formés à partir des COV anthropiques). On peut donc également calculer des flux massiques de particules en distinguant leur origine. J'ai représenté sur la Figure III.18 l'évolution décennale des flux nets des  $PM_{10}$  biogéniques (et naturelles) par rapport aux anthropiques. Les flux négatifs représentent un export net et les flux positifs un import net. Cette figure met en évidence le fait que, d'après le modèle, la région de la Vallée du Pô est largement influencée par son environnement naturel : l'import est majoritairement constitué de sels marins et comporte une part non négligeable de particules d'origine désertique. Les flux négatifs indiquent à l'inverse que les émissions anthropiques associées à la Vallée du Pô contribuent à l'export chaque année d'une part importante - bien que souvent plus faible - de particules d'origine anthropique. Les simplifications qui existent dans la formulation des modules d'aérosols, et les biais qui en découlent, sont aujourd'hui bien décrits dans la littérature. Toutefois, malgré cela et en dépit la difficulté de chiffrer les incertitudes sur les flux, **ces calculs mettent clairement en évidence la nature contraire des transports de particules anthropiques (sortants) et naturelles (entrants) sur la vallée du Pô.** Enfin, sur ces flux non plus le modèle ne montre pas de tendance statistiquement significative à la hausse ou à la baisse malgré la diminution contrastée des émissions de particules vue dans la partie I.1.3.

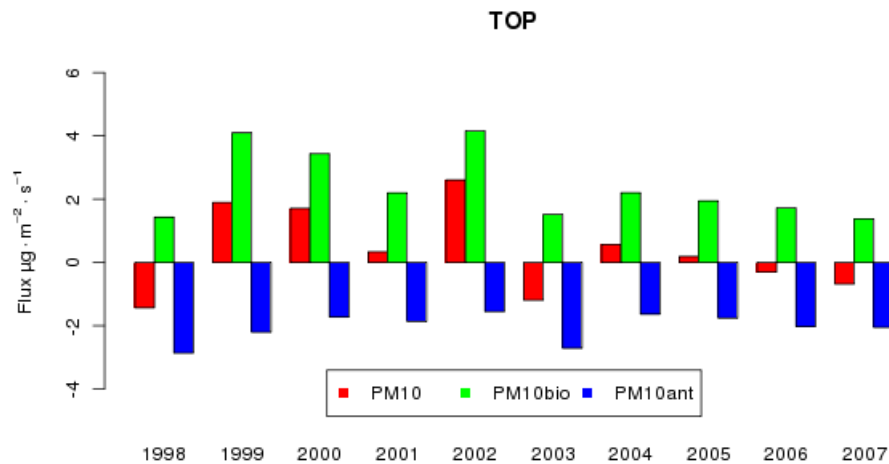


FIGURE III.18 – Variation interannuelle des flux nets simulés (en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) des  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique et biogénique intégrés sur la région de la Vallée du Pô « Big » sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa).

Le cas du BeNeLux est très différent. La variabilité interannuelle des flux de  $\text{PM}_{10}$  y est beaucoup moins importante qu'autour de la Vallée du Pô : les valeurs absolues des flux sont beaucoup plus grandes au niveau du sol (facteur 2,5) avec des flux d'import qui sont toujours fortement inférieurs aux flux d'export (flux nets moyens de  $-29,0 \pm 7,4$ ;  $-11,5 \pm 2,3$  et  $-5,7 \pm 1,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les 3 hauteurs d'intégration). Toujours contrairement à la Vallée du Pô, **il existe des tendances statistiquement significatives à la baisse des flux de PM entrants et sortants** (Tableau III.7), même si les flux nets ne montrent pas non plus de tendance significative.

J'ai également représenté sur la Figure III.19 les flux nets de  $\text{PM}_{10}$  en fonction de leurs origines. Les particules d'origine biogénique ou naturelle représentent toujours un import net, mais il est cette fois très faible ( $1,3 \pm 0,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), d'abord par rapport à celui calculé sur la Vallée du Pô (facteur 3) mais surtout par rapport au flux net sortant de particules anthropiques (facteur 4 à 10 environ). On observe bien sur ce graphique que la tendance statistiquement significative à la baisse des flux d'export de  $\text{PM}_{10}$  anthropiques ( $-0,2 \pm 0,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ ) est très bruitée par la forte variabilité des flux de  $\text{PM}_{10}$  d'origines biogénique et naturelle qui est principalement contrôlée par la météorologie.

Ainsi dans ces deux cas - bien que très différents - la diminution des émissions anthropiques de particules n'induit pas de tendance sur les flux nets en raison d'une participation naturelle d'ampleur très variable.

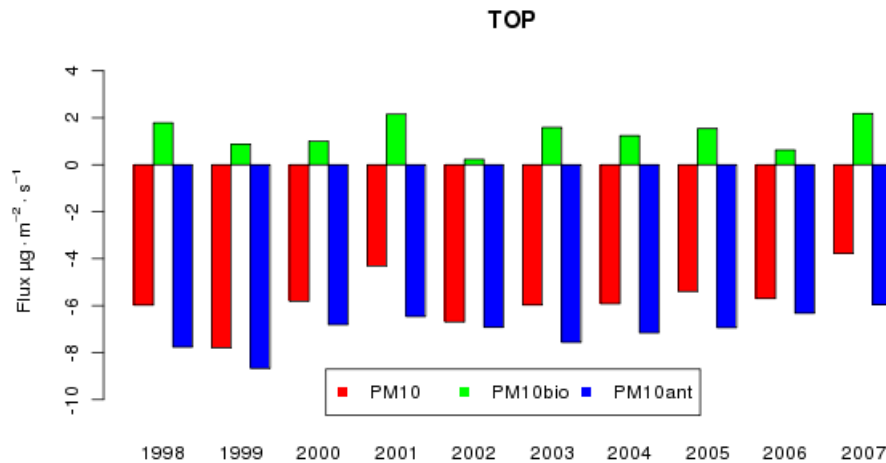


FIGURE III.19 – Variation interannuelle des flux nets simulés (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) des  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique et biogénique intégrés sur la région de région du BeNeLux « Big » sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa).

### III.3.3.3 Les flux de $\text{NO}_2$

Contrairement aux polluants précédents, **on observe systématiquement des flux nets négatifs (sortants) de  $\text{NO}_2$  dans la Vallée du Pô**, qui exporte en moyenne  $6,0 \pm 1,6$  ;  $1,8 \pm 0,5$  et  $1,0 \pm 0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  sur les 3 hauteurs d'intégration. Si la diminution des flux nets n'est pas significative sous la couche limite (probablement à cause de la grande variabilité de sa hauteur et de la météorologie), les flux entrants et sortants de  $\text{NO}_2$  intégrés jusqu'à 2500m et sur toute la colonne diminuent de façon statistiquement significative, mais toujours plus rapidement pour les flux sortants ce qui produit une tendance sur les flux nets respectivement de  $-0,15 \pm 0,04$  et  $-0,07 \pm 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ .

**Les flux d'export de  $\text{NO}_2$  dominant également l'import dans la région du BeNeLux**, mais les flux nets sont - comme pour les  $\text{PM}_{10}$  - plus grands en valeur absolue que dans la Vallée du Pô : CHIMERE calcule  $-25,9 \pm 2,5$  ;  $-10,1 \pm 0,7$  et  $-4,8 \pm 0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{an}$  sur les 3 hauteurs de calcul.



Les tendances pour  $\text{NO}_2$  sont également à la baisse sur les flux nets intégrés jusqu'à 2500m et sur toute la colonne ( $-0,20 \pm 0,03$  et  $-0,11 \pm 0,02 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{an}^{-1}$ .) sans qu'une tendance puisse être identifiée au niveau du sol, ce qui est comparable à ce qui est calculé dans la Vallée du Pô.

### III.3.3.4 Les flux d' $\text{O}_3$

La Vallée du Pô est caractérisée par des concentrations moyennes et maximales parmi les plus importantes d'Europe (partie I.1.3). Pourtant, à l'exception de l'année 2003 dans la couche limite, l'ozone est toujours en majorité importé sur la zone. En altitude, les flux nets moyens sont de  $117,9 \pm 21,8$  et  $54,1 \pm 11,1 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (jusqu'à 2500m et sur toute la colonne). La variation interannuelle des flux d'ozone ne permet pas de dégager de tendance statistiquement significative à l'augmentation ou à la baisse. Tout comme avec les particules, ce résultat surprenant ne signifie pas que la Vallée du Pô n'a pas d'impact en termes d'ozone sur les régions environnantes, et il peut également s'expliquer par le positionnement spécifique de la Vallée du Pô dans un environnement pollué. Dans cette région en effet, les concentrations de fond en ozone sont plus importantes que dans le reste de l'Europe (ce que nous avons mis en évidence avec le calcul de l'AOT40 et du SOMO35) et **l'équilibre entre flux entrants et sortants de la zone urbanisée de la Vallée du Pô peuvent s'expliquer d'une part par l'import des forts niveaux d'ozone rémanents en Méditerranée**. En outre les calculs de CO primaire ont montré des flux sortants faibles et des recirculations de petite échelle significatives sur le domaine de calcul (conditions de stagnation) qui vont accentuer le déséquilibre en défaveur des flux sortants. Enfin la dernière raison à ce résultat est que, contrairement à la région du BeNeLux située dans un régime chimique saturé en  $\text{NO}_x$ , la Vallée du Pô est entourée par des zones non continentales ou des zones montagneuses où les régimes chimiques sont proches de l'état transitoire, voire limités en  $\text{NO}_x$  : l'export de  $\text{NO}_2$  (quantifié précédemment) y est donc modéré, et ces zones hors de notre domaine sont donc encore en moyenne productrices d'ozone lorsqu'elles sont sous le vent des émissions. La production d'ozone à partir des émissions urbaines continue sous le vent de la zone émettrice, et **au final une part de l'ozone entrant provient probablement de la transformation des émissions locales**. Cet impact indirect non identifié comme originaire de la mégapole, sera alors compté comme un import net, si les conditions météorologiques ramènent les pa-

naches vers la région émettrice.

A l'inverse de la vallée du Pô, dans la région du BeNeLux les flux d'import sur les deux niveaux supérieurs sont toujours (hormis en 2001) inférieurs aux flux d'export : en moyenne la région exporte  $17,1 \pm 15,9$  et  $17,2 \pm 11,2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}$ . L'impact de la région du BeNeLux sur le reste du continent s'exprime sous la forme d'un export net d'ozone. En revanche, **au niveau du sol**, c'est l'inverse qui est observé : **les régimes chimiques étant saturés en  $\text{NO}_x$  autour du BeNeLux, la production d'ozone à courte distance lors de l'export de polluants reste modérée, et la titration prédomine en moyenne au cœur du domaine.**

Comme pour les AOTX et le SOMO35, et comme en Italie, aucune tendance statistiquement significative à la hausse ou à la baisse n'a pu être mise en évidence sur les flux nets d'ozone.

TABLE III.4 – Variation interannuelle des flux d'import et d'export (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) intégrés sur la région de la Vallée du Pô « Big » sous la couche limite, jusqu' à 2500m et sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa).

|         |      | PM <sub>10</sub> |             | CO            |               | CO primaire  |         | NO <sub>2</sub> |         | O <sub>3</sub> |               |
|---------|------|------------------|-------------|---------------|---------------|--------------|---------|-----------------|---------|----------------|---------------|
|         |      | sortant          | entrant     | sortant       | entrant       | sortant      | entrant | sortant         | entrant | sortant        | entrant       |
| PBL     | 1998 | 63,4             | <b>65,9</b> | 1108,4        | <b>1169,4</b> | <b>182,5</b> | 40,1    | <b>33,9</b>     | 26,4    | 573,8          | <b>687,8</b>  |
|         | 1999 | 62,2             | <b>67,6</b> | 1115,3        | <b>1195,3</b> | <b>172,9</b> | 41,6    | <b>32,3</b>     | 26,6    | 599,7          | <b>685,7</b>  |
|         | 2000 | 56,7             | <b>61,6</b> | <b>1053,4</b> | 1039,4        | <b>159,7</b> | 31,4    | <b>30,1</b>     | 22,1    | 610,2          | <b>646,8</b>  |
|         | 2001 | 57,2             | <b>64,3</b> | 1086,8        | <b>1168,2</b> | <b>149,9</b> | 31,3    | <b>30,7</b>     | 24,9    | 604,5          | <b>709,5</b>  |
|         | 2002 | 49,8             | <b>56,9</b> | 980,2         | <b>1000,0</b> | <b>135,1</b> | 32,1    | <b>28,1</b>     | 21,5    | 565,1          | <b>617,9</b>  |
|         | 2003 | <b>72,7</b>      | 68,8        | <b>1105,7</b> | 1025,1        | <b>137,8</b> | 32,3    | <b>30,9</b>     | 23,5    | <b>607,7</b>   | 598,0         |
|         | 2004 | 53,1             | <b>61,1</b> | 979,4         | <b>1096,3</b> | <b>121,3</b> | 29,5    | <b>28,0</b>     | 23,6    | 555,1          | <b>654,7</b>  |
|         | 2005 | 54,9             | <b>61,2</b> | 891,2         | <b>1040,6</b> | <b>101,0</b> | 25,1    | <b>24,5</b>     | 22,2    | 498,6          | <b>607,1</b>  |
|         | 2006 | 53,2             | <b>54,7</b> | 943,7         | <b>970,6</b>  | <b>101,4</b> | 21,8    | <b>27,8</b>     | 21,5    | 563,9          | <b>611,9</b>  |
|         | 2007 | 50,7             | <b>50,9</b> | 932,9         | <b>1011,3</b> | <b>79,0</b>  | 17,5    | <b>28,9</b>     | 22,8    | 566,5          | <b>636,3</b>  |
| 2500m   | 1998 | <b>45,1</b>      | 44,1        | 963,3         | <b>1075,0</b> | <b>69,1</b>  | 11,4    | <b>10,1</b>     | 7,4     | 715,4          | <b>850,5</b>  |
|         | 1999 | 46,5             | <b>50,7</b> | 1001,9        | <b>1129,0</b> | <b>65,9</b>  | 11,8    | <b>10,0</b>     | 8,0     | 742,4          | <b>872,7</b>  |
|         | 2000 | 44,5             | <b>49,5</b> | 948,4         | <b>1032,1</b> | <b>58,9</b>  | 9,0     | <b>8,8</b>      | 6,2     | 751,0          | <b>850,7</b>  |
|         | 2001 | 41,8             | <b>44,7</b> | 996,2         | <b>1124,4</b> | <b>57,2</b>  | 9,1     | <b>9,4</b>      | 7,4     | 758,7          | <b>899,1</b>  |
|         | 2002 | 35,9             | <b>42,0</b> | 872,6         | <b>965,8</b>  | <b>51,7</b>  | 10,0    | <b>8,0</b>      | 6,1     | 675,9          | <b>781,7</b>  |
|         | 2003 | <b>50,8</b>      | 50,6        | 905,6         | <b>960,1</b>  | <b>50,6</b>  | 10,0    | <b>8,6</b>      | 6,9     | 675,9          | <b>749,5</b>  |
|         | 2004 | 38,5             | <b>41,3</b> | 886,3         | <b>1020,3</b> | <b>48,3</b>  | 8,9     | <b>8,2</b>      | 6,5     | 673,1          | <b>807,1</b>  |
|         | 2005 | 39,5             | <b>42,1</b> | 792,6         | <b>953,7</b>  | <b>40,2</b>  | 8,0     | <b>7,3</b>      | 6,6     | 586,6          | <b>732,2</b>  |
|         | 2006 | 41,5             | <b>43,0</b> | 849,3         | <b>957,6</b>  | <b>37,1</b>  | 6,3     | <b>7,6</b>      | 6,1     | 671,3          | <b>786,2</b>  |
|         | 2007 | <b>39,6</b>      | 39,1        | 888,7         | <b>994,5</b>  | <b>31,6</b>  | 5,2     | <b>8,0</b>      | 6,5     | 702,8          | <b>802,5</b>  |
| 500 hPa | 1998 | <b>40,0</b>      | 38,6        | 1006,0        | <b>1052,1</b> | <b>38,7</b>  | 6,7     | <b>5,6</b>      | 4,3     | 882,1          | <b>945,8</b>  |
|         | 1999 | 42,9             | <b>44,8</b> | 1065,9        | <b>1122,5</b> | <b>37,7</b>  | 6,9     | <b>5,7</b>      | 4,7     | 921,3          | <b>982,4</b>  |
|         | 2000 | 43,2             | <b>44,9</b> | 1015,9        | <b>1050,0</b> | <b>33,0</b>  | 5,2     | <b>5,1</b>      | 3,6     | 920,4          | <b>966,7</b>  |
|         | 2001 | 38,5             | <b>38,8</b> | 1065,5        | <b>1116,8</b> | <b>32,1</b>  | 5,3     | <b>5,4</b>      | 4,2     | 939,7          | <b>1003,1</b> |
|         | 2002 | 35,6             | <b>38,2</b> | 941,9         | <b>975,4</b>  | <b>29,8</b>  | 5,9     | <b>4,6</b>      | 3,5     | 834,4          | <b>882,4</b>  |
|         | 2003 | <b>45,9</b>      | 44,7        | 926,3         | <b>941,0</b>  | <b>29,2</b>  | 5,9     | <b>4,9</b>      | 3,9     | 802,3          | <b>832,1</b>  |
|         | 2004 | 36,1             | <b>36,7</b> | 965,4         | <b>1024,3</b> | <b>27,7</b>  | 5,3     | <b>4,7</b>      | 3,8     | 846,0          | <b>910,4</b>  |
|         | 2005 | 35,9             | <b>36,0</b> | 871,8         | <b>942,6</b>  | <b>23,6</b>  | 4,9     | <b>4,2</b>      | 3,8     | 752,7          | <b>819,3</b>  |
|         | 2006 | 41,4             | <b>41,1</b> | 924,9         | <b>962,9</b>  | <b>21,3</b>  | 3,8     | <b>4,3</b>      | 3,4     | 831,7          | <b>878,8</b>  |
|         | 2007 | <b>38,2</b>      | 37,5        | 941,3         | <b>992,5</b>  | <b>17,9</b>  | 3,2     | <b>4,5</b>      | 3,7     | 851,6          | <b>901,8</b>  |

TABLE III.5 – Tendances des flux entrants, sortants et nets calculés à différentes altitudes autour de la région de la Vallée du Pô « Big ».

| Espèce           | Altitude | Flux    | Pente       | $\sigma$ | $p\text{-value}$                 |
|------------------|----------|---------|-------------|----------|----------------------------------|
| PM <sub>10</sub> | PBL      | Sortant | -1,07       | 0,72     | $1,77.10^{-1}$                   |
|                  |          | Entrant | -1,36       | 0,47     | <b><math>1,95.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | <b>0,29</b> | 0,43     | $5,12.10^{-1}$                   |
|                  | 2500m    | Sortant | -0,64       | 0,46     | $2,05.10^{-1}$                   |
|                  |          | Entrant | -0,83       | 0,38     | $6,08.10^{-2}$                   |
|                  |          | net     | <b>0,20</b> | 0,27     | $4,84.10^{-1}$                   |
|                  | TOP      | Sortant | -0,36       | 0,39     | $3,85.10^{-1}$                   |
|                  |          | Entrant | -0,48       | 0,37     | $2,33.10^{-1}$                   |
|                  |          | net     | <b>0,12</b> | 0,15     | $4,64.10^{-1}$                   |
| CO               | PBL      | Sortant | -22,96      | 5,44     | <b><math>2,92.10^{-3}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -19,28      | 6,43     | <b><math>1,71.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | -3,68       | 7,65     | $6,43.10^{-1}$                   |
|                  | 2500m    | Sortant | -17,06      | 4,93     | <b><math>8,59.10^{-3}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -15,97      | 5,55     | <b><math>2,07.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | -1,10       | 3,43     | <b><math>7,57.10^{-1}</math></b> |
|                  | TOP      | Sortant | -15,79      | 4,97     | <b><math>1,31.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -15,16      | 5,65     | <b><math>2,77.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | -0,62       | 1,85     | $7,44.10^{-1}$                   |
| CO primaire      | PBL      | Sortant | -10,96      | 0,58     | <b><math>6,06.10^{-8}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -2,30       | 0,31     | <b><math>6,99.10^{-5}</math></b> |
|                  |          | net     | -8,66       | 0,51     | <b><math>1,44.10^{-7}</math></b> |
|                  | 2500m    | Sortant | -4,01       | 0,19     | <b><math>2,24.10^{-8}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -0,60       | 0,11     | <b><math>6,42.10^{-4}</math></b> |
|                  |          | net     | -3,41       | 0,15     | <b><math>1,19.10^{-8}</math></b> |
|                  | TOP      | Sortant | -2,20       | 0,12     | <b><math>1,11.10^{-7}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -0,33       | 0,07     | <b><math>1,08.10^{-3}</math></b> |
|                  |          | net     | -1,86       | 0,08     | <b><math>1,45.10^{-8}</math></b> |
| NO <sub>2</sub>  | PBL      | Sortant | -0,66       | 0,20     | <b><math>1,16.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -0,42       | 0,16     | <b><math>3,21.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | -0,24       | 0,17     | $2,09.10^{-1}$                   |
|                  | 2500m    | Sortant | -0,28       | 0,05     | <b><math>9,48.10^{-4}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -0,13       | 0,06     | $5,65.10^{-2}$                   |
|                  |          | net     | -0,15       | 0,04     | <b><math>4,54.10^{-3}</math></b> |
|                  | TOP      | Sortant | -0,16       | 0,03     | <b><math>5,43.10^{-4}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -0,08       | 0,04     | <b><math>4,56.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | -0,07       | 0,02     | <b><math>9,87.10^{-3}</math></b> |
| O <sub>3</sub>   | PBL      | Sortant | -5,94       | 3,35     | $1,14.10^{-1}$                   |
|                  |          | Entrant | -8,26       | 3,41     | <b><math>4,15.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | <b>2,32</b> | 4,53     | $6,22.10^{-1}$                   |
|                  | 2500m    | Sortant | -10,25      | 4,73     | <b><math>6,23.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -11,74      | 4,74     | <b><math>3,82.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | <b>1,50</b> | 2,63     | $5,85.10^{-1}$                   |
|                  | TOP      | Sortant | -12,45      | 5,22     | <b><math>4,43.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | Entrant | -13,25      | 5,50     | <b><math>4,25.10^{-2}</math></b> |
|                  |          | net     | <b>0,81</b> | 1,34     | $5,65.10^{-1}$                   |

TABLE III.6 – Variation interannuelle des flux d'import et d'export (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) intégrés sur la région de la région du BeNeLux « Big » sous la couche limite, jusqu'à 2500m et sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa).

|         |      | PM <sub>10</sub> |         | CO            |         | CO primaire  |         | NO <sub>2</sub> |         | O <sub>3</sub> |               |
|---------|------|------------------|---------|---------------|---------|--------------|---------|-----------------|---------|----------------|---------------|
|         |      | sortant          | entrant | sortant       | entrant | sortant      | entrant | sortant         | entrant | sortant        | entrant       |
| PBL     | 1998 | <b>156,4</b>     | 125,6   | <b>1981,2</b> | 1752,7  | <b>281,5</b> | 28,7    | <b>87,2</b>     | 62,3    | 804,9          | <b>850,5</b>  |
|         | 1999 | <b>158,2</b>     | 121,9   | <b>1940,0</b> | 1703,4  | <b>268,2</b> | 31,4    | <b>85,0</b>     | 58,9    | 818,3          | <b>844,7</b>  |
|         | 2000 | <b>143,8</b>     | 115,1   | <b>1875,2</b> | 1684,4  | <b>255,1</b> | 28,8    | <b>81,5</b>     | 57,1    | 797,9          | <b>837,7</b>  |
|         | 2001 | <b>135,2</b>     | 115,5   | <b>1743,3</b> | 1583,4  | <b>247,9</b> | 34,7    | <b>78,1</b>     | 53,2    | 747,9          | <b>808,8</b>  |
|         | 2002 | <b>143,4</b>     | 110,9   | <b>1843,4</b> | 1596,6  | <b>241,9</b> | 32,5    | <b>77,7</b>     | 52,8    | 797,8          | <b>800,1</b>  |
|         | 2003 | <b>157,1</b>     | 113,5   | <b>1757,1</b> | 1438,5  | <b>255,1</b> | 36,7    | <b>85,0</b>     | 53,7    | <b>732,2</b>   | 689,3         |
|         | 2004 | <b>137,5</b>     | 111,9   | <b>1738,0</b> | 1498,6  | <b>237,1</b> | 29,7    | <b>75,4</b>     | 50,0    | 766,5          | <b>774,0</b>  |
|         | 2005 | <b>138,8</b>     | 117,3   | <b>1713,2</b> | 1516,1  | <b>214,8</b> | 24,6    | <b>75,4</b>     | 48,0    | 758,5          | <b>776,0</b>  |
|         | 2006 | <b>139,7</b>     | 107,4   | <b>1722,6</b> | 1497,2  | <b>207,1</b> | 23,3    | <b>78,8</b>     | 51,0    | 776,6          | <b>791,8</b>  |
|         | 2007 | <b>130,1</b>     | 111,1   | <b>1668,6</b> | 1522,8  | <b>188,1</b> | 24,1    | <b>66,4</b>     | 45,2    | 796,6          | <b>838,6</b>  |
| 2500m   | 1998 | <b>80,2</b>      | 68,1    | <b>1654,6</b> | 1526,0  | <b>109,8</b> | 11,3    | <b>30,8</b>     | 19,8    | <b>1050,1</b>  | 1048,9        |
|         | 1999 | <b>86,4</b>      | 71,3    | <b>1657,6</b> | 1513,4  | <b>107,2</b> | 11,7    | <b>29,6</b>     | 18,8    | <b>1058,1</b>  | 1033,9        |
|         | 2000 | <b>77,7</b>      | 65,4    | <b>1641,7</b> | 1517,6  | <b>104,2</b> | 11,8    | <b>29,2</b>     | 18,0    | <b>1056,4</b>  | 1050,1        |
|         | 2001 | <b>72,7</b>      | 64,5    | <b>1504,9</b> | 1417,3  | <b>99,5</b>  | 14,1    | <b>26,7</b>     | 16,5    | 983,4          | <b>993,9</b>  |
|         | 2002 | <b>76,8</b>      | 63,6    | <b>1569,2</b> | 1426,6  | <b>98,4</b>  | 13,1    | <b>26,0</b>     | 16,3    | <b>1025,6</b>  | 994,0         |
|         | 2003 | <b>76,7</b>      | 63,1    | <b>1457,0</b> | 1313,9  | <b>95,0</b>  | 12,8    | <b>24,7</b>     | 14,8    | <b>981,3</b>   | 937,4         |
|         | 2004 | <b>75,1</b>      | 63,3    | <b>1506,5</b> | 1384,6  | <b>95,6</b>  | 12,0    | <b>25,6</b>     | 15,6    | <b>998,6</b>   | 981,9         |
|         | 2005 | <b>76,6</b>      | 66,8    | <b>1510,3</b> | 1399,7  | <b>86,7</b>  | 10,2    | <b>24,7</b>     | 15,0    | <b>1002,3</b>  | 978,1         |
|         | 2006 | <b>72,9</b>      | 61,1    | <b>1504,8</b> | 1385,6  | <b>80,6</b>  | 9,2     | <b>25,2</b>     | 15,7    | <b>1030,5</b>  | 1000,2        |
|         | 2007 | <b>69,0</b>      | 61,7    | <b>1512,0</b> | 1429,1  | <b>77,4</b>  | 10,3    | <b>22,6</b>     | 13,6    | <b>1029,3</b>  | 1026,6        |
| 500 hPa | 1998 | <b>49,7</b>      | 43,7    | <b>1516,8</b> | 1443,4  | <b>52,5</b>  | 6,3     | <b>14,8</b>     | 9,5     | <b>1225,4</b>  | 1217,8        |
|         | 1999 | <b>53,1</b>      | 45,3    | <b>1525,3</b> | 1439,2  | <b>51,2</b>  | 6,5     | <b>14,3</b>     | 9,1     | <b>1213,4</b>  | 1188,5        |
|         | 2000 | <b>49,6</b>      | 43,8    | <b>1516,1</b> | 1442,8  | <b>49,9</b>  | 6,6     | <b>14,1</b>     | 8,8     | <b>1225,0</b>  | 1211,8        |
|         | 2001 | <b>46,0</b>      | 41,7    | <b>1404,4</b> | 1361,8  | <b>48,0</b>  | 7,9     | <b>12,9</b>     | 8,1     | 1147,2         | <b>1153,0</b> |
|         | 2002 | <b>48,6</b>      | 41,9    | <b>1421,1</b> | 1334,1  | <b>47,2</b>  | 7,3     | <b>12,5</b>     | 7,9     | <b>1158,1</b>  | 1126,6        |
|         | 2003 | <b>50,0</b>      | 44,0    | <b>1346,3</b> | 1272,3  | <b>45,1</b>  | 6,9     | <b>11,8</b>     | 7,2     | <b>1121,4</b>  | 1096,6        |
|         | 2004 | <b>46,4</b>      | 40,5    | <b>1402,9</b> | 1339,5  | <b>45,7</b>  | 6,8     | <b>12,3</b>     | 7,6     | <b>1154,3</b>  | 1143,7        |
|         | 2005 | <b>48,1</b>      | 42,7    | <b>1417,4</b> | 1351,8  | <b>41,5</b>  | 5,8     | <b>11,9</b>     | 7,3     | <b>1156,0</b>  | 1130,1        |
|         | 2006 | <b>46,3</b>      | 40,6    | <b>1392,4</b> | 1321,7  | <b>38,3</b>  | 5,1     | <b>12,1</b>     | 7,6     | <b>1161,7</b>  | 1132,9        |
|         | 2007 | <b>44,3</b>      | 40,6    | <b>1431,6</b> | 1379,9  | <b>37,0</b>  | 5,6     | <b>10,9</b>     | 6,6     | <b>1195,8</b>  | 1185,6        |

TABLE III.7 – Tendances des flux entrants, sortants et nets calculés à différentes altitudes autour de la région du BeNeLux « Big ».

| Espèce           | Altitude | Flux    | Pente       | $\sigma$ | $p\text{-value}$            |
|------------------|----------|---------|-------------|----------|-----------------------------|
| PM <sub>10</sub> | PBL      | Sortant | -2,25       | 0,84     | <b>2,86.10<sup>-2</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -1,39       | 0,40     | <b>8,79.10<sup>-3</sup></b> |
|                  |          | net     | -0,85       | 0,86     | 3,50.10 <sup>-1</sup>       |
|                  | 2500m    | Sortant | -1,18       | 0,36     | <b>1,13.10<sup>-2</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -0,76       | 0,24     | <b>1,42.10<sup>-2</sup></b> |
|                  |          | net     | -0,42       | 0,25     | 1,27.10 <sup>-1</sup>       |
|                  | TOP      | Sortant | -0,61       | 0,21     | <b>1,83.10<sup>-2</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -0,41       | 0,13     | <b>1,56.10<sup>-2</sup></b> |
|                  |          | net     | -0,20       | 0,11     | 1,14.10 <sup>-1</sup>       |
| CO               | PBL      | Sortant | -31,80      | 4,95     | <b>2,05.10<sup>-4</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -28,89      | 6,54     | <b>2,24.10<sup>-3</sup></b> |
|                  |          | net     | -2,91       | 5,64     | 6,20.10 <sup>-1</sup>       |
|                  | 2500m    | Sortant | -18,88      | 5,43     | <b>8,33.10<sup>-3</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -15,56      | 5,83     | <b>2,85.10<sup>-2</sup></b> |
|                  |          | net     | -3,32       | 2,24     | 1,77.10 <sup>-1</sup>       |
|                  | TOP      | Sortant | -13,76      | 5,21     | <b>2,96.10<sup>-2</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -11,99      | 5,25     | 5,19.10 <sup>-2</sup>       |
|                  |          | net     | -1,77       | 1,49     | 2,68.10 <sup>-1</sup>       |
| CO primaire      | PBL      | Sortant | -9,03       | 1,06     | <b>2,74.10<sup>-5</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -0,79       | 0,45     | 1,16.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | net     | -8,24       | 0,87     | <b>1,27.10<sup>-5</sup></b> |
|                  | 2500m    | Sortant | -3,52       | 0,27     | <b>1,13.10<sup>-6</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -0,25       | 0,15     | 1,32.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | net     | -3,27       | 0,24     | <b>9,37.10<sup>-7</sup></b> |
|                  | TOP      | Sortant | -1,70       | 0,13     | <b>1,09.10<sup>-6</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -0,15       | 0,08     | 1,08.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | net     | -1,55       | 0,11     | <b>5,00.10<sup>-7</sup></b> |
| NO <sub>2</sub>  | PBL      | Sortant | -1,59       | 0,43     | <b>6,35.10<sup>-3</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -1,60       | 0,20     | <b>4,55.10<sup>-5</sup></b> |
|                  |          | net     | <b>0,01</b> | 0,31     | 9,73.10 <sup>-1</sup>       |
|                  | 2500m    | Sortant | -0,80       | 0,10     | <b>6,32.10<sup>-5</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -0,59       | 0,09     | <b>1,26.10<sup>-4</sup></b> |
|                  |          | net     | -0,20       | 0,03     | <b>3,28.10<sup>-4</sup></b> |
|                  | TOP      | Sortant | -0,39       | 0,05     | <b>5,36.10<sup>-5</sup></b> |
|                  |          | Entrant | -0,28       | 0,04     | <b>8,86.10<sup>-5</sup></b> |
|                  |          | net     | -0,11       | 0,02     | <b>2,15.10<sup>-4</sup></b> |
| O <sub>3</sub>   | PBL      | Sortant | -3,48       | 3,01     | 2,81.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | Entrant | -6,07       | 5,23     | 2,79.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | net     | <b>2,59</b> | 3,28     | 4,53.10 <sup>-1</sup>       |
|                  | 2500m    | Sortant | -3,94       | 3,07     | 2,35.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | Entrant | -5,39       | 3,69     | 1,81.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | net     | <b>1,45</b> | 1,89     | 4,65.10 <sup>-1</sup>       |
|                  | TOP      | Sortant | -5,99       | 3,67     | 1,41.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | Entrant | -6,94       | 4,00     | 1,21.10 <sup>-1</sup>       |
|                  |          | net     | <b>0,95</b> | 1,34     | 5,00.10 <sup>-1</sup>       |

### III.3.3.5 Comparaison avec le modèle Eurad

Jakobs et Memmesheimer (2010; 2011) ont utilisé la méthode « Wind » décrite dans la partie II.3.1.3 pour calculer les flux d'import et d'export de polluants, depuis la région du BeNeLux « Big » décrite en Figure III.11, avec le modèle Eurad (Memmesheimer *et al.*, 2004) de 2000 à 2009. La partie gauche de la Figure III.20 représente les flux ainsi calculés pour trois espèces :  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{PM}_{10}$  intégrés jusqu'à 2500m. La comparaison de mes résultats avec ceux obtenus avec le modèle Eurad constitue à la fois une validation de mon étude, ainsi qu'un élément de discussion sur les biais liés aux modèles dans ce type de calcul. Afin de n'attribuer les différences observées qu'aux modèles eux-mêmes ainsi qu'à leurs forçages respectifs, j'ai recalculé les flux de ces trois espèces avec la méthode « Wind » (à droite de la Figure III.20) et avec le modèle CHIMERE. Contrairement à la comparaison des deux méthodes réalisée dans la partie II.3.1.3, le fait d'avoir moyenné ces résultats sur toute une année et de les avoir intégrés à la fois sur la verticale (jusqu'à 2500m) et sur une zone géographique étendue (la région du BeNeLux « Big ») gomme les différences pouvant apparaître ponctuellement entre les deux méthodes et mes résultats obtenus avec Wind et CHIMERE sont semblables à ceux que j'ai décrits dans les paragraphes précédents.

Comme pour le modèle CHIMERE (Tableau III.6 et Figure III.20) les flux d'import et d'export de  $\text{NO}_2$  calculés par Eurad diminuent durant la période de simulation, et passent, pour l'export et l'import respectivement, de  $95 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $58 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  en 2000 à  $68 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $50 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  en 2009. **Bien que le bilan en faveur des exports de  $\text{NO}_2$  soit calculé par les deux modèles, les flux d'import et d'export sont plus importants avec le modèle Eurad, et les flux nets sont près de trois fois supérieurs à ceux calculés par CHIMERE.** Ce résultat est en accord avec l'évaluation réalisée par Colette *et al.* (2011) dans laquelle le modèle Eurad simule des concentrations moyennes de  $\text{NO}_2$  plus importantes que le modèle CHIMERE. De plus, alors que le modèle CHIMERE prévoit une diminution statistiquement significative de  $-0,2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{an}^{-1}$  des flux nets de  $\text{NO}_2$  pour cette région, il apparaît que **la variabilité des flux nets de  $\text{NO}_2$  simulés par le modèle Eurad est trop importante et ne permet pas de tirer de tendance particulière.**

Concernant les flux d'ozone, les mêmes ordres de grandeurs (environ  $1000 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) sont calculés avec les deux modèles, pour les flux entrants comme pour les flux sortants. Les flux nets négatifs prédits par le modèle CHIMERE sont - pour ce composé également - moins importants que ceux prédits par le modèle Eurad. **Que ce soit avec le modèle Eurad ou le modèle CHIMERE, la variabilité interannuelle des flux d'O<sub>3</sub> calculée ne présente pas de tendance statistiquement significative, mais les variabilités s'expriment différemment** : ainsi pour le modèle CHIMERE, il n'y a pas véritablement d'année où la région du BeNeLux importe de l'ozone (flux nets positifs ou très faiblement négatif en 2001) alors que pour le modèle Eurad, l'année 2002 présente une nette augmentation des imports. D'après les rapports annuels de l'EEA (Agency, 2001; 2002a;b), la production d'ozone est en moyenne plus forte autour du BeNeLux en 2001 par rapport aux années précédentes, mais pas en 2002. Ces éléments issus de l'observation ponctuelle au sol pourraient indiquer que nos résultats sont en meilleur accord avec le terrain que ceux du modèle Eurad. Néanmoins, l'import sur une zone pouvant être gouverné par des éléments plus complexes et non capturés par la mesure comme les concentrations de fond moyennes estivales ou hivernales en ozone en altitude, ou encore la représentation des directions du vent transportant les panaches dans le modèle, il n'est pas possible de trancher simplement sur la pertinence des modèles, mais il reste important de relever l'ampleur et la nature des différences observées.

Concernant les particules de type PM<sub>10</sub>, **les flux moyens d'import et d'export sont également moins importants dans le modèle CHIMERE** (respectivement  $65$  et  $76 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) que dans le modèle Eurad (de l'ordre de  $100 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour les flux d'export et de  $90 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour les flux d'import). Comme pour NO<sub>2</sub>, le modèle Eurad a tendance à former plus de PM<sub>10</sub> que le modèle CHIMERE (Colette *et al.*, 2011). Pour le bilan des flux en revanche, représenté en vert, les deux modèles prédisent les mêmes ordres de grandeur (une quinzaine de  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour Eurad et  $12 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour CHIMERE en moyenne sur toutes les années). **Toutefois, comme précédemment, la variabilité temporelle des flux est extrêmement dépendante du modèle utilisé pour faire le calcul, et les différences observées suivent les mêmes structures que pour l'ozone, ce qui laisse penser qu'elles sont gouvernées par des paramètres d'origine météorologique.** Ainsi, le flux net minimum estimé par le modèle Eurad est celui de l'année 2002 (très



forts imports), ce qui est très différent des résultats donnés par CHIMERE c'est comme précédemment en 2001 que les résultats s'écartent de ceux des autres années.

Au vu de ces résultats, la précision avec laquelle peuvent être estimés les flux de polluants exportés depuis les zones urbanisées est très dépendante du polluant considéré. Pour des composés de temps de vie court (comparable au temps nécessaire pour s'extraire du domaine) comme le dioxyde d'azote, les flux montrent une grande sensibilité aux conditions de simulation avec un facteur 3 sur les trois types de flux. Toutefois, le sens moyen du flux est toujours en accord entre les différents modèles, ce qui en fait un paramètre fiable. Ce facteur diminue avec la variabilité des concentrations atmosphériques des composés (il n'est plus que de 30% environ pour les particules de type  $PM_{10}$ ) et devient très faible pour un composé qui possède des concentrations de fond élevées tel que l'ozone (moins de 10% ici). Evidemment, ces différences s'entendent en moyenne, car les divergences instantanées peuvent être beaucoup plus fortes (comme vu pour les années 2001 et 2002).

Néanmoins, cette analyse nous permet de considérer le calcul de flux comme un élément discriminant pour le calcul d'impact d'une région sur son environnement, et sa variabilité d'une période à une autre.

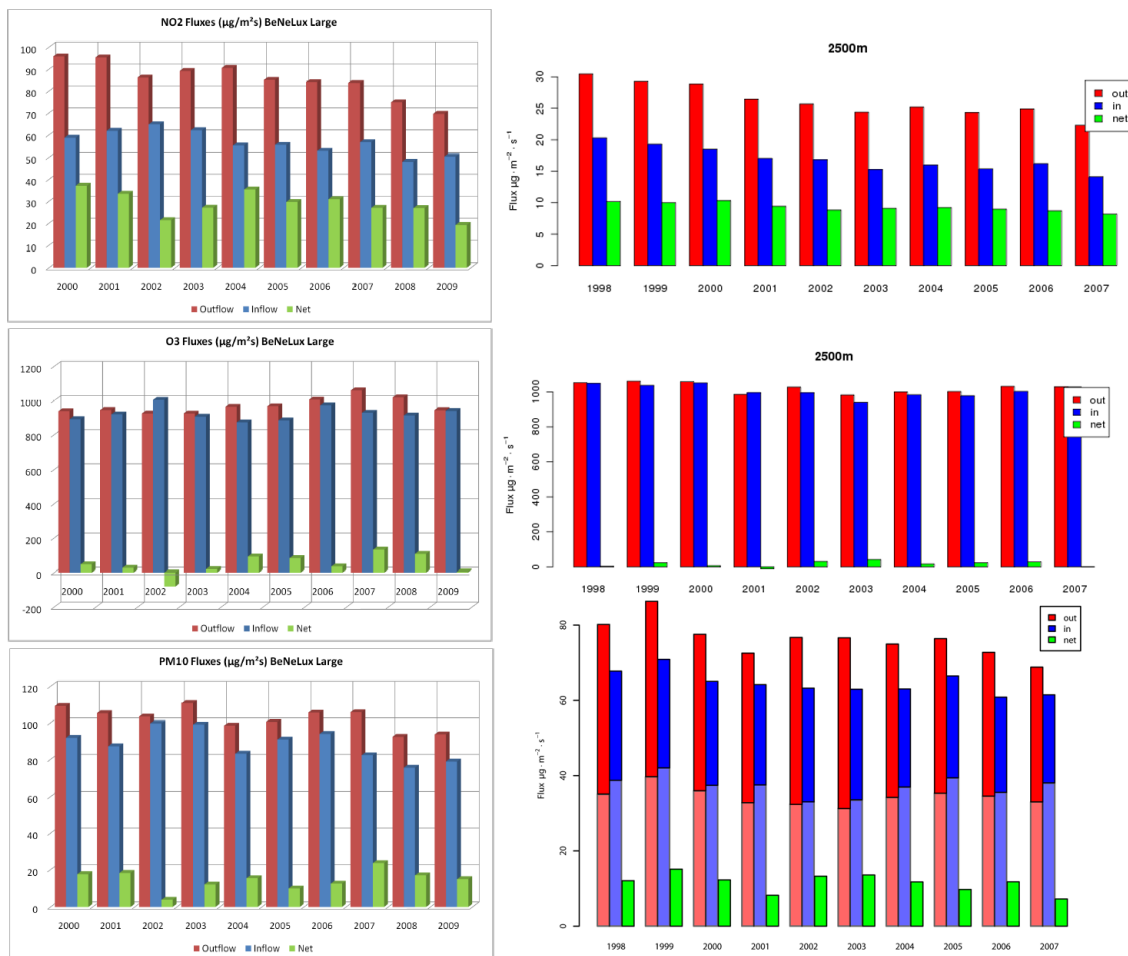


FIGURE III.20 – Flux calculés avec la méthode « Wind » (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) autour du BeNeLux « Big » jusqu'à 2500m par le modèle Eurad (Jakobs et Memmesheimer, 2010; 2011) à gauche et le modèle CHIMERE à droite : en haut les flux de NO<sub>2</sub>, au milieu les flux d'ozone et en bas les flux de PM<sub>10</sub>. En rouge les flux d'export, en bleu les flux d'import et en vert leur bilan. Pour les flux de PM<sub>10</sub> calculés avec le modèle CHIMERE, les parties claires représentent les flux des PM<sub>10</sub> d'origine biogénique et les parties foncées les flux des PM<sub>10</sub> d'origine anthropique.

### III.3.4 Cycles saisonniers d'exports de polluants

Revenons sur la comparaison des modes d'exports de polluants entre une mégapole du Sud et une du Nord. Nous avons vu que pour certains polluants comme le NO<sub>2</sub>, la faible variabilité interannuelle des flux entrants et sortants était similaire entre nos deux domaines, mais que les flux d'ozone et de particules possédaient en revanche une variabilité interannuelle marquée et différente d'une zone à l'autre. Observer la variabilité saisonnière des flux doit nous permettre d'avancer dans la compréhension des modes d'export des mégapoles au travers de deux questionnements : la variabilité saisonnière en NO<sub>2</sub> est elle également similaire pour les deux mégapoles ? pour les autres polluants (O<sub>3</sub> et PM<sub>10</sub> par exemple),

quelle(s) particularité(s) saisonnière(s) dans les flux peu(ven)t expliquer un comportement annuel différent des deux zones ?

Les flux d'import et d'export de CO primaire et de CO total ne présentent pas de cycle saisonnier particulier, c'est pourquoi ils ne seront pas étudiés. Afin de répondre à ces questions, j'ai donc calculé seulement les moyennes mensuelles des flux importés et exportés de trois polluants ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{PM}_{10}$ ) sur les dix ans de simulation et pour nos deux mégapoles (BeNeLux et Vallée du Pô). J'ai représenté, sur les figures suivantes (de III.21 à III.28), les flux intégrés sur les domaines « Big » en traits pleins et ceux intégrés sur les régions « Small » en pointillés.

#### III.3.4.1 Les flux de $\text{NO}_2$

L'évolution saisonnière des flux  $\text{NO}_2$  entrants, sortants et nets de la région du BeNeLux et de la Vallée du Pô sont respectivement représentés par les Figures III.21 et III.22, avec une **prédominance de l'export de polluants** dans les deux cas. **La même variabilité saisonnière est retrouvée dans les deux mégapoles, avec des exports de  $\text{NO}_2$  plus intenses en hiver qu'en été**, ce qui s'explique via deux phénomènes bien décrits dans la littérature : i) en été, avec l'augmentation du rayonnement solaire, la photochimie est plus active, et les  $\text{NO}_x$  émis sont plus fortement consommés dès leur émission pour former principalement du  $\text{HNO}_3$  en particulier via la réaction  $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$  (IPCC, 2001; Brasseur *et al.*, 1999; Jacob, 1999) puis ii) en hiver l'accumulation de polluants primaires au niveau du sol est favorisée par une couche limite basse ce qui entraîne une augmentation des concentrations locales, et donc des échanges plus importants vers l'extérieur, dans les basses couches de l'atmosphère. En outre des vents plus forts favorisent des volumes importants d'échange. Le facteur entre les flux d'import et d'export est proche de trois entre l'hiver et l'été et ceci dans les deux mégapoles. Les flux nets diminuent quant à eux d'un facteur 5 et 4 respectivement pour la Vallée du Pô et la région du BeNeLux. L'évolution est très semblable lorsque l'on se rapproche des sources, mais l'amplitude des flux diminue en raison de la réduction de la zone émettrice prise en compte. En moyenne sur le domaine de la Vallée du Pô, les flux entrants /sortants et nets diminuent de 3%, 7% et 25%. Cet effet est nettement plus marqué pour le BeNeLux, avec des réductions de 32% et de 4% des flux importés/exportés. Ceci entraîne alors une augmentation des flux nets (toujours sortants) de 46%. En fait, en se rapprochant

de la région du BeNeLux « Small », on diminue l'influence des imports continentaux de  $\text{NO}_2$  notamment de Paris et Londres (pris en partie dans le domaine « Big ») sans significativement modifier la part exportée (peu d'émissions dans la zone intermédiaire entre Small et Big).

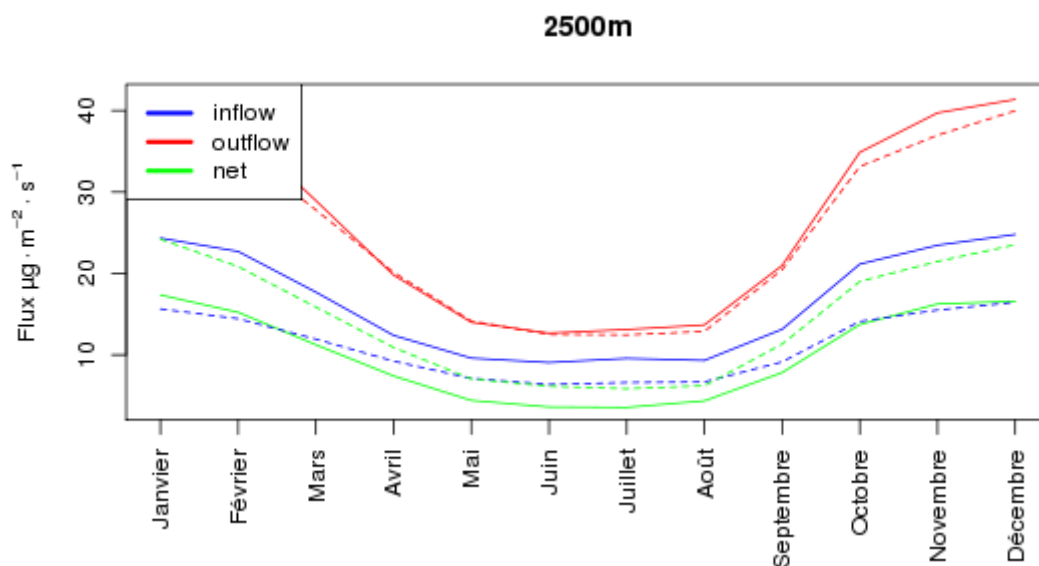


FIGURE III.21 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $\text{NO}_2$  intégrés jusqu'à 2500m autour de la région BeNeLux. En traits pleins la région « Big » et en pointillés la région « Small ».

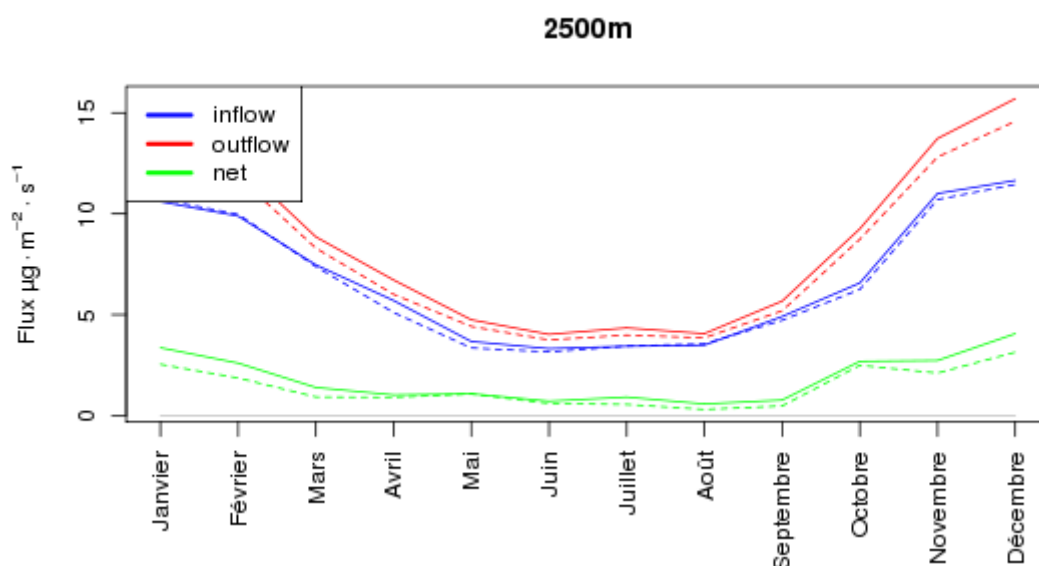


FIGURE III.22 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $\text{NO}_2$  intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits pleins la région « Big » et en pointillés la région « Small ».

### III.3.4.2 Les flux d'O<sub>3</sub>

Si la diminution des exports de NO<sub>2</sub> est dépendante de la réactivité chimique qui augmente en été, il doit exister un cycle saisonnier des flux nets d'O<sub>3</sub> inversé par rapport à celui de NO<sub>2</sub>. Les Figures III.23 et III.24 représentent l'évolution saisonnière des flux d'ozone entrants, sortants et nets pour la région du BeNeLux et la Vallée du Pô. **Pour les deux mégapoles, les flux importés et exportés sont toujours maximaux en hiver et minimaux en été. Les plus fortes vitesses de vent peuvent justifier un transport plus intense de polluants - même lorsqu'ils sont moins produits - au travers des frontières du domaine.** En termes de bilan, les résultats montrent effectivement un cycle inverse à celui de NO<sub>2</sub>, avec un **maximum en hiver** (d'octobre à mars) qui s'explique par une plus forte titration de l'ozone par les NO<sub>x</sub> au cœur du domaine émetteur, et un **minimum en été** (d'avril à septembre) qui s'explique par une production locale d'ozone. En hiver, le flux net n'est pas sensible au choix de la zone puisqu'il s'agit essentiellement de transport d'ozone et non de production au cours du trajet de la masse d'air. **En été en revanche, les flux nets de la région « Small » du BeNeLux correspondent à un export d'ozone plus grand de 21% que celui de la région « Big » en août. Comme pour les NO<sub>2</sub> cette différence est attribuée au fait que le domaine « Big » est plus fortement soumis à l'influence des mégapoles Paris et Londres, et donc à leur import d'ozone.** Des effets de distance liés au temps de production d'ozone depuis le centre du domaine Small puis à la dilution de l'ozone vers les bords du domaine Big pourraient s'ajouter, mais seule une étude systématique du vieillissement des panaches pourrait apporter une réponse sur l'ampleur de ce phénomène. C'est certainement une partie des travaux à mener dans la continuité de ceux présentés ici.

Contrairement à la région du BeNeLux, la région de la Vallée du Pô constitue un puits net d'ozone puisque les exports ne sont jamais supérieurs à la part importée sur cette région, et ceci quelle que soit la saison. L'hiver, les imports et exports suivent les mêmes variations que pour la région du BeNeLux mais avec des flux d'export toujours plus faible que les flux d'import ce qui a pour conséquence un flux net trois fois plus grand que pour le BeNeLux. L'été, l'amplitude des flux et l'écart entre eux diminue mais en respectant la hiérarchie observée en hiver. **Il n'existe pas de comportement saisonnier spécifique de l'ozone**

dans cette région : la vallée du Pô exporte des polluants primaires à toutes les saisons mais jamais directement d'ozone en bilan net, même lors des périodes de pollution photochimique.

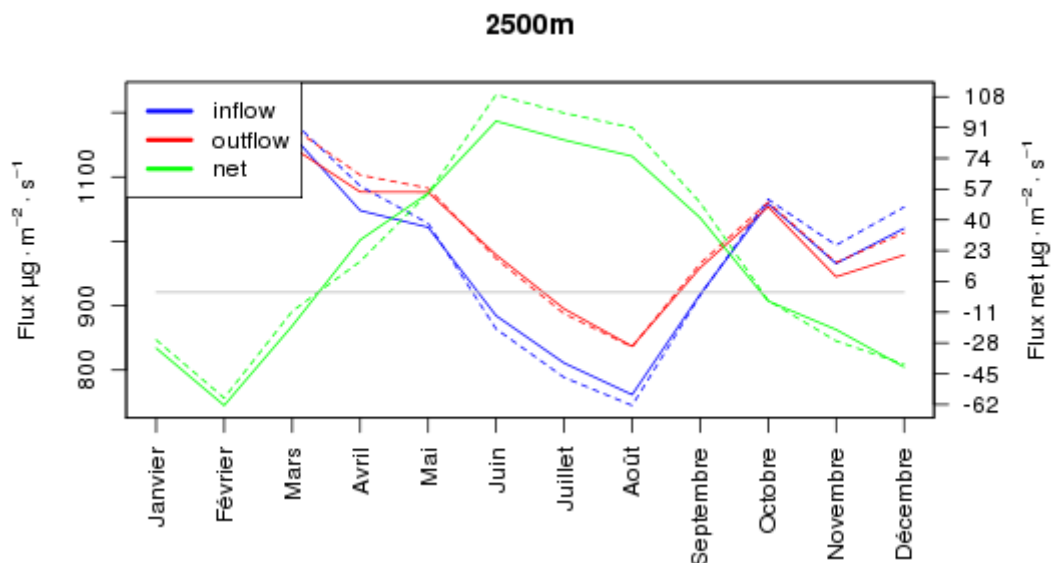


FIGURE III.23 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $O_3$  intégrés jusqu'à 2500m autour de la région Be-NeLux. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».

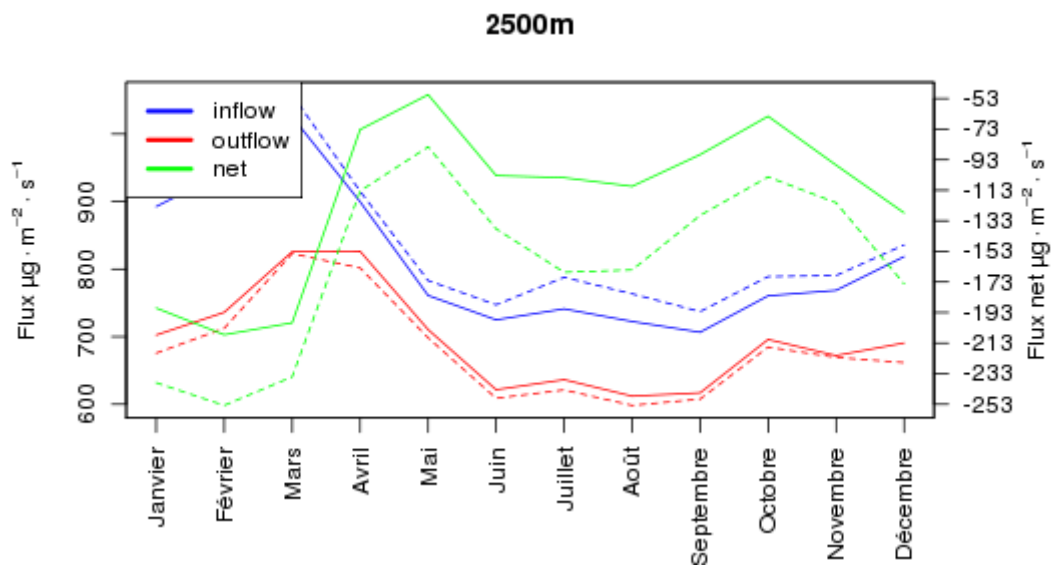


FIGURE III.24 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $O_3$  intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».

### III.3.4.3 Les flux de $\text{PM}_{10}$

Comme les figures précédentes, les Figures III.25 et III.26 représente l'évolution saisonnière des flux de  $\text{PM}_{10}$  de la région du BeNeLux et de la Vallée du Pô. **La variabilité saisonnière des flux d'import et d'export du BeNeLux correspond à celle du  $\text{NO}_2$ , avec une augmentation des imports et des exports en hiver due certainement aux conditions de dilution et de transport à cette saison. Ce qui diffère de précédemment, c'est que le flux net présente deux maxima**, et qu'ils sont observés à une saison non extrême : en avril ( $22,4 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et en octobre ( $14,6 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), ces maxima pouvant être associés à une augmentation des flux de  $\text{PM}_{10}$  d'origine agricole issus de l'épandage d'engrais. Dans la région de la Vallée du Pô, l'influence des particules d'origines biogénique et naturelle (voir partie III.3.3.2) est plus marquée que dans la région du BeNeLux, c'est pourquoi j'ai séparé les flux saisonniers en flux de  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique et de  $\text{PM}_{10}$  d'origine biogénique ou naturelle sur les Figures III.27 et III.28. Le maximum du flux net de  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique est calculé en mars et correspond à de l'export ( $6,21 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Il n'est pas compensé par l'import net de particules d'origine biogénique ou naturelle ( $5,0 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Jusqu'en mars la variation saisonnière des flux nets suit le même comportement que celle du BeNeLux avec une domination des exports de  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique, mais **de mars à décembre, la vallée du Pô est dominée par des imports nets de  $\text{PM}_{10}$  d'origine biogénique ou naturelle qui compensent les exports de  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique et contrôlent les exports annuels sur la plupart des années modélisées.**

L'évolution saisonnière des flux de polluants issus des mégapoles diffère effectivement selon la zone considérée. Néanmoins, dans la plupart des cas, ces différences sont tellement prédominantes qu'elles se retrouvent dans le calcul des flux annuels et permettent de valider les hypothèses émises durant l'analyse précédente. Un élément nouveau est en revanche apparu dans le comportement des particules avec deux maxima dont un très marqué au printemps, et qui soulève peut-être la question du rôle de l'agriculture dans la pollution particulaire en Europe.

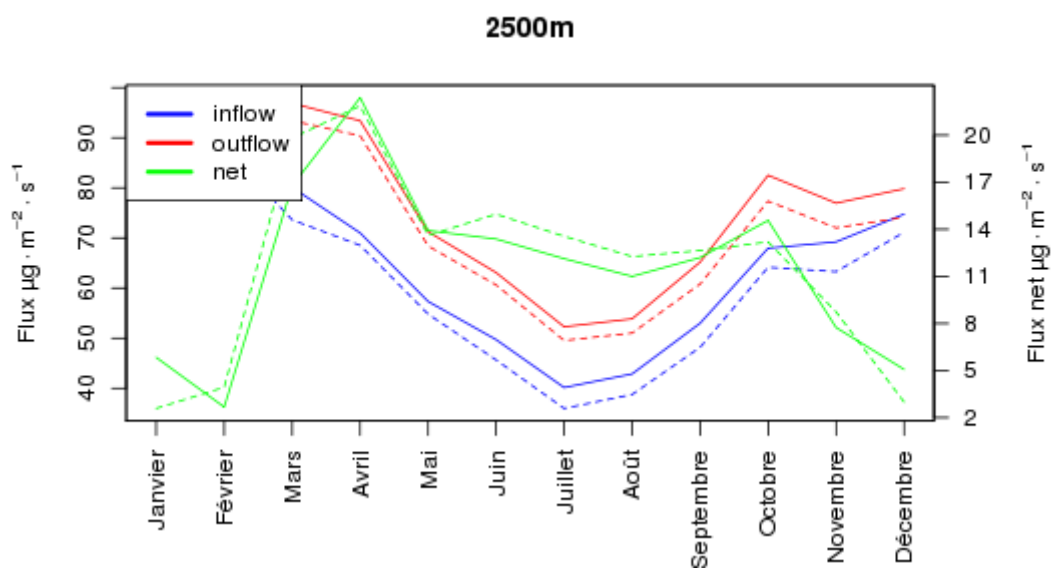


FIGURE III.25 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $\text{PM}_{10}$  intégrés jusqu'à 2500m autour de la région BeNeLux. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».

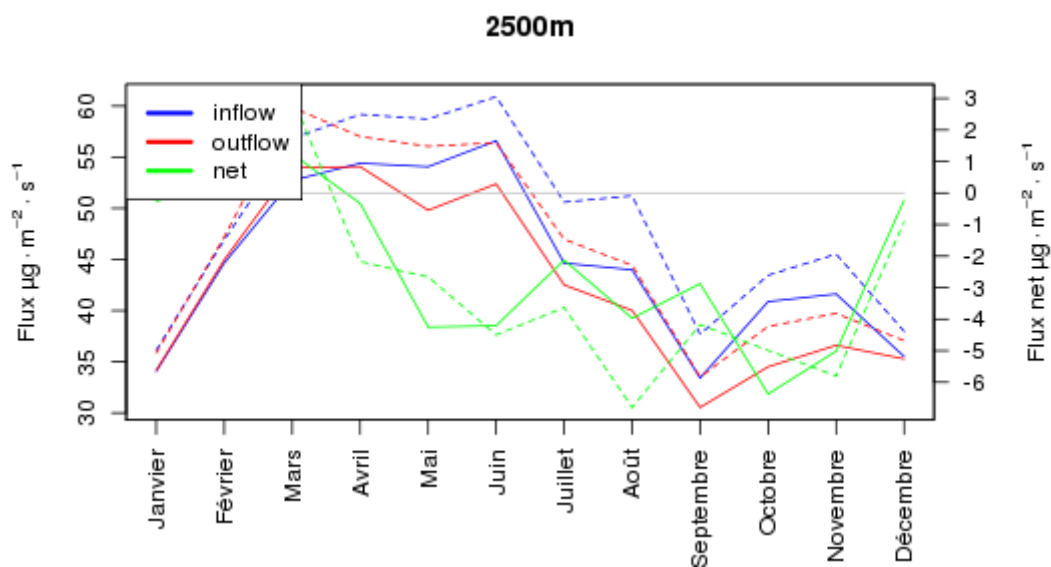


FIGURE III.26 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $\text{PM}_{10}$  intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».



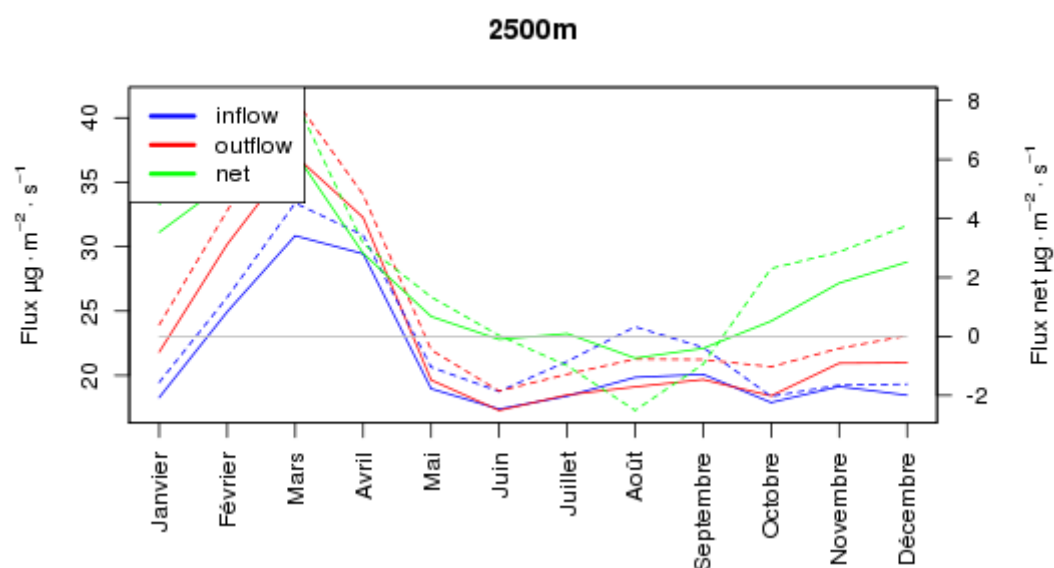


FIGURE III.27 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».

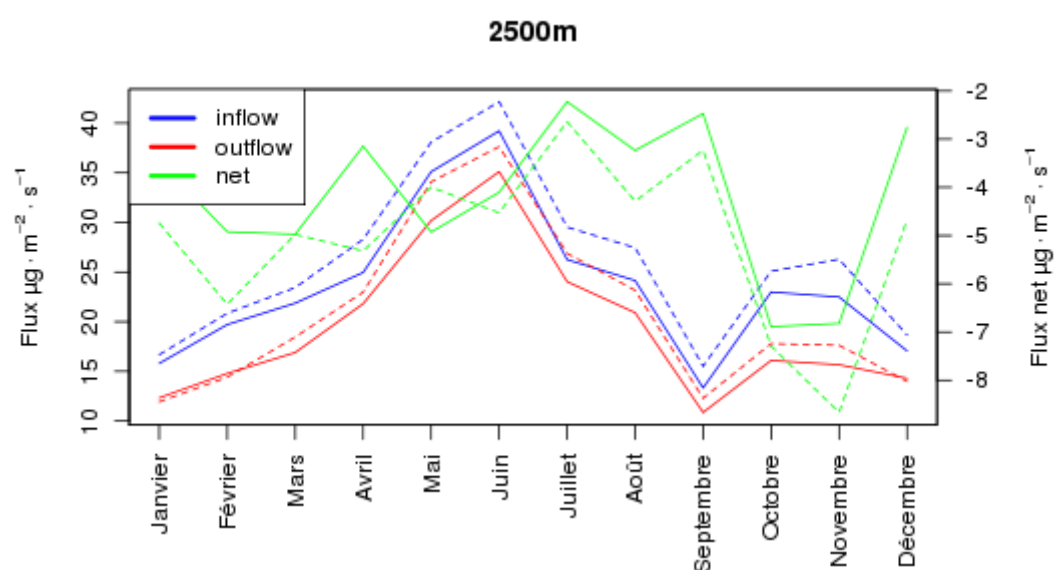


FIGURE III.28 – Variation mensuelle moyenne des flux d'import (bleus), d'export (rouges) et des flux nets (vert) de  $\text{PM}_{10}$  d'origine biogénique intégrés jusqu'à 2500m autour de la Vallée du Pô. En traits plein la région « Big » et en pointillés la région « Small ».

### III.3.5 Voies privilégiées pour l'export de polluants

L'analyse des flux d'import et d'export des mégapoles a permis de mettre en évidence le fait que les deux mégapoles (BeNeLux et la Vallée du Pô) exportent toute l'année des  $\text{NO}_x$  et une grande partie de l'année des particules d'origine anthropique. Mais cette analyse n'a pas permis de localiser la ou les voie(s) privilégiée(s) d'export de ces polluants vers le continent. Nous avons vu dans la partie III.1 que l'utilisation d'un maillage régulier d'une échelle continentale pouvait augmenter le rayon d'impact d'une mégapole de 6%, mais la technique de zooming développée dans le chapitre précédent ne permet pas de comparer deux mégapoles entre elles. Afin d'étudier les voies d'exports privilégiées sur une grande période de temps, et de pouvoir comparer les deux mégapoles, j'ai donc utilisé les mêmes simulations que précédemment réalisées sur un maillage régulier. Pour étudier ces voies d'exports privilégiées j'ai utilisé les traceurs de CO primaire que j'ai distingués selon leur origine, ainsi que les concentrations de CO total. J'ai ensuite utilisé deux indicateurs distincts permettant de quantifier les voies d'exports :

- Les concentrations annuelles de traceurs et de CO total au niveau du sol (méthode utilisée dans la partie III.1).
- Les flux annuels de ces traceurs sur les deux mégapoles et sur toute la colonne en fonction de leur direction.

#### III.3.5.1 Représentation des voies d'exports et de leur rayon d'impact entre 1998 et 2007

Afin de quantifier les voies d'exports, comme dans la partie III.1, j'ai représenté sur la Figure III.29 le rapport des concentrations moyennes du traceur de CO primaire émis par les mégapoles (voir Figure III.11) et des concentrations moyennes de CO (à droite). Sur les zones d'émission dans la région du BeNeLux et dans la Vallée du Pô, la part de traceur de CO primaire par rapport au CO total est de l'ordre de 70%. Puis comme dit précédemment, plus on s'éloigne de la zone émettrice, plus la part de traceur diminue jusqu'à devenir quasi nulle.

La part de traceur de CO primaire provenant de la Vallée du Pô décroît beaucoup plus rapidement que celle du BeNeLux. Cette différence peut être expliquée par deux facteurs :

i) la surface sur laquelle est émise le traceur est plus importante dans la région du BeNeLux que dans la région de la Vallée du Pô et ii) la topographie plus complexe et les recirculations de la Vallée du Pô limitent les exports et accentuent les gradients. Il est en conséquence difficile d'observer une voie d'export privilégiée pour la Vallée du Pô : le modèle prévoit que les exports soient limités à l'ouest de la Vallée du Pô par la présence de la chaîne des Alpes par rapport aux autres directions. À l'est du BeNeLux, une part importante du CO totale ( $>10\%$ ) provient des exports de CO primaire. Pour cette mégapole le modèle prévoit également que les exports vers l'ouest soient limités et l'export de CO primaire au nord peut contribuer à hauteur de 20% aux concentrations de CO total. Au final, la surface impactée par le BeNeLux, surface pour laquelle le CO primaire représente plus de 10% du CO total, est 3 fois plus grande que pour la vallée du Pô.

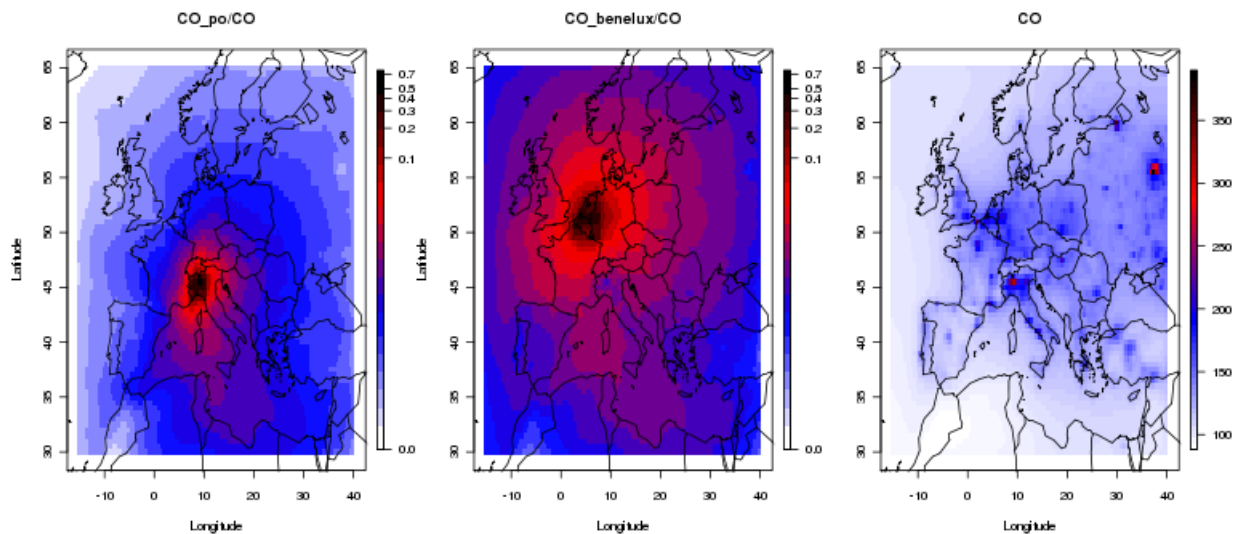


FIGURE III.29 – Rapports entre les moyennes décennales des concentrations de traceur de CO primaire émis par la Vallée du Pô (à gauche) et la région du BeNeLux (au milieu) et des concentrations moyennes de CO total. La moyenne des concentrations de CO total est représentée par la figure de droite en ppbv.

### III.3.5.2 Quantification des voies d'exports privilégiées

Il est possible de quantifier les voies d'exports d'une mégapole en calculant la part de chaque direction (nord, sud, ouest et est) dans le bilan des flux exportés par la mégapole. Pour le BeNeLux, j'ai représenté sur la Figure III.30 la part des flux nets du traceur de CO primaire intégré sur toute la colonne et sur le sous-domaine où il est émis (« Small ») en fonction de leur direction. Au cours des dix années simulées, la voie d'export Est reste toujours majoritaire (>60%) devant les autres flux et la voie Ouest est toujours minoritaire ( $\sim 10\%$ ), ce qui correspond aux principales circulations de masses d'air en Europe. Les voies Sud et Est sont plus variables en fonction des années et hormis en 2007 où elles sont proches avec une préférence pour la voie Sud (18% contre 16%), la voie Nord est toujours privilégiée. Contrairement à la région du BeNeLux, il n'y a pas une seule voie d'export majoritaire pour la Vallée du Pô. J'ai représenté sur la Figure III.31 la part de chaque direction dans les flux d'export du traceur de CO primaire, émis sur le domaine et intégré sur toute la colonne (jusqu'à 500 hPa). On observe tout de même que, hormis en 2007 où il atteint 22%, le flux Ouest est toujours minoritaire devant les autres flux. Les flux Nord et Est représentent chacun près de 30% et le flux Sud un peu plus de 20% des exports nets contre un peu moins de 20% de transport du traceur vers l'ouest.

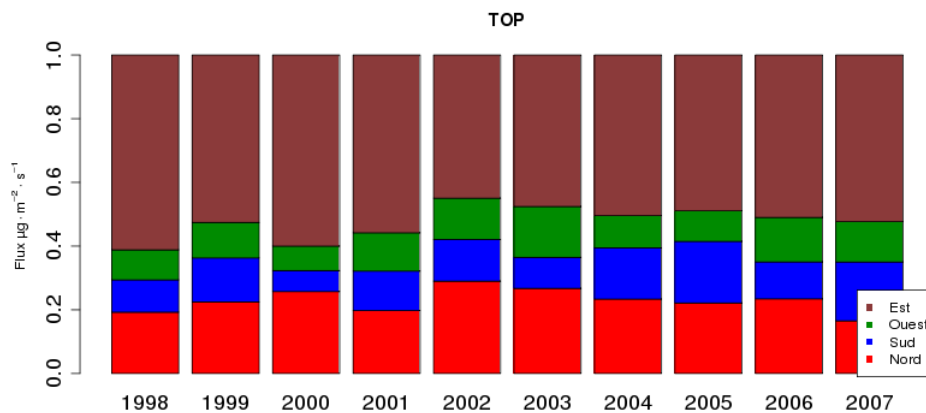


FIGURE III.30 – Part de chaque direction (Nord, Sud, Ouest et Est) dans le flux net d'export du traceur de CO émis par la région du BeNeLux « Small » et intégré sur toute la colonne (jusqu'à 500hPa).

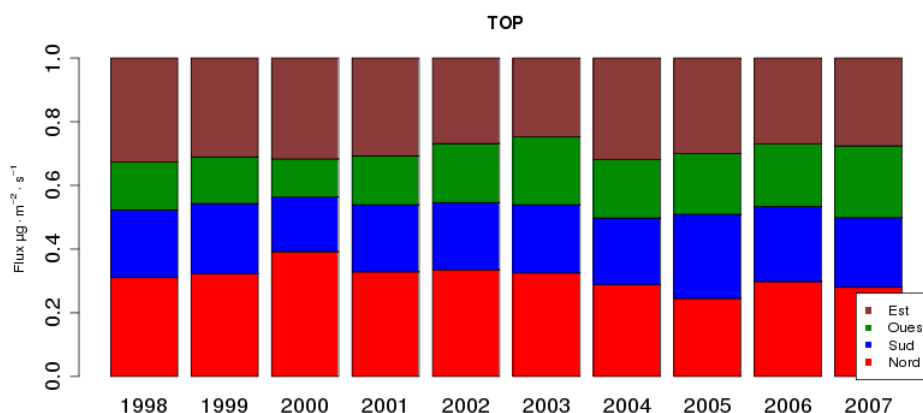


FIGURE III.31 – Part de chaque direction (Nord, Sud, Ouest et Est) dans le flux net d'export du traceur de CO émit par la région de la Vallée du Pô « Small » et intégré sur toute la colonne (jusqu'à 500hPa).

Pour les deux mégapoles, le modèle prévoit que la variabilité interannuelle des conditions météorologiques n'est pas si importante qu'on aurait pu le penser. Elles exportent en effet toutes deux des polluants primaires, par des voies distinctes et peu variables d'une année sur l'autre. La région du BeNeLux impacte une grande surface de l'Europe de l'Est alors que les émissions primaires de la Vallée du Pô ont tendance à rester confinées dans une petite zone géographique, sans que soit vraiment favorisée une direction particulière. Ce résultat peut expliquer les fortes concentrations de polluants gazeux et particulaires mesurées sur la Vallée du Pô et mises en évidence par les calculs d'AOT et de SOMO35 pour l'ozone.

La situation de la Vallée du Pô joue donc très fortement sur la manière dont elle impacte l'environnement continental. Contrairement à Paris, Londres et la région du BeNeLux qui sont situées dans une région de l'Europe où le transport prédomine et où les régimes chimiques sont limités par les COV, la Vallée du Pô est isolée, et entourée par des zones où les régimes chimiques sont limités par les  $\text{NO}_x$ . La photochimie et le transport des polluants y est donc complètement différente. **La compréhension des modes d'export de ces deux types de mégapoles très différentes doit nous permettre d'avancer dans la réflexion sur les événements locaux de pollution de toute nature, sur les pollutions transfrontalières de toute nature également, et sur l'exposition de la Méditerranée aux émissions des pays qui la bordent.**



# LES STRUCTURES URBAINES : IMPACT ET ÉVOLUTION

---

Pour compléter l'analyse de l'impact des mégapoles sur leur environnement, il faut se poser la question de leur spécificité en tant qu'émetteur. En effet, la principale caractéristique de ces grandes villes - et la raison de leur étude - est la densité (ou l'étendue géographique) des activités anthropiques qu'elles abritent, et donc des émissions de polluants qui en découlent. J'ai donc cherché à savoir si ces fortes densités d'émission avaient des conséquences sur la nature ou l'ampleur de leur impact environnemental. C'est pourquoi je me suis intéressé à la structure urbaine des mégapoles, car elle impose la répartition de leurs émissions, et donc de leurs impacts : l'étalement des activités urbaines sur un territoire a-t-elle plus ou moins de conséquences sur la pollution que leur regroupement en agglomérations de grande taille ?

Afin de répondre à cette question, j'ai donc proposé une approche de scénarii d'émissions pour - dans un premier temps - quantifier l'impact sur la pollution photo-oxydante des différents modes de répartition des structures urbaines sur un continent. Cette étude étant par nature académique, j'ai dans un second temps conçu des scénarios prospectifs de développement des zones urbaines existantes, afin d'estimer de façon plus réaliste l'impact environnemental des choix de développement des grandes villes européennes.

## IV.1 Réflexion sur l'impact des structures urbaines sur leur environnement

L'objectif de ces travaux est de comprendre la particularité de l'impact des grandes villes sur la pollution troposphérique continentale. Cette phase vise à mettre en relation la nature

de la structure urbaine émettrice (taille, densité) et son impact sur la qualité de l'air locale et continentale.

### IV.1.1 Concept de l'étude

Dans la partie I.3.2, nous avons vu que les émissions au sein des mégapoles constituaient une part importante des émissions nationales de leur pays respectif. Les émissions y sont donc plus denses que dans le reste de leur pays. Des structures denses favorisent-elles plus la dégradation de la qualité de l'air que des structures plus diffuses ? Pour aborder cette question, j'ai réalisé une étude de sensibilité en modifiant les structures géographiques d'émission des zones urbaines. Pour ce faire, j'ai dans un premier temps défini plusieurs configurations académiques de structures urbaines sur l'Europe, soit en regroupant les zones urbaines de chaque pays en structures denses de type « mégapole », soit en étalant les zones urbaines sur toute la surface de leur pays respectif. Trois configurations d'émissions de moins en moins denses sont proposées. Cette étude de sensibilité a été réalisée avec le modèle CHIMERE sur tout l'été 2005 (juin, juillet et août) qui est la période d'étude du projet MEGAPOLI. Elle doit permettre d'alimenter la discussion autour des questions suivantes :

- Peut-on s'attendre à un rôle fort des structures des mégapoles dans la pollution continentale ?
- La dispersion des zones urbaines (phénomène d'étalement urbain) génère-t-elle une pollution moins aiguë que leur densification ?

Dans un premier temps les trois configurations proposées seront décrites en termes de densité de la couverture urbaine et des flux d'émissions anthropiques qui lui sont associés. Ensuite, je présenterai et discuterai les différences induites par ces émissions sur les valeurs maximales d'ozone produites par le modèle CHIMERE. Les résultats seront tout d'abord exploités pour une journée type propice à la production de photo-oxydants, puis ils seront moyennés sur toute la période (été 2005) afin d'en tirer des tendances plus représentatives. En particulier, le changement de la répartition des régimes chimiques induit par les différents scénarii d'émissions sera utilisé comme élément d'interprétation des résultats. Enfin, j'analyserai l'impact de ces scénarii à l'échelle continentale, c'est-à-dire en intégrant spatialement (sur la verticale et sur l'horizontale) les concentrations d'ozone de chaque échéance de calcul afin de définir l'im-



pact des configurations urbaines sur les phénomènes de plus grande échelle (concentrations de fond atmosphériques, transport hémisphérique...).

## IV.1.2 Représentation de configurations urbaines extrêmes dans le modèle

### IV.1.2.1 Choix de modification de la répartition des surfaces urbaines

La structure urbaine du domaine a été modifiée en regroupant tout d'abord les zones urbaines de chaque pays en une seule (ex : Angleterre), deux (ex : Italie) ou trois agglomérations (ex : France) par pays (scénario « Mégapoles »), puis en distribuant de manière homogène les structures urbaines sur toute la surface de leur pays (scénario « Tout Urbain »). La Figure IV.1 représente le pourcentage de surface urbaine dans chaque maille pour un domaine européen de  $0,16^\circ$  de résolution, pour les trois configurations, à partir des données réelles d'utilisation des sols de la base *GLCF* décrites dans la partie II.1.4.1. On observe sur cette figure que dans le cas réel (à gauche) les cases ( $\sim 16 \times 16$  km) correspondant aux zones urbaines et périurbaines d'Europe ne sont jamais à 100% urbaines mais comportent d'autres espaces (espaces verts, fleuves, champs, voire domaines forestiers pour la périphérie). On a donc pour une ville comme Paris ou Londres sur ce domaine un taux d'urbanisation de 0,55 pour les mailles les plus centrales, contre environ 0,3 en périphérie.

La configuration Mégapoles consiste, comme son nom l'indique, à créer des mégapoles artificielles sur notre domaine, c'est-à-dire à générer une ou plusieurs zones urbaines spécialement denses par pays à la place des plus grandes villes existantes. Pour cela, sans modifier la surface urbaine totale originale au sein de chaque pays, j'ai agrégé toutes les mailles d'un même pays qui étaient indiquées comme urbaines par la base de données *GLCF*, autour d'une grande ville choisie. Pour des raisons numériques liées au découpage zonal des inventaires d'émissions utilisés (EMEP), l'Allemagne est découpée en trois régions distinctes (Allemagne de l'Ouest, du centre et de l'Est). C'est pourquoi on y retrouve trois mégapoles. Une fois projetées sur la grille, les mégapoles ainsi créées possèdent un cœur à 100% urbain et une banlieue plus aérée avec 30% de taux d'urbanisation. Ailleurs dans le pays, les anciennes surfaces urbaines ont été remplacées par le type de sol le plus commun à l'intérieur de chaque maille, afin de limiter l'impact sur les émissions biogéniques et sur les termes de dépôt qui

sont dépendants de la nature du sol ou du couvert végétal de chaque maille. Les émissions anthropiques et biogéniques seront décrites dans la partie suivante.

À l’opposé de la première, la seconde configuration - Tout Urbain - représente un continent européen dont la surface serait entièrement urbanisée. L’idée de ce scénario extrême est que l’étalement progressif des villes, phénomène observé, pourrait conduire à recouvrir la totalité du territoire de manière uniforme et aérée, donc en gardant une proportion significative d’espaces verts. Les mailles indiquées comme urbaines par la base de données *GLCF* ont été redistribuées à raison d’une maille sur 5 sur tout le domaine. La valeur du rapport urbain dans les mailles du domaine continental est alors de l’ordre de 20% sur tout le domaine. À partir de ces scénarii d’utilisation des sols, les émissions anthropiques de la base de données EMEP sont redistribuées sur la grille d’étude (voir partie II.1.4.1).

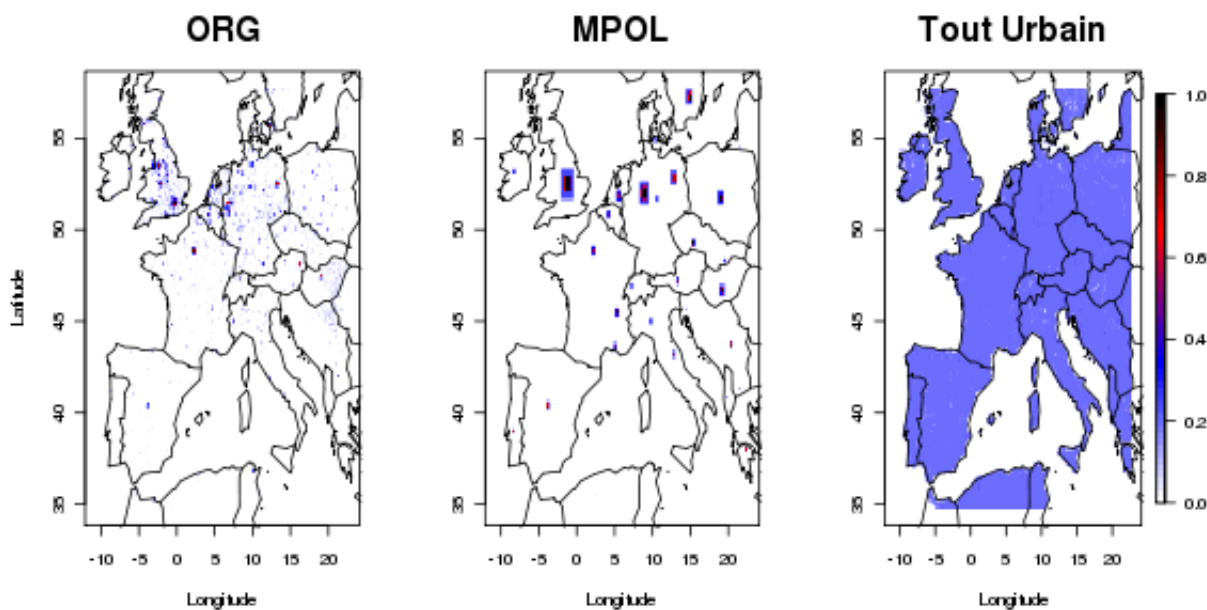


FIGURE IV.1 – Taux de surface urbaine de chaque case sur le domaine de simulation : à gauche le cas de référence, au milieu le scénario Mégapoles, à droite le scénario Tout Urbain

#### IV.1.2.2 Présentation des émissions résultantes

Dans le cas de la configuration Mégapoles, 90% des émissions anthropiques (tous secteurs confondus et toutes espèces confondus) d’un pays sont affectées à sa mégapole, les 10% restant étant répartis de façon homogène sur le reste du territoire. Dans le cas de la configuration Tout Urbain, la totalité des émissions anthropiques (tous secteurs confondus)

est donc - comme le type de sol urbain - redistribuée de façon homogène sur toute la surface des pays auxquels elles appartiennent. La somme des émissions par pays sur tout le domaine reste inchangée pour les trois configurations. Les flux d'émissions anthropiques de  $\text{NO}_2$  sont représentés pour illustration sur la Figure IV.2 en  $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour les 2 configurations modifiées décrites précédemment ainsi que pour la référence. Dans le scénario Tout urbain, la répartition des pays émetteurs induit une variabilité des flux d'émissions, liée à celle du taux surfacique d'émissions de chaque pays : entre  $5,5.10^9 \text{ molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour la France, et jusqu'à  $2,5.10^{10} \text{ molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour les Pays Bas par exemple. Pour les trois configurations, les émissions anthropiques sont plus concentrées au nord de l'Europe et en Italie que dans le reste de l'Europe. Cette répartition découle du nombre de grandes villes présentes pour une même surface, dans les différentes zones géographiques (Paris, Londres, la région du BeNeLux et la Vallée du Pô). À l'inverse, les structures urbaines créées dans le scénario Mégapoles possèdent des émissions très denses, 100 fois plus importantes que dans le cas du scénario Tout Urbain. À titre de comparaison, les émissions anthropiques maximales de CO de Mexico City (une des plus grandes mégapoles mondiales) sont estimées entre de  $2.10^{+12}$  et  $4.10^{+12} \text{ molecules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à une résolution de  $0,7^\circ \times 0,7^\circ$  par Emmons *et al.* (2010) qui utilise l'inventaire national mexicain (Mexico National Emissions Inventory : NEI) contre un maximum de  $1.10^{13} \text{ molecules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ici dans le scénario le plus condensé, à une résolution de  $0,16^\circ$ . Compte tenu de la différence de résolution - qui induit plus de diffusion sur les émissions à  $0,7^\circ$  de résolution que sur les nôtres - et que bien que très extrêmes, les flux d'émissions du scénario Mégapoles sont donc comparables aux émissions de certaines des plus grandes villes du monde.

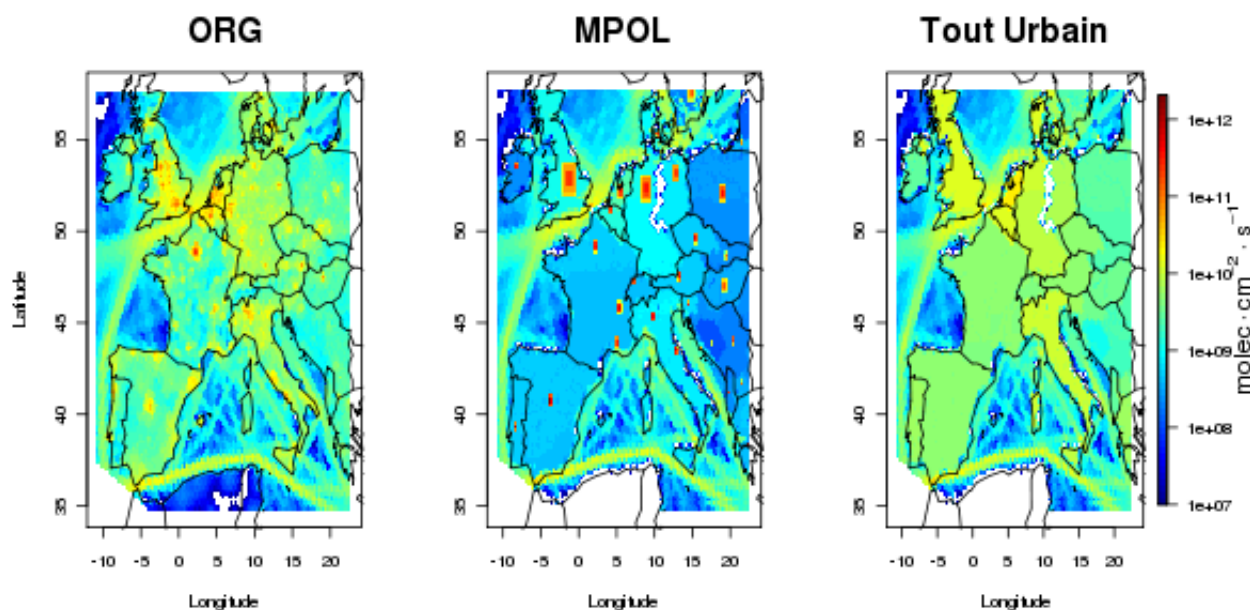


FIGURE IV.2 – Flux d'émissions de  $\text{NO}_2$  en  $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  le 04 août 2005 à 13h : à gauche le cas de référence, au milieu le scénario Mégapoles, à droite le scénario Tout Urbain.

Afin de n'attribuer les différences observées sur la formation de photo-oxydant qu'à la répartition des émissions anthropiques, les émissions issues du trafic maritime sont restées inchangées. En ce qui concerne les émissions biogéniques, la Figure IV.3 donne une illustration des flux associés, calculés par le modèle MEGAN (Guenther *et al.*, 2006) pour l'isoprène ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) en  $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  car il est le principal composé biogénique émis (Guenther *et al.*, 1995; Muller *et al.*, 2008). Il n'y a pas de différence significative ( $<1\%$ ) entre les quantités d'émissions biogéniques dans les trois scénarii ni dans leur répartition spatiale. Les flux d'émissions biogéniques - qui dépendent directement du couvert végétal et des conditions météorologiques - varient d'un facteur 100 entre les zones largement urbanisées ou le Nord de l'Europe ( $\sim 10^{10}$   $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et les zones peu urbanisées ou le Sud de l'Europe (jusqu' à  $10^{12}$   $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

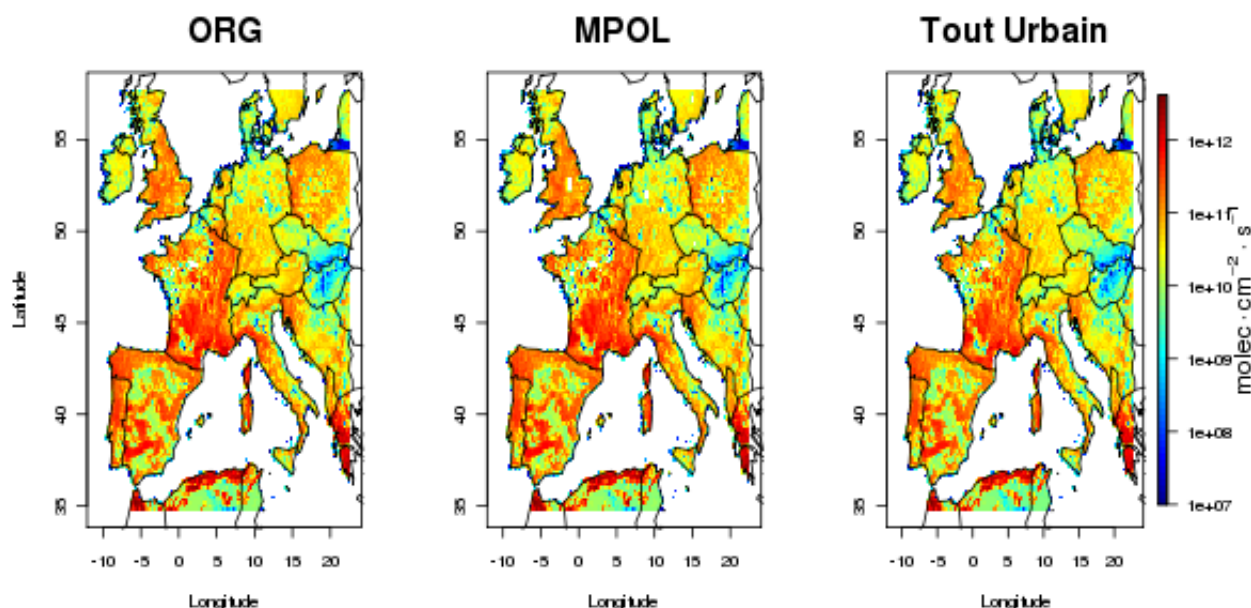


FIGURE IV.3 – Illustration des flux d'émissions biogéniques d'isoprène en molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> calculés par le modèle MEGAN dans CHIMERE le 04 août 2005 à 14h : à gauche le cas de référence, au milieu la configuration Mégapoles, à droite la configuration Tout Urbain.

### IV.1.3 Analyse des simulations à l'échelle locale

#### IV.1.3.1 Cas du 23 juin 2005

La répartition spatiale des maxima simulés d'ozone (en ppbv) est représentée en Figure IV.4 pour la journée du 23 juin 2005 dans les trois configurations. L'impact des structures urbaines sera évalué non pas par comparaison à la mesure, mais par comparaison à la simulation menée en situation dite de référence, c'est-à-dire en conditions actuelles, avec des forçages non modifiés. L'épisode d'ozone simulé dans le cas de référence est étendu spatialement avec des valeurs maximales comprises entre 80 et 100 ppbv sur la quasi-totalité de l'Europe de l'Ouest, et excédant la valeur de 140 ppbv sur la vallée du Pô - comme nous l'avons déjà vu précédemment (parties II.3.2.4 et III.2). L'Est et le Nord-Ouest de l'Europe ainsi que la partie continentale de l'Espagne et du Portugal ne sont pas touchés par cet épisode. Sur ces zones, les concentrations d'ozone n'excèdent pas la valeur de 70 ppbv. C'est donc une journée propice à la formation d'ozone, avec des pointes très fortes et de larges zones de concentrations élevées, comme nous avons pu le voir dans les précédents chapitres. Dans la configuration **Mégapoles**, l'ozone est formé dans les mêmes zones géographiques

que dans le cas de référence. Les concentrations maximales au cœur des panaches sont néanmoins accrues de 23%, de 74% et de 200% respectivement dans le panache parisien, dans le panache du sud-est de la France et dans celui de la Vallée du Pô, par rapport au cas de référence (Voir Figure IV.5). Les concentrations maximales à l'est de l'Italie simulées dans le cas de référence tout particulièrement affectées par ce scénario, et de nouvelles zones de forte pollution apparaissent, très probablement en raison de la génération d'une seconde mégapole sur le pays. Au cœur des mégapoles de ce scénario, les maxima d'ozone diminuent en revanche fortement (entre 36% et 70% pour des valeurs de références comprises entre 30 et 60 ppbv) à cause de l'augmentation de la densité des émissions de  $\text{NO}_x$ . Géographiquement, on observe **une augmentation des valeurs fortes à la sortie des structures urbaines** et une diminution des valeurs plus faibles sur les zones rurales et ce de façon quasi systématique, en raison de la disparition des émissions anthropiques. Toutefois, malgré le confinement des émissions anthropiques dans des structures très denses, il existe des panaches étendus comme ceux simulés entre Paris et Lyon ou encore au nord de Paris. Et bien qu'ils soient 10% moins concentrés que dans le cas de référence, ils indiquent **un transport réactif efficace des émissions des mégapoles sur plusieurs centaines de kilomètres** dans des milieux non réapprovisionnés en polluants primaires anthropiques. En ce qui concerne les zones où il n'y avait pas de formation significative d'ozone dans le cas de référence (Europe de l'Est par exemple), les concentrations sont cette fois diminuées de près d'un facteur 2.

Pour la troisième configuration (**Tout Urbain**), la distribution spatiale des maxima d'ozone est - à l'image des émissions - beaucoup plus diffuse, et le modèle ne simule pas de panache bien défini. Pour ce qui est des maxima précédemment simulés au voisinage des villes (dans le cas de référence), **les teneurs les plus fortes ont diminué de 20%**. À l'est de l'Europe, les concentrations sont peu différentes (différence de l'ordre du ppbv) du cas de référence. Le résultat le plus surprenant est que les grandes zones de production intense d'oxydants (Nord de l'Europe, Vallée du Pô notamment) sont toujours présentes. On retrouve ainsi dans une grande partie de l'Europe (France, BeNeLux, Italie) des concentrations élevées, d'environ 110 ppbv - c'est-à-dire seulement 10% de moins que dans le cas standard - sous le vent des villes. Les concentrations sont en moyenne 10% plus fortes sur les zones peu productrices d'ozone ce jour-ci.

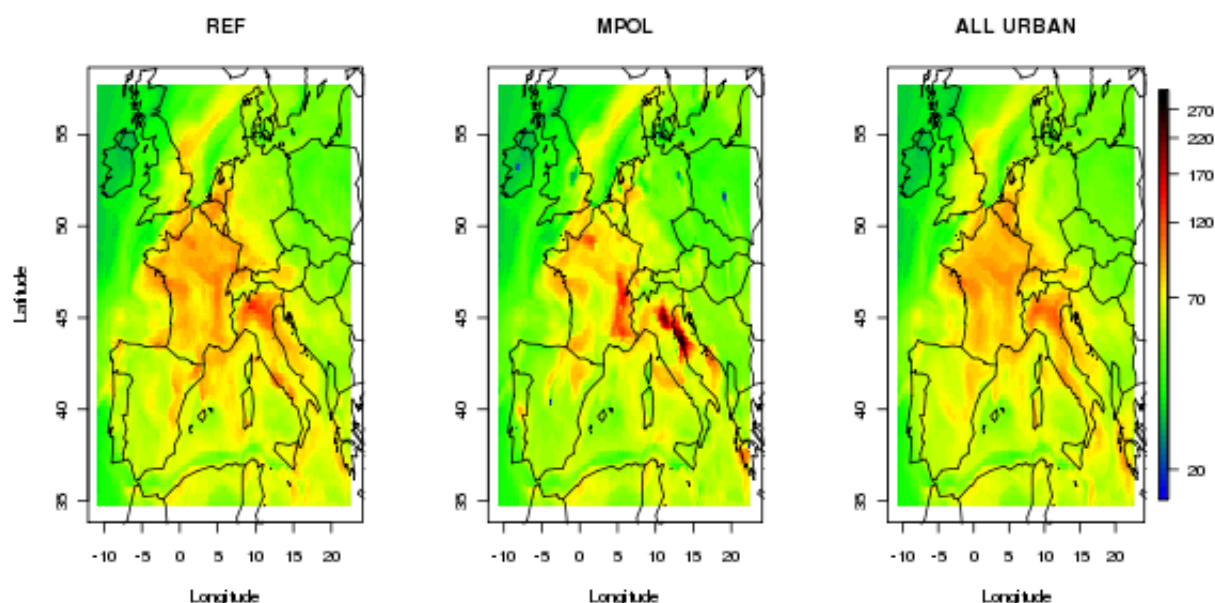


FIGURE IV.4 – Maxima d’ozone simulés (en ppbv) le 23/06/2005 : à gauche le cas Classique, au milieu la configuration Mégapoles et à droite la configuration Tout Urbain.

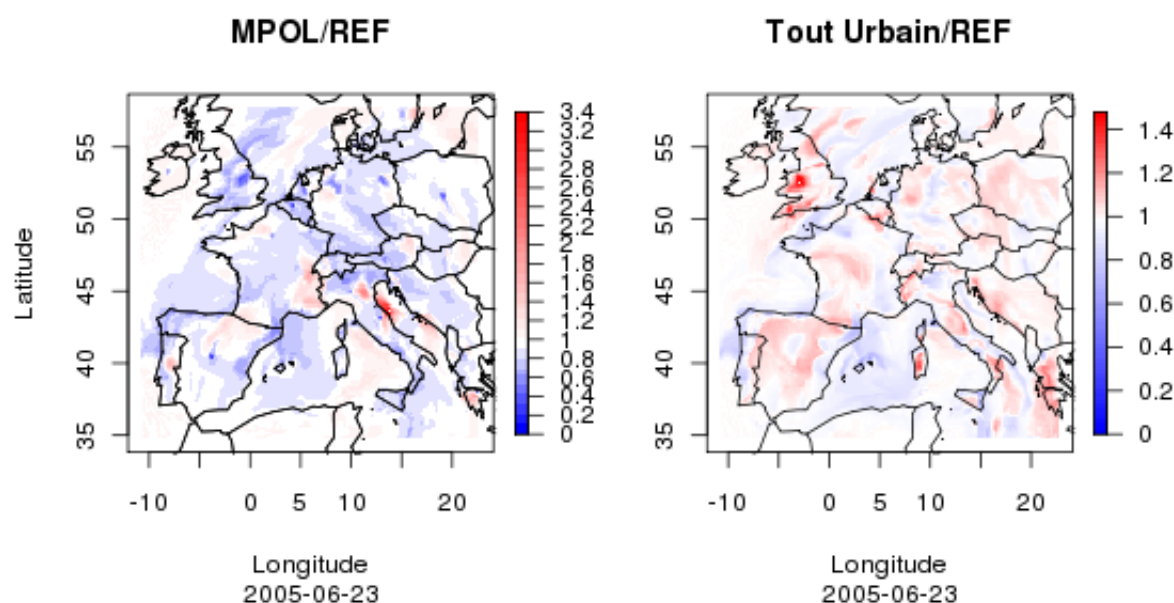


FIGURE IV.5 – Rapport des maxima journaliers simulés le 23 juin 2005 entre les configurations Mégapoles et la référence (à gauche) et Tout Urbain et la référence (à droite).

De façon inattendue, on observe donc que **la pollution en Europe possède malgré tout ses propres structures**, puisque - malgré le changement de répartition des émissions anthropiques - la distribution spatiale des zones productrices d’ozone n’est pas complètement bouleversée. Le paramètre (ou processus) gouvernant cet état de fait dans le modèle prévaut

donc sur la structuration des émissions en mégapoles plus ou moins denses en Europe. Il est possible d'identifier un premier élément de réponse à ce résultat qui pose question. En effet, la variabilité des taux surfaciques d'émissions met en lumière la région du BeNeLux, l'Angleterre et l'Italie qui apparaissent comme des émetteurs en moyenne plus intenses que le reste de l'Europe. Ainsi, leur densité moyenne d'émission pourrait en grande partie gouverner la pollution que l'on y observe quelle que soit la disposition géographique interne des émissions. Mais il n'est pas exclu que d'autres paramètres puissent participer à l'effet observé comme la distribution spatiale du dépôt d'ozone (plus fort dans certaines régions rurales ou boisées qui peuvent manquer au BeNeLux) ou encore la nature des circulations continentales et l'intensité de la dispersion des émissions (qui pourrait expliquer la pollution nord-italienne quelle que soit la configuration des émissions). Avant de pouvoir analyser et comprendre plus avant ce résultat, il faut déterminer s'il est généralisable à l'ensemble de la période ou si cet effet se produit seulement lors d'épisodes photochimiques spécifiques.

#### IV.1.3.2 Tendances sur l'ensemble de la période

Si l'exemple ci-dessus nous permet d'apprécier l'impact des structures denses d'émission sur la formation des panaches d'ozone lors d'un épisode, il ne permet pas de tirer de tendance générale qu'on ne peut obtenir qu'au travers de situations météorologiques variées. J'ai donc représenté sur la Figure IV.6 les rapports moyens des maxima journaliers d'ozone des scénarii et ceux du cas de référence, calculés sur tout l'été 2005 (juin, juillet et août). Comme précédemment, le scénario Mégapoles tend à produire des panaches plus concentrés en oxydants sur l'Italie tandis que le scénario Tout Urbain forme des panaches plus diffus mais produit des valeurs de fond en ozone plus élevées, sur un domaine plus vaste. Néanmoins, en moyenne, et contrairement au cas du 23 juin, dans le scénario Mégapoles la plupart des maxima journaliers sont diminués de 10% par rapport au scénario de référence dans le nord de l'Europe. Il apparaît donc que l'impact moyen diffère en sens de celui des jours de forte production d'ozone. Les seules exceptions sont des points particuliers de la frange méditerranéenne de l'Europe où les maxima sont augmentés de 20%. Cette situation locale s'explique très probablement par une plus forte proportion de journées semblables au 23 juin - donc favorables à la pollution photochimique - mais aussi par la nature des régimes chimiques pauvres en  $\text{NO}_x$  qu'on peut y trouver (voir partie III.3.2) : sous le vent des



sources, quand les émissions de  $\text{NO}_x$  augmentent, la production d'ozone est alors accrue. Or avec le scénario Mégapoles, les émissions qui s'exportent en mer sont beaucoup moins diluées (surface émettrice moins vaste, quantité identique). Enfin, le confinement de ces émissions très denses dans de probables phénomènes de recirculation (brise marine) permet d'exploiter plus complètement le potentiel réactif de la masse d'air, et accentue l'écart sur l'intensité finale des pointes d'ozone. Dans le nord de l'Europe, les exports de  $\text{NO}_x$  n'entraînent pas ou peu d'évolution de la production d'ozone puisque le régime reste saturé par les  $\text{NO}_x$  dans tous les cas.

Sinon, la majorité de la surface du continent est - de même que pour le nord de l'Europe - appauvrie en ozone (et donc très certainement composés anthropiques primaires) sur l'ensemble de la période pour le scénario Mégapoles : la productivité moyenne d'ozone à l'échelle continentale est donc aussi diminuée par rapport à la situation de référence. Enfin, au centre des zones émettrices, la tendance simulée le 23 juin se confirme, avec des maxima d'ozone qui ont très fortement diminué (-80%) du fait de la quantité très importante de  $\text{NO}_x$  qui est émise (voir Figure IV.2). Dans la majorité des zones européennes, condenser les émissions au sein de petites structures urbaines ne favorise ni l'intensité des pointes d'ozone à une échelle régionale ni des valeurs élevées loin des sources, lorsqu'on considère la résultante moyenne du scénario sur tout un été.

Dans le scénario Tout Urbain, les maxima d'ozone sont plus élevés que dans le cas de référence, et ce de plus de 10% en moyenne, sur une large partie du continent (notamment en Europe de l'Ouest). Le fait de diffuser les émissions tend donc à favoriser la production d'ozone sur le continent, mais il s'agit plutôt de l'apparition de nouvelles zones de production sur des zones habituellement peu concernées par la pollution photochimique. En effet, lorsqu'on se trouve dans les régions où le cas de référence présente de fortes pointes de concentration d'ozone (en Méditerranée par exemple), on observe que le scénario Tout Urbain est moins producteur d'ozone (-10% environ). Diffuser les émissions sur tout le territoire d'un pays a donc pour conséquence un lissage des champs de concentration d'ozone à l'échelle du continent, tout au moins en termes de valeurs maximales diurnes.

Les résultats obtenus lors d'un épisode (partie IV.1.3.1) ne sont pas généralisables à l'ensemble de la période. La sensibilité de la production d'ozone aux scénarii d'émissions est donc variable dans le temps, elle affecte les concentrations moyennes d'ozone de façon très contrastée selon que la situation est ou non propice à la formation d'oxydants. Afin de pouvoir expliquer ces observations, j'ai proposé de caractériser le changement de la répartition spatiale des régimes chimiques induit par les modifications de la structure des émissions anthropiques.

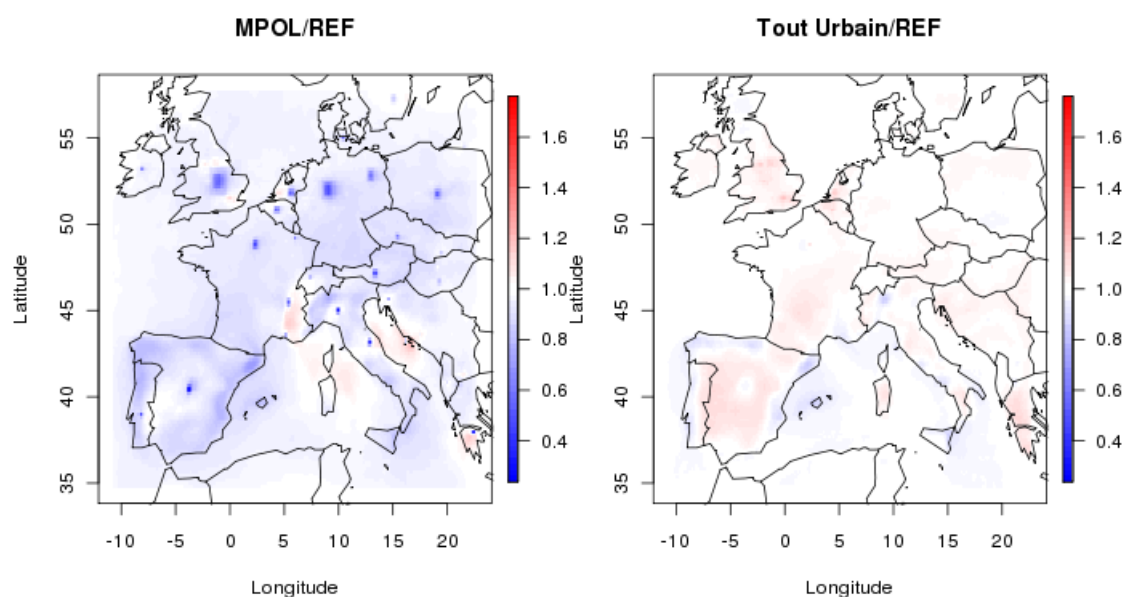


FIGURE IV.6 – Rapports moyens des maxima journaliers calculés sur tout l'été 2005 : à gauche les rapports entre le scénario Mégapoles et la référence, à droite les rapports entre le scénario Tout Urbain et la référence.

#### IV.1.3.3 Répartition des régimes photochimiques

J'ai utilisé trois indicateurs ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{O}_3+\text{NO}_x)$ ,  $\text{O}_3/\text{NO}_x$ ) de régimes chimiques décrits dans la partie III.3.2. Ils sont listés dans le Tableau IV.1. Les émissions étant très denses dans le scénario Mégapoles, il est important d'utiliser de multiple d'indicateurs afin de s'assurer de leur bonne représentativité à la fois dans le modèle mais aussi pour décrire une chimie conduisant à des valeurs d'ozone extrêmes.

TABLE IV.1 – Indicateurs des régimes chimiques, avec leurs valeurs seuils, utilisés pour cette étude.

| Indicateurs                                                       | NO <sub>x</sub> limité                                                                                     | COV limité                                                                                                 | Références                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| O <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>                                   | ≥ 15 <sup>a</sup> - 6,8 <sup>b</sup> - 60 <sup>c</sup>                                                     | < 15 <sup>a</sup> - 6,8 <sup>b</sup> - 60 <sup>c</sup>                                                     | <sup>a</sup> Tonnesen et Dennis (2000a)<br><sup>b</sup> Liang <i>et al.</i> (2006)<br><sup>c</sup> Zhang <i>et al.</i> (2009)                                                                 |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub>                   | ≥ 0,4 <sup>a</sup> - 0,2 <sup>b</sup><br>- [0,8-1,2] <sup>c</sup><br>- 0,2 <sup>d</sup> - 2,4 <sup>e</sup> | < 0,4 <sup>a</sup> - 0,2 <sup>b</sup><br>- [0,8-1,2] <sup>c</sup><br>- 0,2 <sup>d</sup> - 2,4 <sup>e</sup> | <sup>a</sup> Sillman (1995) <sup>b</sup> Sillman <i>et al.</i> (1997)<br><sup>c</sup> Lu et Chang (1998) ; <sup>e</sup> Zhang <i>et al.</i> (2009)<br><sup>d</sup> Tonnesen et Dennis (2000a) |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /(O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> ) | ≥ 0,02 <sup>a</sup><br>0,04 été <sup>b</sup>                                                               | < 0,02 <sup>a</sup><br>0,04 été <sup>b</sup>                                                               | <sup>a</sup> Tonnesen et Dennis (2000b)<br><sup>b</sup> Zhang <i>et al.</i> (2009)                                                                                                            |

Comme précédemment, les indicateurs ont été calculés selon la procédure décrite par Beekmann et Vautard (2010) tous les jours à 15h puis moyennés sur tout l'été 2005 (juin, juillet et août) pour les trois configurations d'émissions. La répartition des régimes chimiques donnée par ces trois indicateurs est représentée par la Figure IV.7 avec en bleu les régimes saturés en NO<sub>x</sub>, en rouge les régimes saturés en COV et en blanc les zones de transition.

Comme nous l'avons discuté en partie III.3.2, en situation de référence les rapports sont inférieurs aux valeurs seuil (décrites dans le Tableau IV.1) pour les grandes zones émettrices d'Europe (BeNeLux, Londres, Paris, Vallée de Pô, rails maritimes). **Dans les 3 scénarii, la répartition des régimes chimiques sur les différents pays suit les mêmes tendances, même si des différences très prononcées existent à plus petite échelle.**

Dans le scénario **Mégapoles**, les gradients des trois indicateurs sont bien plus marqués qu'en situation de référence, avec des zones de régime saturé en NO<sub>x</sub> qui se superposent beaucoup plus nettement avec les mégapoles créées (en particulier pour le premier indicateur). On ne retrouve ainsi pas l'effet « NO<sub>x</sub> saturé » simulé dans le cas de référence, dès que l'on regarde en-dehors de ces zones urbaines très denses. Le principal effet de la création de très grandes mégapoles semble donc très local, avec une pollution primaire très intense à petite échelle, et des impacts de moindre intensité sur les régimes de transformation des polluants à distance des villes. La disparition des zones en bleu dans le deuxième scénario est donc liée à la disparition des zones périurbaines plus diffuses : dans un scénario de ce type, **les alentours des mégapoles deviennent très sensibles à la quantité de NO<sub>x</sub> exportée depuis la mégapole.** Il est possible de discuter les résultats de l'indicateur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> qui représente les zones d'émissions de la configuration Mégapole comme étant dans un régime

limité par les  $\text{NO}_x$ . Ce résultat n'est effectivement pas raisonnable, la mégapole concentrant 90% des émissions anthropiques du pays (voir flux d'émissions de la Figure IV.2). J'ai donc représenté sur la Figure IV.8 les concentrations moyennes de  $\text{HNO}_3$  calculées à 15h pour les trois configurations. Il apparaît clairement qu'au sein des zones d'émissions denses de la configuration Mégapoles, les concentrations de  $\text{HNO}_3$  sont diminuées de plus d'un facteur 8 par rapport au cas de référence ce qui entraîne une augmentation du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  et donc une description de cette zone comme étant un régime limité par les  $\text{NO}_x$ . Ce résultat s'explique par le fait que la formation de  $\text{HNO}_3$  résulte la réaction  $\text{OH} + \text{NO}_2$  et que, en raison des très faibles concentrations d'ozone au cœur des mégapoles (voir Figure IV.6), la génération des radicaux OH est fortement inhibée en centre ville. Ceci entraîne une diminution de la capacité oxydante et ne favorise donc pas la formation de  $\text{HNO}_3$ . Ce résultat implique que l'utilisation de cet indicateur dans des mégapoles où les émissions sont très denses comme à Mexico City par exemple peut être délicate. Enfin, on peut noter la longue portée des émissions maritimes calculée par le modèle, qui est responsable des zones diffuses en bleu autour de la Mer du Nord, et dont le rôle dans la pollution d'échelle continentale et sur l'aggravation des phénomènes de pollution urbaine en Europe du Nord ne peut être ignoré.

L'analyse du scénario **Tout Urbain** doit tout d'abord permettre d'identifier les zones sensibles ou non aux  $\text{NO}_x$ . Elle doit également, en l'absence de mégapoles, aider à déterminer quelle a été la part des villes ou mégapoles dans la disposition des régimes chimiques tels que nous l'avons observée dans les deux premiers scénarios. Ici, à l'exception des zones marines méditerranéennes, les trois indicateurs présentent un bon accord. On note immédiatement que, comme dans le cas de référence le gradient de régimes Nord-Sud est très marqué et bien délimité, en particulier avec le dernier indicateur. La disparition des zones urbaines denses ne mène donc quasiment jamais à un franchissement des seuils de transition quel que soit l'indicateur et quel que soit le pays. En revanche, et ceci se voit principalement avec le dernier indicateur, le gradient est lissé et les valeurs des rapports tendent presque systématiquement vers les valeurs de transition : l'étalement urbain efface partiellement les contrastes creusés par la présence des villes, qu'elles soient celles du scénario de référence ou du scénario Mégapoles. C'est le même phénomène que nous observons sur les pointes d'ozone. Si l'on regarde l'exemple de la France (deux premiers indicateurs) et de l'Italie (deuxième et troi-

sième indicateurs), qui présentent un gradient de régime chimique du Nord au Sud semblable au cas de référence malgré l'homogénéité des émissions anthropiques sur leur territoire, nous voyons bien que **d'autres paramètres que la densité urbaine ont un rôle déterminant sur les régimes d'évolution chimique des polluants : il s'agit ici probablement des conditions météorologiques ou de dispersion, ou encore des gradients d'émissions biogéniques de COV**. Enfin, la démarcation très prononcée des valeurs du premier et du troisième indicateurs le long de plusieurs frontières nationales montre que **ce sont aussi les densités nationales d'émission** plutôt que la présence ou non de grandes villes qui vont gérer la forme générale et l'ampleur du gradient de grande échelle sur les régimes chimiques. Et ceci bien que les transports transfrontaliers de polluants internes au continent européen prennent une part majeure au mélange et aux rapports des polluants entre eux. Les régimes chimiques ayant des répartitions très proches dans les trois scénarii, il est donc normal de retrouver pour des conditions météorologiques identiques, les mêmes structures ou la même répartition des « panaches » d'ozone avec des intensités différentes entre les trois scénarii.

Ainsi, le modèle prévoit qu'en Europe, la répartition des régimes chimiques à grande échelle ne soit pas gouvernée par la nature des structures urbaines mais qu'elle soit au moins majoritairement gouvernée par la dynamique atmosphérique qui prévaut à un endroit donné, par la répartition des pays émetteurs qui impose un gradient Nord Sud des émissions de  $\text{NO}_x$ , et par la répartition des émissions biogéniques. Néanmoins, les gradients peuvent être lissés ou accentués, et la disparition ou la création de zones non urbanisées joue sur la présence ou non de régions limitées en  $\text{NO}_x$  autour des émetteurs et sur tout le continent. Cet effet est retrouvé sur la simulation des maxima d'oxydants diurnes.

Dans la configuration Mégapoles, la plupart des concentrations d'ozone sur l'Europe ont ainsi tendance à diminuer à cause du manque d'oxydes d'azote en zone non urbaine, mais au sortir des villes l'export de  $\text{NO}_x$  en zone fortement limitée en  $\text{NO}_x$  favorise la production d'ozone lorsque la météorologie est favorable. À l'opposé, dans la configuration Tout Urbain, les maxima d'ozone ont tendance à diminuer là où l'on avait des panaches et à augmenter sur le reste du continent, qui devient émetteur dans ce scénario. Bien que les sensibilités

de la production d'oxydants aux émissions soient peu modifiées, l'impact sur les valeurs maximales d'ozone dans les panaches anthropiques est important. Nous allons évaluer l'impact de ces modifications à plus grande échelle, sur l'évolution temporelle des concentrations atmosphériques de fond.

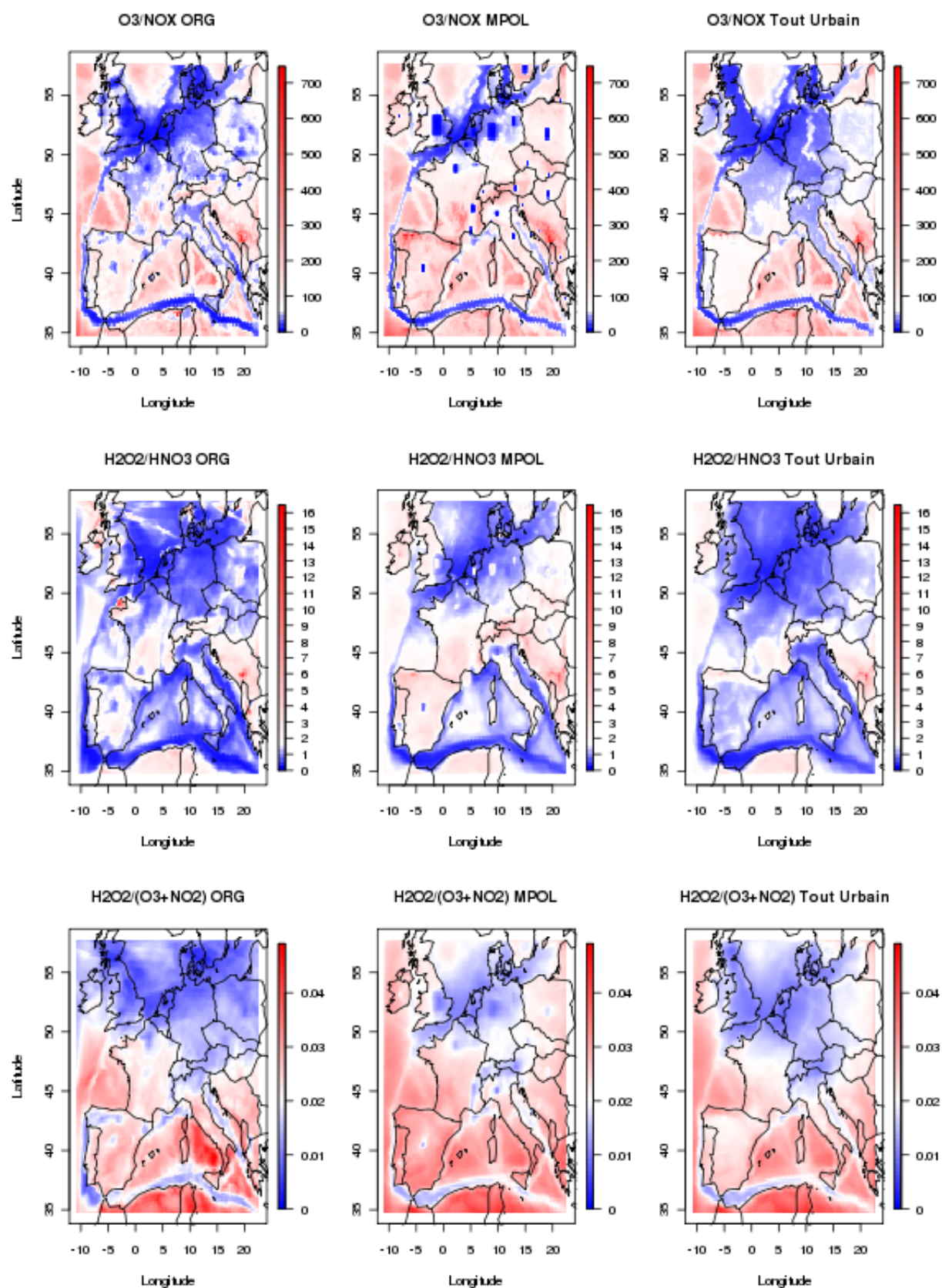


FIGURE IV.7 – Représentation des régimes chimiques. À gauche pour le cas de référence, au milieu le scénario Mégapoles et à droite le scénario Tout Urbain. De haut en bas les moyennes estivales calculées à 15h du rapport des concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{HNO}_3$ , d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et de la somme des concentrations d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_2$  et enfin d' $\text{O}_3$  et de  $\text{NO}_x$ .

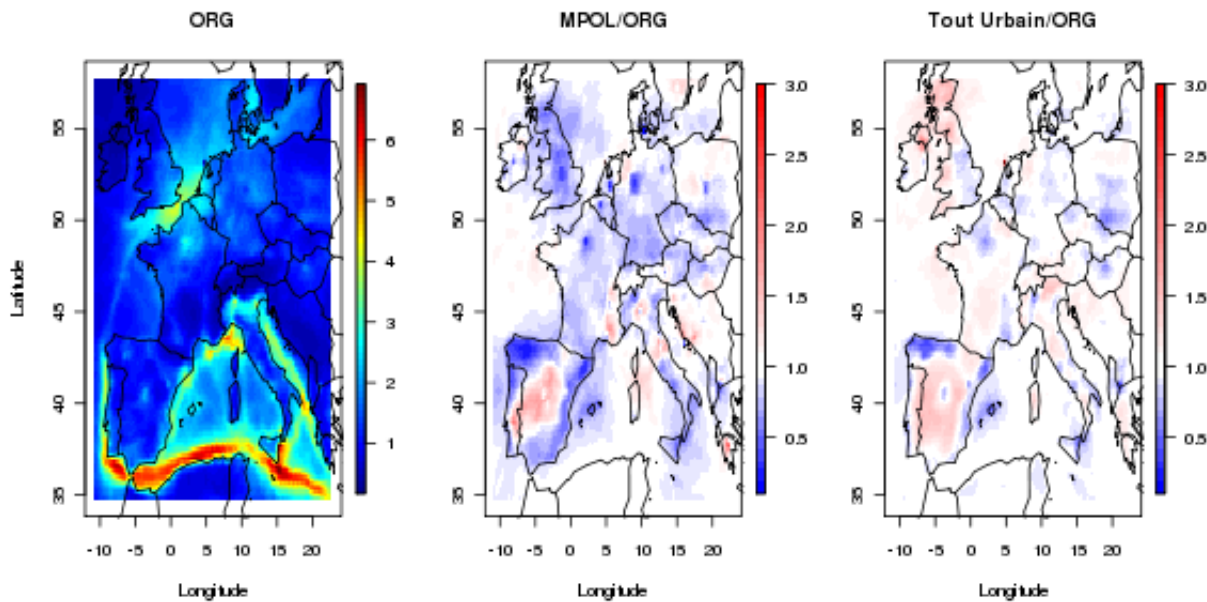


FIGURE IV.8 – Concentrations estivales moyennes de  $\text{HNO}_3$  (ppbv) calculées à 15h : à gauche la configuration de référence, au milieu le rapport entre la configuration Mégapoles et la référence et à droite le rapport entre la configuration Tout Urbain et la référence.

#### IV.1.4 Impact des structures urbaines à grande échelle

Afin de quantifier l'impact de la production d'oxydants du continent Européen sur le reste du globe, j'ai intégré horizontalement et verticalement la quantité d'ozone présente sur tout le domaine dans les trois configurations d'émissions. La courbe bleue de la Figure IV.9 représente l'évolution horaire de la quantité totale d'ozone en Tg pour le cas de référence. Les rapports horaires entre les quantités d'ozone calculées pour le scénario Mégapoles et le cas de référence sont représentés en rouge, ceux calculés entre le scénario Tout Urbain et le cas de référence sont représentés en vert. Enfin la courbe noire représente l'évolution temporelle du rapport entre les quantités intégrées d'ozone des configurations Mégapoles et Tout Urbain. La quantité intégrée d'ozone sur le domaine de référence est de 3,13 Tg et varie entre 2,9 pour le 25 août et 3,4 Tg pour le 16 juillet avec un cycle diurne classique des basses couches atmosphériques. En moyenne, le rapport entre la configuration Mégapoles et le cas de référence est de 0,973 contre 1,006 pour le rapport de la configuration Tout Urbain et de la référence. Dans le cas Tout Urbain, la quantité totale d'ozone est toujours supérieure au cas de référence : **l'étalement des émissions anthropiques sur tout le territoire**



d'un pays a pour principal effet de favoriser l'accumulation d'ozone à une large échelle. À l'inverse, dans le cas Mégapoles, la quantité d'ozone est toujours inférieure à la quantité d'ozone du cas de référence. Bien que formant des panaches plus riches en ozone à la sortie des villes dans des conditions favorables à sa production, **la densification extrême des émissions entraîne une légère diminution des concentrations de fond en ozone sur le continent**. On remarque également que **plus la quantité d'ozone est importante sur le domaine, plus le rapport des quantités d'ozone entre le cas Mégapoles et la référence décroît** (21 juin ou 15 juillet par exemple), car la production locale compense alors la diminution des concentrations sur tout le reste du domaine. **Cette production locale constitue donc un signal visible à grande échelle et fortement variable avec la situation météorologique**. Il existe ainsi un effet sensible de la structuration en mégapoles à grande échelle. Dans la suite de ce travail une étude plus réaliste d'évolution des zones urbaines, devrait permettant d'estimer l'ampleur de l'impact toutes échelles d'une évolution de la structure urbaine dans les capitales européennes.

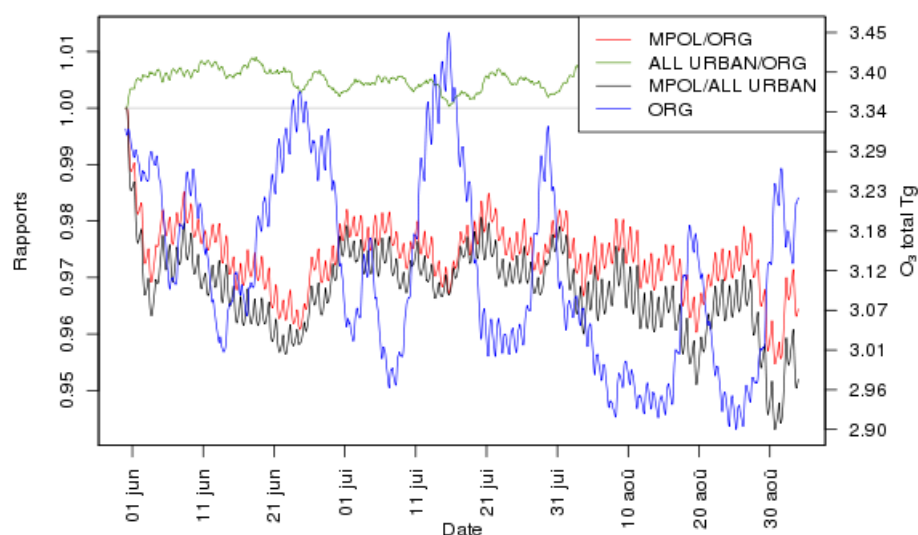


FIGURE IV.9 – Évolution de la quantité d'ozone intégrée sur tout le domaine. En bleu sur l'échelle de droite, la variation de la quantité d'ozone calculée pour le cas de référence. Les rapports entre les configurations Tout Urbain et la référence sont représentés en vert sur l'échelle de gauche. Les rapports entre la configuration Mégapoles et la référence ainsi que ceux avec la configuration Tout Urbain sont respectivement représentés en rouge et en noir.

## IV.2 Impact de l'évolution des structures urbaines

La forme d'une zone urbaine n'est pas figée dans le temps. Nous avons vu que la population urbaine avait fortement augmenté durant les dernières décennies, et cela s'est reporté sur la densité ou la surface d'habitation (donc de bâti, et d'émission) de la plupart des mégapoles européennes depuis les années 1970. En France par exemple on observe que les couronnes périurbaines se sont particulièrement développées depuis 1962 : entre 1962 et 2006, la population a augmenté de 9% dans les centres-villes, de 70% dans les banlieues des grandes villes et de 80% dans les couronnes périurbaines (Insee, recensements de la population). D'après un rapport de l'EEA (Agency, 2006), ce modèle de développement vers la périphérie des villes a également été observé dans d'autres pays européens (Luxembourg, Portugal, Espagne, Allemagne). Ce mode de développement, dit d'étalement urbain, n'est pas sans conséquence sur l'environnement. L'impact le plus visible en est la diminution de la surface des terres agricoles qui sont remplacées par des zones urbaines en périphérie des villes. Un impact plus indirect est l'augmentation de l'imperméabilité des surfaces qui entraîne une diminution des contenus en eau dans les sols ainsi qu'une diminution de l'activité bactérienne et donc de l'absorption du CO<sub>2</sub> par le sol. Un rapport de l'EEA (Agency, 2006) estime qu'en Allemagne, 52% du sol dans les zones bâties est devenu imperméable. La ville de Munich fait exception à ce modèle de développement. Entièrement détruite pendant la guerre, elle a bénéficié d'un plan d'urbanisme élaboré qui en fait une des villes les plus compactes d'Europe.

Quel est - en termes d'impact sur la qualité de l'air - la conséquence de ces choix d'urbanisation ? Les mégapoles avec des banlieues étendues et donc des émissions plus denses en périphérie, ont-elles plus d'impact sur leur environnement atmosphérique que des mégapoles avec des centres-villes très denses et des banlieues plus « aérées » ?

### IV.2.1 Les scénarii retenus

Afin de reproduire ces deux modèles de développement des zones urbaines, j'ai réalisé deux scénarii de répartition des émissions. Dans ces scénarii, j'ai choisi de traduire les conséquences de l'augmentation de population urbaine en une augmentation des activités anthropiques, et donc de leurs rejets atmosphériques. À partir des données d'utilisation des sols

*GLOBCOVER* (300m) décrites dans la partie II.1.4.1, j'ai discriminé les émissions urbaines provenant du cœur des villes et celles des zones de banlieue en fonction de la surface urbaine de chaque maille. Dans un premier scénario (intitulé « Mégapole2 »), j'ai augmenté toutes les émissions anthropiques (toutes espèces et tous secteurs confondus) d'un facteur 2 dans les centres villes de 4 mégapoles européennes (Londres, Paris, La région du BeNeLux et la Vallée du Pô définies dans la partie III.3 afin de simuler une densification de la population urbaine d'un facteur au moins 2 (sans prendre en compte à ce stade des travaux les changements de dépense ou de consommation énergétique par habitant). À l'inverse, pour simuler l'étalement urbain, j'ai augmenté les émissions dans les banlieues jusqu'à atteindre, pour chaque polluant émis, le même incrément total en masse dans les émissions. La comparaison des résultats des scénarii se fera donc à émission totale constante.

La Figure IV.10 représente la différence des flux d'émissions anthropiques de  $\text{NO}_2$  sur une partie du maillage de  $0,16^\circ$  de résolution (Voir Tableau F.1 en Annexe F), en molécules. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , pour le scénario le plus dense (Mégapole2) et pour le scénario le plus épars (Banlieues). À l'échelle continentale, augmenter les émissions des centres villes des quatre mégapoles européennes d'un facteur 2 représente une augmentation de 6% des émissions anthropiques du continent. Contrairement au test de sensibilité proposé précédemment, le test réalisé ici permet de représenter une occupation du sol plus réaliste en prenant en compte les structures urbaines préexistantes.

Comme précédemment, je m'attacherai dans un premier temps à décrire l'impact de ces choix de développement sur la répartition géographique des zones productrices de photo-oxydants puis à une plus large échelle. Afin de savoir si la croissance des villes peut engendrer des transports intercontinentaux différents en fonction de leur état de développement, les résultats seront analysés au travers des voies d'exports privilégiées de chaque mégapole.

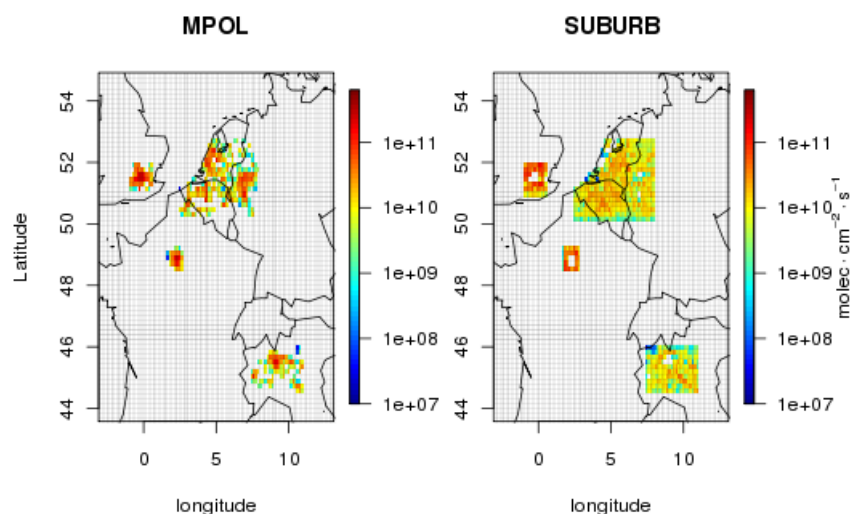


FIGURE IV.10 – Différences entre les flux d'émissions ( $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) de  $\text{NO}_2$  des scénarii proposés et ceux du cas de référence à 8h en août 2005 : à gauche le scénario Mégapole2 et à droite le scénario Banlieues.

## IV.2.2 Impact de l'évolution urbaine sur la qualité de l'air

Afin de quantifier les différences de répartition et d'intensité des panaches formés par chaque mégapole, j'ai représenté sur la Figure IV.11 le rapport moyen des maxima journaliers d'ozone entre les scénarii et la référence en haut (Mégapole2 à gauche et Banlieues à droite) ainsi qu'entre les deux scénarii (en bas), sur toute la période estivale 2005. **Pour les deux scénarii, on voit apparaître un gradient spatial important avec une diminution de 20% des maxima au nord de l'Europe pour le scénario Mégapole2, et une diminution de 10% pour le scénario Banlieues par rapport à la référence. Le sud de l'Europe est quant à lui soumis à une augmentation de 10% de l'intensité des maxima journaliers d'ozone dans les deux scénarii.** Comme précédemment (parties III.3.2 et IV.1), les régimes chimiques au sud de l'Europe sont caractérisés par de forts rapports  $\text{COV}/\text{NO}_x$  qui entraînent une augmentation de la production d'ozone avec l'augmentation des émissions anthropiques de la Vallée du Pô. La figure en bas à gauche représente la moyenne des rapports journaliers des maxima d'ozone entre les deux scénarii. Comme on peut s'y attendre, dans les centres villes la titration de l'ozone par les  $\text{NO}_x$  est accrue dans le scénario Mégapole2 (+15%), mais l'effet est compensé par un accroissement de la production d'ozone en banlieue. C'est exactement l'inverse que CHIMERE simule

dans le second scénario, avec une diminution des concentrations d’ozone en banlieue. **Les différences entre les deux scénarii restant essentiellement confinées à l’endroit où les émissions ont été modifiées (Figure IV.10), il n’apparaît donc pas d’effet important de l’augmentation des émissions sur les panaches d’ozone sortant des mégapoles.** Pour compléter cette analyse, il faut identifier les voies d’exports privilégiées des polluants primaires par les mégapoles ainsi que leur importance dans chaque scénario.

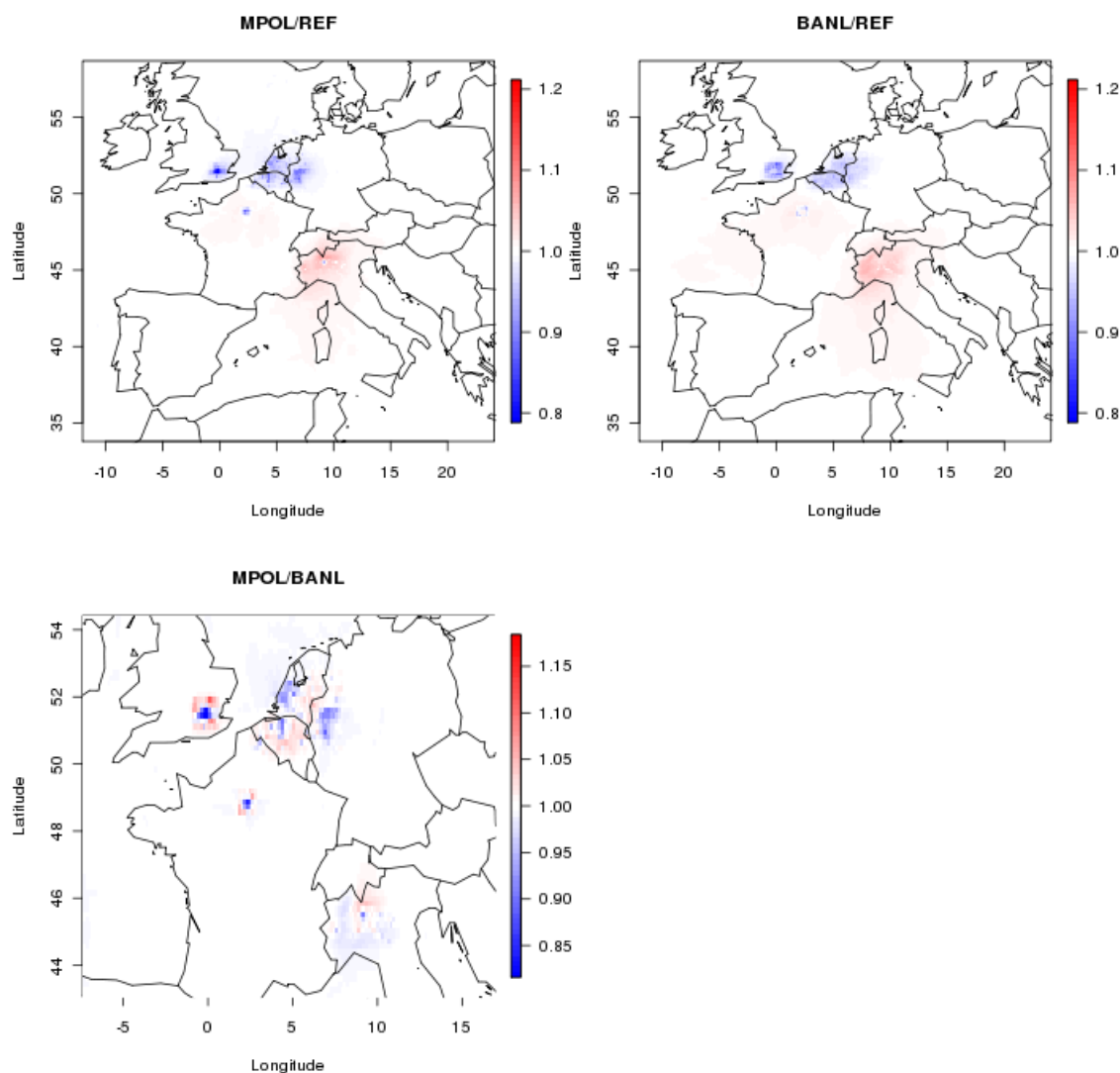


FIGURE IV.11 – Moyenne des rapports journaliers des maxima calculée sur tout l’été 2005 : à gauche la moyenne des rapports journalier des maxima entre le scénario Mégapole2 et la référence, à droite les rapports journaliers entre les maxima du scénario Banlieues et la référence et en bas la moyenne des rapports journalier entre les maxima des deux scénarii (extrait centré sur les mégapoles).

### IV.2.3 Modification des voies d'exports privilégiées

#### IV.2.3.1 Émissions de traceurs en situation de référence

Pour mener cette étude, j'ai utilisé pour chacune des quatre mégapoles un traceur des émissions de CO, comme décrit précédemment. Ainsi, quatre espèces inertes ont été introduites dans le modèle avec le même profil spatial et temporel et en quantités identiques au CO émis par chacune de ces quatre mégapoles (Figure IV.12).

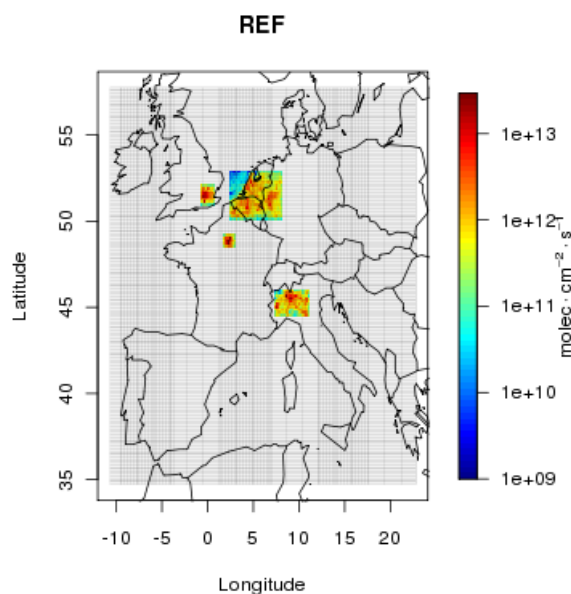


FIGURE IV.12 – Flux d'émissions (molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) des traceurs passifs dans le cas de référence à 8h en août 2005.

Ces composés-traceurs vont être transportés de la mégapole où ils sont émis vers l'extérieur. Plus le traceur sera concentré, plus la voie de transport est privilégiée i) soit par une augmentation des fréquences des exports (accumulation le long d'un axe), ii) soit par la structure des émissions qui dépend de la morphologie de chaque mégapole. En effet, l'avantage de cette méthode, comme le représente la Figure IV.12, réside dans le fait que les émissions de traceurs sont réparties spatialement comme les émissions de CO. La structure des émissions de traceurs est donc hétérogène et liée au choix de développement urbain. À l'aide de ces traceurs, il est donc possible d'identifier les voies de transport des composés primaires émis de façon hétérogène par les mégapoles (Voir partie III.3.5). Afin d'identifier ces voies d'exports, j'ai représenté sur la Figure IV.13 les moyennes des concentrations de chaque traceur sur tout l'été 2005. Elles sont comme précédemment très importantes sur les

zones d'émissions (plusieurs centaines de ppbv) et décroissent lorsqu'on s'éloigne de la zone d'émission pour atteindre des valeurs très faibles ( $<1$  ppbv) à environ 500 kilomètres autour de la zone d'émission. On peut ainsi représenter les voies d'exports majoritaires sur cette période (en accord avec le Chapitre III) :

- La Vallée du Pô exporte majoritairement en direction de l'est et du sud
- La région du BeNeLux impacte toute sa bande de latitude entre  $45^{\circ}\text{N}$  et  $55^{\circ}\text{N}$
- Paris exporte de façon non préférentielle sur une bande de latitude entre  $45^{\circ}\text{N}$  et  $50^{\circ}\text{N}$
- Londres exporte principalement sur la Manche.

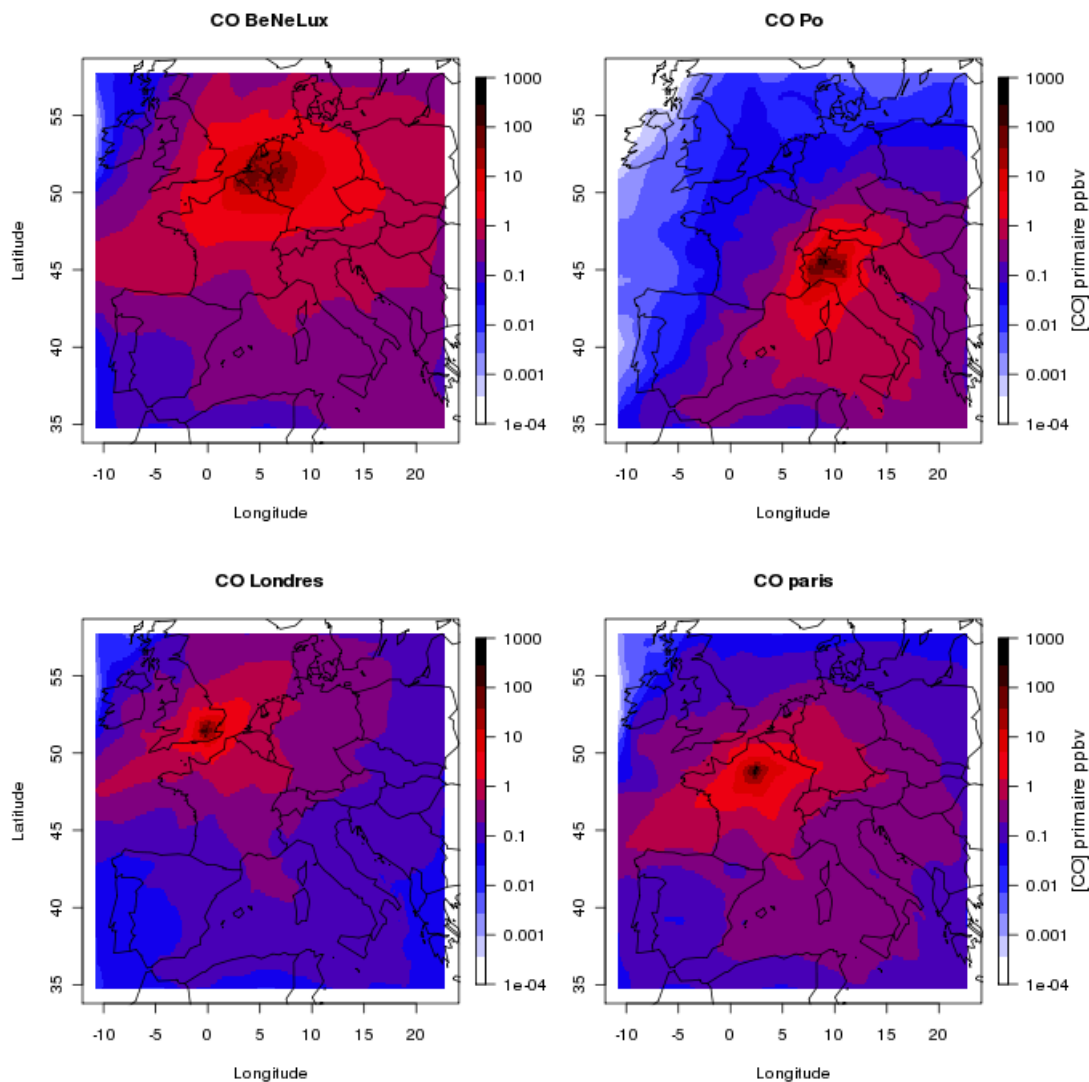


FIGURE IV.13 – Moyennes (juin, juillet, août) des concentrations (ppbv) de traceurs de CO primaire émis par chaque mégapole : de haut en bas et de gauche à droite les émissions de la région du BeNeLux, de la Vallée du Pô, de Londres et de Paris.

Si cette figure permet de définir les voies d'exports majoritaires des composés primaires au cours de l'été 2005 pour les quatre mégapoles, elle ne permet pas de définir le rayon d'impact vu en partie III.1 comme étant la part de CO primaire provenant de la mégapole par rapport au CO total. C'est pourquoi j'ai représenté ce paramètre sur la Figure IV.14 moyenné sur tout l'été 2005. Les émissions de CO au sein des quatre mégapoles contribuent à hauteur de 80% aux concentrations de CO total, puis ce pourcentage diminue. Nous avons démontré dans la partie III.3.5 que la variabilité interannuelle des voies d'exports des mégapoles de la région du BeNeLux et de la vallée du Pô était très faible, ce qui rend ce résultat généralisable à une période plus grande. Le rayon d'impact défini ici est très semblable à celui défini dans les parties III.1 et III.3.5 avec **un impact de chaque mégapole qui devient inférieur à 10% après plusieurs centaines de kilomètres.**



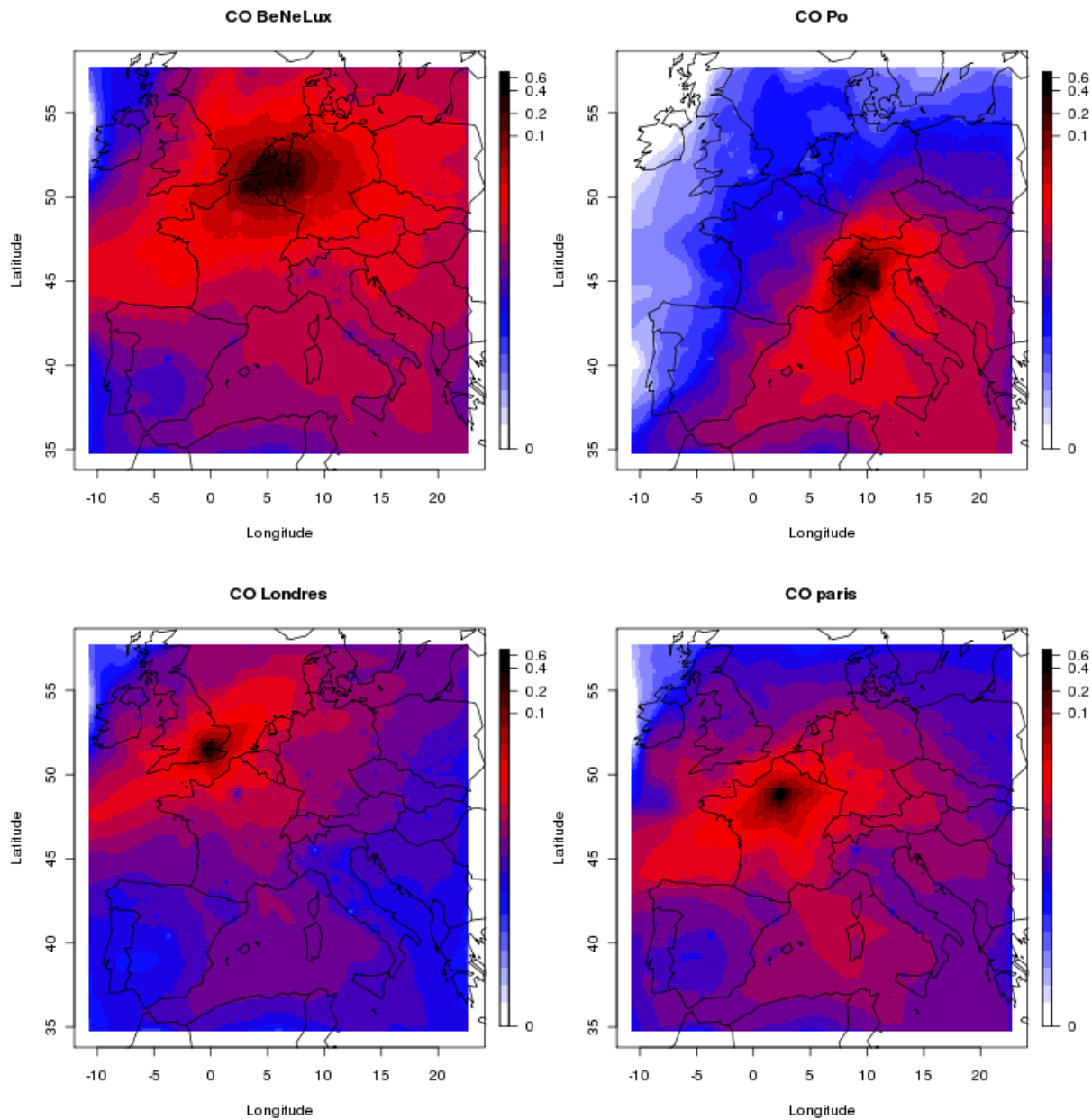


FIGURE IV.14 – Part de CO primaire émis par les mégapoles et calculée sur tout l’été 2005 : de haut en bas et de gauche à droite les émissions de la région du BeNeLux, de la Vallée du Pô, de Londres et de Paris.

#### IV.2.3.2 Impact du changement de configuration d’émissions

Pour pouvoir comparer entre les deux scénarii les quantités de traceurs exportés, j’ai représenté sur la colonne de gauche de la Figure IV.15 la moyenne des concentrations de ces quatre traceurs pour le scénario Mégapole2 et sur la colonne de droite le rapport des concentrations moyennes de chaque traceur entre les deux scénarii. Sur les zones émettrices, les différences entre les deux scénarii restituent principalement la modification de la répartition

des émissions (qui atteint 50% comme prévu), et plus on s'éloigne de la mégapole plus on voit apparaître les différences dues au processus d'export. Pour les quatre mégapoles, les voies d'exports privilégiées restent inchangées mais on peut localement observer des différences de quelques pourcents :

- Dans la Vallée du Pô, les concentrations de traceurs sont plus importantes au centre de la zone urbaine, et au nord de la vallée dans le scénario Mégapole2 : la direction Nord est une voie d'export plus fortement privilégiée dans ce scénario. Cette différence explique la titration de l'ozone plus importante centrée sur la ville de Milan (Figure IV.11). Elle indique également l'export d'une densité plus grande de composés primaires vers les zones périphériques du nord de la vallée, et donc la production d'ozone plus importante au nord de Milan vue en Figure IV.11. À longue distance, cet effet s'estompe, mais une partie observable des polluants primaires va être transmis préférentiellement vers le Nord de l'Europe dans le scénario Banlieues. Cet élément, bien que mineur, contribue à changer les transports transfrontaliers de polluants primaires en Europe.
- Pour le BeNeLux, les principales différences se trouvent sur les zones d'émissions, avec une tendance du scénario Mégapole2 à exporter plus à l'Ouest et au Nord mais dans une faible proportion (<10%)
- Pour la mégapole parisienne, les principales différences se trouvent sur les zones d'émissions, avec une tendance du scénario mégapole à exporter moins au sud-ouest mais également dans une faible quantité (<10%). Sur le schéma, on suit la diminution des exports sur plusieurs milliers de kilomètres vers l'ouest et il est visible au large sur l'Océan Atlantique ce qui a beaucoup d'importance, étant donné que cet océan est un milieu propre, facilement perturbé par les exports des continents.
- Pour la ville de Londres, les principales différences se trouvent sur les zones d'émissions, avec une tendance à exporter moins de polluants primaires au nord (<10%) sur la mer.

Finalement, pour les quatre mégapoles européennes, **les principales différences se trouvent sur les zones d'émissions**, et - bien qu'à distance des villes les polluants exportés ne représentent que de faibles quantités - leur export est souvent significativement modifié le long d'une direction géographique. Il se trouve que les voies d'exports modifiées ne sont pas celles identifiées comme majoritaires, ce qui relativise l'effet à longue distance de ces choix de développement urbain. **Lorsque les changements dans l'export se font**

vers des surfaces continentales, on peut conclure que la production de photo-oxydant à longue distance reste peu sensible à la répartition des émissions des mégapoles. Lorsque ce transport se fait vers un milieu sensible (mer), ces changements peuvent avoir de grandes répercussions sur sa capacité oxydante.

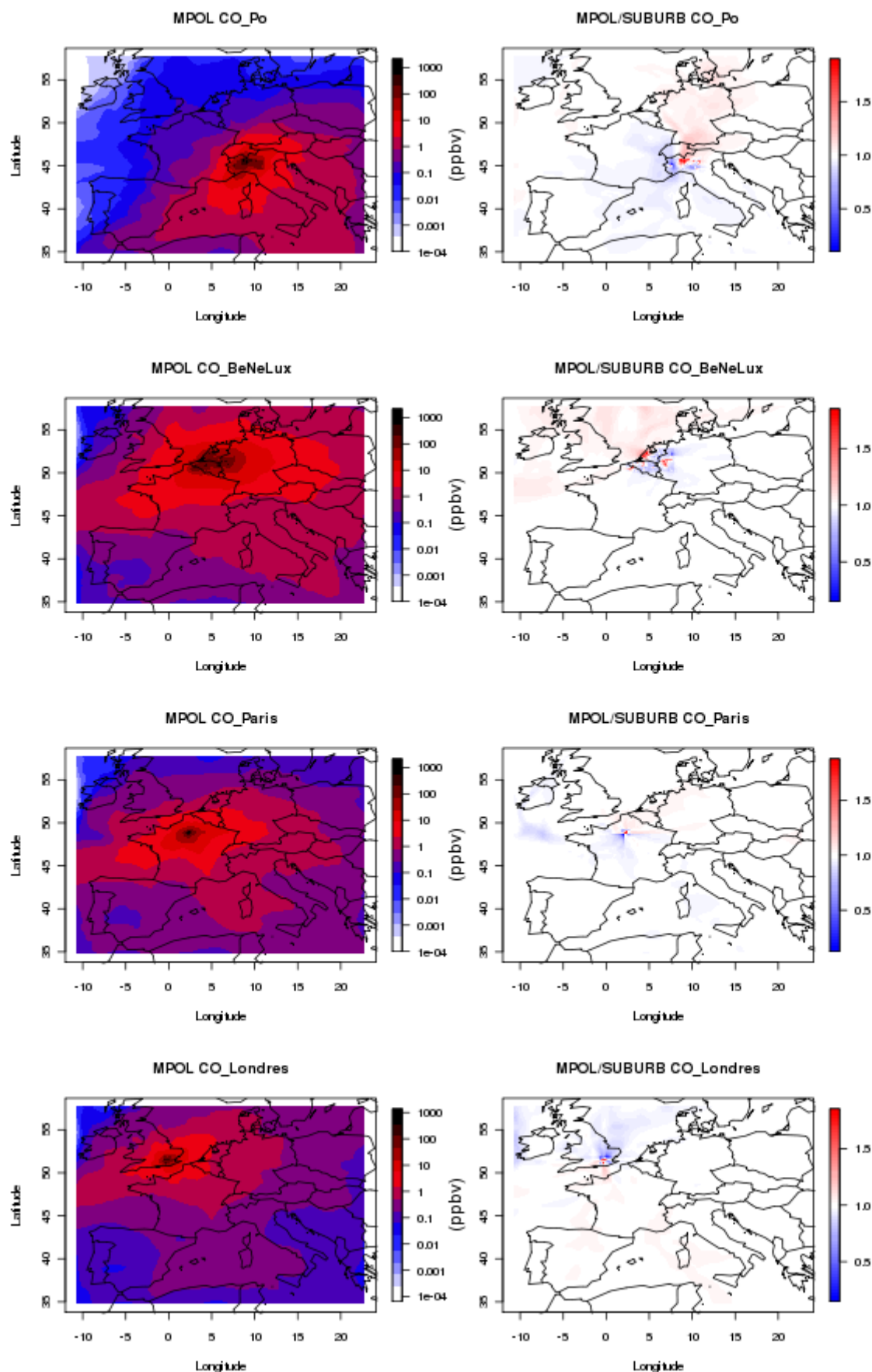


FIGURE IV.15 – Moyennes (ppbv) estivales des concentrations de traceurs de CO émis sans les quatre mégapoles européennes (Vallée du Pô, BeNeLux, Paris et Londres) à gauche. À droite : Rapport des concentrations moyennes de traceurs entre le scénario Mégapole2 et le scénario Banlieues.

#### IV.2.4 Analyse des changements à grande échelle

Afin de quantifier l'impact des choix de développements urbains des mégapoles en Europe sur une large échelle, comme précédemment, j'ai intégré horizontalement et verticalement la quantité d'ozone présente sur tout le domaine dans les trois configurations d'émissions. La courbe bleue de la Figure IV.16 représente l'évolution horaire de la quantité totale d'ozone en Tg. Les rapports entre les quantités d'ozone calculées pour le scénario Mégapole2 et le cas de référence sont représentés en rouge, ceux calculés entre le scénario Banlieues et le cas de référence sont représentés en vert. Enfin la courbe noire représente l'évolution temporelle du rapport entre les quantités d'ozone intégrées sur le scénario Mégapole et le scénario Banlieues.

Dans le cas de référence en moyenne la quantité d'ozone est de 3,28 Tg et varie entre 3,01 Tg (25 août) et 3,62 Tg (16 juillet) en suivant le cycle diurne classique imposé par les périodes de formation/destruction d'ozone des basses couches. Le rapport moyen entre la quantité d'ozone du scénario Mégapole2 et la référence est de 1,0014 contre 1,0016 pour le scénario Banlieues. Ainsi l'augmentation de la titration de l'ozone due à l'augmentation des émissions n'est jamais dominante à l'échelle continentale.

Comme précédemment, le scénario où les émissions sont plus diffuses (Banlieue) a tendance à former plus d'ozone que le scénario où les émissions sont plus denses. Les rapports entre les scénarii et la référence varient également avec l'évolution de la quantité totale d'ozone présente sur le domaine : plus il y a d'ozone, plus ces rapports sont importants. L'évolution temporelle de la quantité d'ozone continental, est donc fortement corrélée à celle des mégapoles. L'ampleur de cette variabilité est un indicateur de l'importance du rôle des mégapoles sur l'ozone total en Europe puisqu'elles seules sont modifiées. L'augmentation de l'ozone total de 0,004 (au maximum) pour une modification des émissions d'un facteur 0,06 trahit un impact total modéré à grande échelle. Mais l'accumulation de ces effets pourrait à terme contribuer à la modification du bruit de fond continental, qui a probablement en retour un fort impact sur les mégapoles.

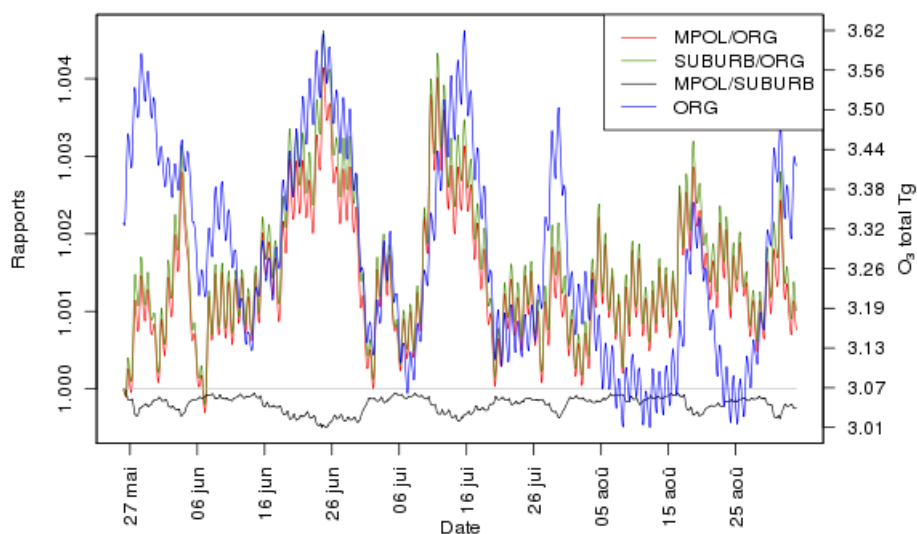


FIGURE IV.16 – Évolution de la quantité d’ozone intégrée sur tout le domaine. En bleu sur l’échelle de droite, la variation de la quantité d’ozone calculée pour le cas de référence. Les rapports entre le scénario Banlieues et le cas de référence sont représentés en vert sur l’échelle de gauche. Les rapports entre le scénario Mégapole2 et le cas de référence ainsi que ceux avec le scénario Banlieues sont respectivement représentés par en rouge et en noir.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

L'objectif de cette thèse était de quantifier l'impact multi-échelles des mégapoles européennes. Dans un premier temps, je me suis attaché à développer une version du modèle CHIMERE dédiée à l'étude de ces grands centres urbains et de leurs impacts atmosphériques : i) j'ai intégré puis validé un calcul de flux dans le modèle, ii) j'ai implémenté et évalué l'apport d'un schéma chimique gazeux plus fin, représentant l'état de l'art le plus récent pour ce type d'études et enfin, iii) j'ai développé et validé une configuration de calcul dédiée à l'étude des interactions d'échelles. Ces développements ont été intégrés à plusieurs de mes études et ils ont permis de caractériser i) le rayon d'impact des principales mégapoles européennes en termes de pollution primaire, ii) la composition d'un panache exporté par une mégapole en conditions favorables à la production d'oxydants, iii) l'intensité des exports de polluants de deux mégapoles sur 10 années avec leur variabilité interannuelle, iv) les voies d'exports privilégiées des polluants par les principales grandes zones urbanisées d'Europe, v) l'impact des structures urbaines sur la pollution photo-oxydante en Europe et enfin vi) l'impact des différents choix de développement des structures urbaines sur la nature et l'ampleur de la pollution en Europe.

La question de l'influence des mégapoles sur leur environnement se pose au vu des chiffres en constante augmentation relatifs au nombre, à la surface ou encore à la densité d'activité anthropique de ces villes ou zones urbaines dépassant les 5 à 10 millions d'habitants. Mais en termes de sciences atmosphériques, elle se pose principalement parce que ces villes géantes sont un élément central du système émission-transport-transformation de polluants, et que leur taille à la frontière des échelles locales et régionales laisse craindre des transferts de polluants intenses et rapides sur des échelles bien plus grandes passant de la dégradation de la qualité de l'air à une perturbation du climat. Les travaux de cette thèse, qui reposent sur la mise en place de deux grands projets de recherche européens (MEGAPOLI et CityZen),

ont cherché à intégrer ce questionnaire sur les mégapoles au travers de deux grands axes :

- Tout d'abord en apportant des éléments de réponse à la question suivante : « comment en termes de nature, d'intensité et de variabilité temporelle s'exprime leur impact continental ? ».

De ce point de vue les résultats obtenus sur deux mégapoles montrent que, comme on pouvait le prévoir, le bilan des mégapoles est fortement en faveur de l'export de polluants primaires (tels que le  $\text{NO}_2$  ou les particules de type  $\text{PM}_{10}$  d'origine anthropique). Toutefois, malgré les fortes émissions de particules recensées dans la Vallée du Pô, il semblerait que cette région soit majoritairement influencée par l'import d'aérosols d'origine marine. Le bilan est plus complexe pour les polluants secondaires puisque, au Nord, le BeNeLux exporte une grande quantité d'ozone et peut donc contribuer de façon directe à augmenter ses niveaux de fond dans la région environnante. À l'opposé, en zone méditerranéenne, le cas de la Vallée du Pô montre que le bilan peut être en faveur de l'import. La raison pourrait être un niveau de fond particulièrement élevé dans cette zone, mais aussi probablement un impact indirect de la Vallée du Pô elle-même qui, en exportant des  $\text{NO}_x$ , contribue à former de l'ozone qui recircule alors dans ces régions côtières. Ce résultat contribue à mettre en lumière le très grand rôle des configurations régionales (relief, zone côtière...) sur le bilan instantané et moyen des émissions des mégapoles sur leur environnement.

Ce résultat est en effet confirmé par l'estimation du rayon d'impact des mégapoles, réalisée sur des simulations de 10 années consécutives, et sur les mêmes deux mégapoles. Ainsi j'ai pu démontrer que les émissions primaires de la Vallée du Pô avaient tendance à rester confinées dans un rayon moyen de 200 km, contrairement aux émissions de la région du BeNeLux qui peuvent être transportées sur une plus large surface (au-delà de 500 km). La quantité de CO primaire dans cette région représente plus de 10% du CO totale sur plus de  $1,2 \cdot 10^7 \text{ km}^2$ . De même, si leur zone d'influence est fortement dépendante des courants atmosphériques prédominants (comme on pouvait le prévoir), nos calculs montrent que la configuration régionale joue un rôle déterminant à l'échelle continentale : ainsi, alors que les émissions anthropiques de la région du BeNeLux sont majoritairement exportées vers l'Est, l'export des émissions de la Vallée du Pô ne montre pas de voie préférentielle.



- Mais également en analysant la manière dont la structuration même en mégapole peut ou non constituer un élément aggravant de leur impact sur l'environnement atmosphérique. C'est au travers d'études très contrastées de regroupement ou d'étalement des émissions anthropiques sur le territoire européen que nous avons pu conclure les éléments suivants : Il a été mis en évidence que la distribution des zones de formation d'ozone était peu sensible à la répartition des émissions anthropiques. La distribution des régimes chimiques apparaît en effet gouvernée majoritairement par la météorologie et dynamique atmosphérique qui prévalent à un endroit donné, par la répartition des pays émetteurs qui impose un gradient moyen Nord-Sud dans la densité des émissions de  $\text{NO}_x$ , et par la répartition des émissions biogéniques. Néanmoins, à l'échelle régionale, l'effet observé lors de la densification progressive des émissions dans les zones urbanisées est une augmentation sensible des gradients locaux d'ozone, dont les caractéristiques dépendent du fait qu'on se trouve en période favorable à la formation d'ozone (la production dans les panaches sera alors rapide et intense) ou non (les niveaux moyen d'ozone auront alors tendance à diminuer et la titration tend à prédominer sous le vent de la ville).

La situation réelle est évidemment intermédiaire entre du « tout urbain » et du « très dense », mais la tendance de ces mégapoles à produire des gradients très forts de concentration en ozone et de régimes chimiques au sol doit être comprise comme une disposition à produire des panaches très concentrés en polluants par rapport à des concentrations de fond, et qui survivent très certainement bien au-delà de l'échelle régionale. Une poursuite intéressante de cette étude serait l'analyse dynamique de la capacité des ces panaches à se transporter très rapidement - et sous une forme plus concentrée que les panaches classiques - dans la troposphère libre où ils pourraient perturber l'équilibre photochimique existant, et perdurer plus longtemps en raison des conditions de température et de pression moins favorables à leur transformation, et de l'absence de dépôt.

Ces résultats sont évidemment issus de calculs numériques. Il est bien connu - et nous avons pu l'observer au travers de ces études de sensibilité - que le choix des configurations de modèle peut mener à des écarts non négligeables dans les résultats, qu'ils soient liés au mélange, au transport ou à la chimie des espèces. L'appréciation des impacts au plus près de la réalité

demande donc une réflexion en amont sur les forçages et paramétrisations du modèle. C'est dans ce but qu'ont été menés tous les travaux de développement du modèle exposés dans la partie II.3 de ce manuscrit. Ces développements et leur mise en application mènent aux conclusions suivantes :

- Il a été démontré qu'une version de type « zooming » combinant le calcul grande échelle et un calcul régional fin permettait de mieux décrire les concentrations d'ozone et de  $\text{NO}_2$  autour de la zone. Néanmoins il est associé dans cet exemple précis à une plus forte surestimation de la production d'ozone sur la zone zoomée, qui peut aussi bien provenir d'un biais de l'approche que de la levée d'une compensation d'erreur. L'implémentation de cette technique a également permis de définir plus précisément le rayon d'impact d'une mégapole. Ainsi j'ai estimé qu'un maillage de résolution régulière pouvait surestimer de 6% le rayon d'impact d'une mégapole, par diffusion excessive des émissions aux abords de la ville, par rapport à un maillage zoomé. Ce chiffre de 6% doit être analysé comme une marge d'erreur inhérente aux résultats obtenus par la suite sur un maillage régulier. En effet, le principal désavantage de cette méthode, reste le fait qu'elle ne permet d'étudier finement que l'impact d'une mégapole à la fois, ce qui est contraignant pour des études de plusieurs villes sur de longues périodes, mais rend également impossible l'étude des impacts croisés des mégapoles dans des conditions identiques pour chacune.

- D'un point de vue chimique, la comparaison de deux configurations du modèle a également permis de mettre en relief de grandes incertitudes sur le devenir des polluants émis par les grandes villes. Alors que la plupart des études attribuent le transport longue distance des émissions urbaines de  $\text{NO}_x$  à la formation de PAN (Molina *et al.*, 2010), l'étude détaillée du panache parisien réalisée ici en partie III.2 - à l'aide des deux schémas chimiques MELCHIOR2 et SAPRC - soulève une question importante sur cette contribution. Les espèces dites réservoirs de  $\text{NO}_x$  sont majoritairement représentées par le schéma MELCHIOR comme étant des PAN ou des analogues. Mais le schéma chimique SAPRC propose également le stockage de l'azote sous la forme de nitrates organiques, dans une proportion non négligeable. Il n'est pas possible de trancher entre les deux représentations, car il n'existe pas ou très peu de mesures de ces composés. Les nitrates organiques étant plus stables que les PAN qui

se décomposent à 25°C, il reste donc une forte incertitude sur la distance d'impact des  $\text{NO}_x$  émis par les mégapoles et voyageant au-dessus du continent européen.

- Enfin, en modélisation, il s'avère indispensable de pouvoir procéder à des bilans de flux entrants et sortants des mégapoles. C'est cet aspect que j'ai développé en introduisant dans le modèle CHIMERE une méthode originale de calcul des flux en tous points du domaine et pour toutes les espèces représentées dans le modèle. Ce calcul a été validé numériquement sur un cas académique, à l'aide d'un traceur passif, et les flux calculés par cette méthode ont été comparés à une autre méthode utilisée par Jakobs et Memmesheimer (2011). Cette comparaison a permis de montrer que pour un point de grille, la variabilité horaire des deux méthodes était en bon accord, mais que la seconde méthode pouvait générer des biais importants sur l'intensité des flux notamment pour des espèces réactives. Néanmoins les travaux de comparaison montrent que les incertitudes moyennes qui dérivent des différentes méthodes de calcul deviennent très faibles ( $<1\%$ ) lorsque l'on intègre les flux à la fois spatialement et temporellement à l'échelle d'une région et sur une longue période. L'avantage de la méthode développée ici est qu'elle permet de quantifier à la fois les flux horizontaux et les flux verticaux qui, couplés aux termes d'émissions, de dépôt et de concentration instantanée, permettent de calculer le terme de production d'une espèce secondaire. Or ce terme est un point critique des questionnements sur la vitesse de transport et de transformation des polluants dans un panache urbain, ainsi qu'un élément central des comparaisons entre mesure de terrain et modèle. Mon travail a donc permis de mettre à disposition en sortie de modèle un bilan complet des sources et des puits d'une espèce considérée dans chaque maille du modèle.

De nombreux autres travaux, relatifs à une meilleure représentation de la formation des particules (Thèse Zhang (2011); Royer *et al.* (2011)) mais également à la quantification de l'impact des mégapoles sur le climat régional (Im *et al.*, 2011) ont été menés dans le cadre des programmes MEGAPOLI et CityZen. De nouvelles réponses ont donc pu être données quant aux différents aspects de l'impact des mégapoles sur leur environnement. Néanmoins, ces travaux ouvrent également de nouveaux questionnements, et pour ce qui nous concerne, les principales perspectives de continuation de nos travaux sur les mégapoles pourraient être les suivantes :

- Bien que l'étude des particules organiques produites et émises par les mégapoles, ainsi que l'amélioration de leur représentation dans le modèle ait fait l'objet d'une autre thèse dans notre équipe (Zhang (2011)), l'utilisation d'un schéma chimique plus raffiné tel que SAPRC peut également contribuer à mieux représenter les émissions de précurseurs d'AOS et contraindre leur formation. Afin de quantifier pleinement les apports de ce schéma chimique, il pourrait être intéressant de combiner ces deux approches. De plus il a été choisi de n'introduire qu'un schéma chimique en fonction de son nombre d'espèces et de réactions, mais il est envisageable d'intégrer les autres versions plus ou moins condensées de SAPRC dans le modèle pour étudier l'incertitude dérivant d'un schéma donné sur la production d'espèces secondaires gazeuses.

- Récemment, Butler *et al.* (2011) ont développé une méthode dite de « Tagged Ozone Production Potential (TOPP) » qui permet d'attribuer la production d'ozone à une réaction ou un COV donné. Cette méthode consiste à dupliquer le schéma chimique avec des espèces fictives, et permet de quantifier la participation de chaque COV au bilan de production d'ozone. Ils ont réalisé cette étude dans un modèle de boîte (0D) avec le schéma MCM (Saunders *et al.*, 2003). Cette idée est intéressante, mais ne peut être reprise telle quelle dans un CTM. En effet dans la majorité des CTM un grand nombre de COV émis sont agrégés dans un petit nombre d'espèces modèles, et la participation d'un COV modèle dans la formation de l'ozone perd donc de son sens. On pourrait toutefois, imaginer tracer les réactions dont les COV anthropiques émis par une mégapole participent à former des photo-oxydants. C'est une approche de ce type qui est en cours de développement dans notre équipe, l'objectif étant de définir la participation des émissions d'une zone sur n'importe quelle espèce à n'importe quel endroit sous le vent de la zone émettrice. Une continuation de mes travaux de thèses pourrait alors être le suivi croisé des émissions des mégapoles et leur impact différencié, selon la structure urbaine et le positionnement qui les caractérisent. Le point délicat reste évidemment l'augmentation de la taille du schéma chimique mais la rapide augmentation des capacités des calculateurs permet d'entrevoir sereinement cette option. En effet, pendant longtemps, il a été considéré qu'un CTM ne pouvait représenter autant de réactions. Mais Ying et Li (2011) ont montré qu'il était aujourd'hui possible d'implémenter des schémas de

grandes dimensions dans les CTM. Enfin, cette méthode couplée au calcul de flux développé durant ma thèse permettrait de connaître l'origine des composés entrant et sortant dans une mégapole ainsi que leurs voies d'entrées, ce qui apporterait de nouvelles informations sur les flux intracontinentaux de polluants, et permettrait de boucler complètement le bilan d'impact entrepris autour des mégapoles européennes durant cette thèse.



# BIBLIOGRAPHIE

- 
- E. E. Agency. Air pollution by ozone in europe in summer 2001, overview of exceedances of ec ozone threshold values during the summer season april-august 2001. *report 13*, 2001.
- E. E. Agency. Air pollution by ozone in europe in summer 2002, overview of exceedances of ec ozone threshold values during the summer season april-august 2002. *report 6*, 2002a.
- E. E. Agency. Emep/corinair emission inventory guidebook. *Technical report*, 30, 2002b.
- E. E. Agency. Urban sprawl in europe : The ignored challenge. *report 10*, 2006.
- H. Akimoto. Global air quality and pollution. *Science*, 302(5651) :1716–1719, 2003.
- H. Akimoto, T. Ohara, J. Kurokawa, et N. Horii. Verification of energy consumption in china during 1996-2003 by using satellite observational data. *Atmospheric Environment*, 40(40) :7663–7667, 2006.
- M. Amann et M. Lutz. The revision of the air quality legislation in the european union related to ground-level ozone. *Journal of Hazardous Materials*, 78(1-3) :41–62, 2000.
- M. Amann, I. Bertok, J. Cofala, F. Gyarfas, C. Heyes, Z. Klimont, W. Schöpp, et W. Winwater. Clean air for europe (cafe) programme final report. 2005.
- O. Arino, P. Bicheron, F. Achard, J. Latham, R. Witt, et J. L. Weber. Globcover the most detailed portrait of earth. *Esa Bulletin-European Space Agency*, (136) :24–31, 2008.
- J. Arteta, S. Cautenet, M. Taghavi, et N. Audiffren. Impact of two chemistry mechanisms fully coupled with mesoscale model on the atmospheric pollutants distribution. *Atmospheric Environment*, 40(40) :7983–8001, 2006.
- M. Ashmore et J. Fuhrer. New directions : Use and abuse of the aot40 concept. *Atmospheric Environment*, 34(7) :1157–1158, 2000.
- M. R. Ashmore. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant Cell and Environment*, 28(8) :949–964, 2005.
- R. Atkinson, D. L. Baulsch, R. A. Cox, R. F. Hampton, J. A. Kerr, M. J. Rossi, et J. Troe. Evaluated kinetics, photochemical and heterogeneous data. *J. Phys. Chem.*, 26(3) :521–1012, 1997.
- B. Aumont, F. Chervier, et S. Laval. Contribution of hono to the nox/hox/o3 chemistry in the polluted boundary layer. *Atmos. Environ.*, 37 :487–498, 2003.
- B. Aumont, S. Szopa, et S. Madronich. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation : development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 :2497–2517, 2005.
- M. Auvray et I. Bey. Long-range transport to europe : Seasonal variations and implications for the european ozone budget. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(D11), 2005.

- J. Avise, J. Chen, B. Lamb, C. Wiedinmyer, A. Guenther, E. Salathe, et C. Mass. Attribution of projected changes in summertime us ozone and pm2.5 concentrations to global changes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4) :1111–1124, 2009.
- A. Baulig, S. Blanchet, M. Rumelhard, G. Lacroix, F. Marano, et A. Baeza-Squiban. Fine urban atmospheric particulate matter modulates inflammatory gene and protein expression in human bronchial epithelial cells. *Frontiers in Bioscience*, 12 :771–782, 2007.
- M. Beekmann et R. Vautard. A modelling study of photochemical regimes over europe : robustness and variability. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(20) :10067–10084, 2010.
- M. L. Bell, R. D. Peng, et F. Dominici. The exposure-response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations. *Environmental Health Perspectives*, 114(4) :532–536, 2006.
- B. Bessagnet, A. Hodzic, O. Blanchard, M. Lattuati, O. Le Bihan, H. Marfaing, et L. Rouil. Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the paris basin. *Atmospheric Environment*, 39(33) :6159–6174, 2005.
- G. Brasseur, J. Orlando, et G. Tyndall. Atmospheric chemistry and global change,. *Oxford University Press*, 1999.
- C. A. Brock, P. K. Hudson, E. R. Lovejoy, A. Sullivan, J. B. Nowak, L. G. Huey, O. R. Cooper, D. J. Cziczo, J. de Gouw, F. C. Fehsenfeld, J. S. Holloway, G. Hübler, B. G. Lafleur, D. M. Murphy, J. A. Neuman, J. Nicks, Dennis K., D. A. Orsini, D. D. Parrish, T. B. Ryerson, D. J. Tanner, C. Warneke, R. J. Weber, et J. C. Wilson. Particle characteristics following cloud-modified transport from asia to north america. *J. Geophys. Res.*, 109(D23) :D23S26, 2004.
- T. M. Butler et M. G. Lawrence. The influence of megacities on global atmospheric chemistry : a modelling study. *Environmental Chemistry*, 6(3) :219–225, 2009.
- T. M. Butler, M. G. Lawrence, B. R. Gurjar, J. van Aardenne, M. Schultz, et J. Lelieveld. The representation of emissions from megacities in global emission inventories. *Atmospheric Environment*, 42(4) :703–719, 2008.
- T. M. Butler, M. G. Lawrence, D. Taraborrelli, et J. Lelieveld. Multi-day ozone production potential of volatile organic compounds calculated with a tagging approach. *Atmospheric Environment*, 45(24) :4082–4090, 2011.
- D. Byun et K. L. Schere. Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the models-3 community multiscale air quality (cmaq) modeling system. *Applied Mechanics Reviews*, 59(1-6) :51–77, 2006.
- M. Camredon et B. Aumont. Modélisation de l’ozone et des photooxydants troposphériques. i - l’ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques. *Pollution Atmosphérique*, 193, 2007.
- D. C. Carslaw. On the changing seasonal cycles and trends of ozone at mace head, ireland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 :3441–3450, 2005.
- W. P. L. Carter. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic-compounds. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 24(3) :481–518, 1990.



- W. P. L. Carter. Documentation of the saprc-99 chemical mechanism for the voc reactivity assessment, final report to the california. 2000.
- W. P. L. Carter. Development of the saprc-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 44(40) :5324–5335, 2010.
- I. Chiapello et C. Moulin. Toms and meteosat satellite records of the variability of saharan dust transport over the atlantic during the last two decades (1979 ;1997). *Geophys. Res. Lett.*, 29(8) :1176, 2002.
- P. A. Cleary, J. G. Murphy, P. J. Wooldridge, D. A. Day, D. B. Millet, M. McKay, A. H. Goldstein, et R. C. Cohen. Observations of total alkyl nitrates within the sacramento urban plume. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5 :4801–4843, 2005.
- J. Cofala, M. Amann, Z. Klimont, K. Kupiainen, et L. Hoeglund-Isaksson. Scenarios of global anthropogenic emissions of air pollutants and methane until 2030. *Atmospheric Environment*, 41(38) :8486–8499, 2007.
- P. Colella et P. R. Woodward. The piecewise parabolic method (ppm) for gas-dynamical simulations. *Journal of Computational Physics*, 54(1) :174–201, 1984.
- A. Colette, C. Granier, . Hodnebrog, H. J. Jakobs, A. Maurizi, A. Nyiri, B. Bessagnet, A. D'Angiola, M. D'Isidoro, M. Gauss, F. Meleux, M. Memmesheimer, A. Mieville, L. Rouïl, F. Russo, S. Solberg, F. Stordal, et F. Tampieri. Air quality trends in europe over the past decade : a first multi-model assessment. *Atmos. Chem. Phys.*, 11 : 11657–11678, 2011.
- I. Coll, S. Pinceloup, P. E. Perros, G. Laverdet, et G. Le Bras. 3d analysis of high ozone production rates observed during the escompte campaign. *Atmospheric Research*, 74(1-4) : 477–505, 2005.
- R. Courant, Friedric.K, et H. Lewy. On partial difference equations of mathematical physics. *Ibm Journal of Research and Development*, 11(2) :215, 1967.
- P. Crutzen. Review of upper atmospheric photochemistry. *Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie*, 52(8) :1569–1581, 1974.
- P. J. Crutzen. New directions : The growing urban heat and pollution "island" effect–impact on chemistry and climate. *Atmospheric Environment*, 38(21) :3539–3540, 2004.
- S. B. Dalsoren, M. S. Eide, O. Endresen, A. Mjelde, G. Gravir, et I. S. A. Isaksen. Update on emissions and environmental impacts from the international fleet of ships : the contribution from major ship types and ports. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(6) :2171–2194, 2009.
- D. A. Day, M. B. Dillon, P. J. Wooldridge, J. A. Thornton, R. S. Rosen, E. C. Wood, et R. C. Cohen. On alkyl nitrates, o-3, and the "missing noy". *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D16), 2003.
- B. de Foy, J. R. Varela, L. T. Molina, et M. J. Molina. Rapid ventilation of the mexico city basin and regional fate of the urban plume. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 : 2321–2335, 2006.
- A. de Meij, A. Gzella, C. Cuvelier, P. Thunis, B. Bessagnet, J. F. Vinuesa, L. Menut, et H. M. Kelder. The impact of mm5 and wrf meteorology over complex terrain on chimere model calculations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(17) :6611–6632, 2009.

- W. B. De Moore, S. P. Sandetr, D. M. Golden, R. F. Hampton, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, et M. J. Molina. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling evaluation. 1994.
- H. Denier van der Gon, A. Visschedijk, H. van der Brugh, R. Droge, et J. Kuenen. A base year (2005) megapoli european gridded emission inventory (1st version). 2009.
- F. Dentener, D. Stevenson, J. Cofala, R. Mechler, M. Amann, P. Bergamaschi, F. Raes, et R. Derwent. The impact of air pollutant and methane emission controls on tropospheric ozone and radiative forcing : Ctm calculations for the period 1990-2030. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 :1731–1755, 2005.
- F. Dentener, S. Kinne, T. Bond, O. Boucher, J. Cofala, S. Generoso, P. Ginoux, S. Gong, J. J. Hoelzemann, A. Ito, L. Marelli, J. E. Penner, J. P. Putaud, C. Textor, M. Schulz, G. R. van der Werf, et J. Wilson. Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for aerocom. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 :4321–4344, 2006.
- C. Derognat, M. Beekmann, M. Baeumle, D. Martin, et H. Schmidt. Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the atmospheric pollution over the paris area (esquif) campaign in the ile-de-france region. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D17), 2003.
- R. G. Derwent. New directions : Prospects for regional ozone in north-west europe. *Atmospheric Environment*, 42(8) :1958–1960, 2008.
- D. W. Dockery, C. A. Pope, X. P. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris, et F. E. Speizer. An association between air-pollution and mortality in 6 united-states cities. *New England Journal of Medicine*, 329(24) :1753–1759, 1993.
- A. Dosio, S. Galmarini, et G. Graziani. Simulation of the circulation and related photochemical ozone dispersion in the po plains (northern italy) : Comparison with the observations of a measuring campaign. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D18), 2002.
- P. Drobinski, F. Said, J. Arteta, P. Augustin, S. Bastin, A. Brut, J. L. Caccia, B. Campistron, S. Cautenet, A. Colette, I. Coll, U. Corsmeier, B. Cros, A. Dabas, H. Delbarre, A. Dufour, P. Durand, V. Guenard, M. Hasel, N. Kalthoff, C. Kottmeier, F. Lasry, A. Lemonsu, F. Lohou, V. Masson, L. Menut, C. Moppert, V. H. Peuch, V. Puygrenier, O. Reitebuch, et R. Vautard. Regional transport and dilution during high-pollution episodes in southern france : Summary of findings from the field experiment to constraint models of atmospheric pollution and emissions transport (escompte). *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D13), 2007.
- J. Dudhia. A nonhydrostatic version of the penn state near mesoscale model - validation tests and simulation of an atlantic cyclone and cold-front. *Monthly Weather Review*, 121 (5) :1493–1513, 1993.
- G. Dufour, F. Wittrock, M. Camredon, M. Beekmann, A. Richter, B. Aumont, et J. P. Burrows. Sciamachy formaldehyde observations : constraint for isoprene emission estimates over europe ? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(5) :1647–1664, 2009.
- K. Ellingsen, M. Gauss, R. Van Dingenen, F. J. Dentener, L. Emberson, A. M. Fiore, M. G. Schultz, D. S. Stevenson, M. R. Ashmore, C. S. Atherton, D. J. Bergmann, I. Bey, T. M. Butler, J. Drevet, H. Eskes, D. A. Hauglustaine, I. S. A. Isaksen, L. W. Horowitz, M. C.

- Krol, J. F. Lamarque, M. G. Lawrence, T. van Noije, J. Pyle, S. Rast, J. Rodriguez, N. Savage, S. Strahan, K. Sudo, S. Szopa, et O. Wild. Global ozone and air quality : a multi-model assessment of risks to human health and crops. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8 :2163–2223, 2008.
- EMEP. Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in europe in 2005. *EMEP Status Report*, 2007.
- L. K. Emmons, E. C. Apel, J. F. Lamarque, P. G. Hess, M. Avery, D. Blake, W. Brune, T. Campos, J. Crawford, P. F. DeCarlo, S. Hall, B. Heikes, J. Holloway, J. L. Jimenez, D. J. Knapp, G. Kok, M. Mena-Carrasco, J. Olson, D. O’Sullivan, G. Sachse, J. Walega, P. Weibring, A. Weinheimer, et C. Wiedinmyer. Impact of mexico city emissions on regional air quality from mozart-4 simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (13) :6195–6212, 2010.
- O. Endresen, E. Sorgard, H. L. Behrens, P. O. Brett, et I. S. A. Isaksen. A historical reconstruction of ships’ fuel consumption and emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D12), 2007.
- . European Environment Agency. Air pollution in europe 1990-2004. <http://www.eea.europa.eu/publications/eea>, Report No 2/2007, 2007.
- . European Environment Agency. Spatial assessment of pm10 and ozone concentrations in europe (2005). <http://www.eea.europa.eu/publications/eea>, Report No 1/2009, 2009.
- . European Environment Agency. Air pollution by ozone across europe during summer 2010. <http://www.eea.europa.eu/publications/eea>, Report No 6/2011, 2011.
- V. Eyring, I. S. A. Isaksen, T. Berntsen, W. J. Collins, J. J. Corbett, O. Endresen, R. G. Grainger, J. Moldanova, H. Schlager, et D. S. Stevenson. Transport impacts on atmosphere and climate : Shipping. *Atmospheric Environment*, 44(37) :4735–4771, 2010.
- M. Faraji, Y. Kimura, E. McDonald-Buller, et D. Allen. Comparison of the carbon bond and saprc photochemical mechanisms under conditions relevant to southeast texas. *Atmospheric Environment*, 42(23) :5821–5836, 2008.
- D. K. Farmer, A. E. Perring, P. J. Wooldridge, D. R. Blake, A. Baker, S. Meinardi, L. G. Huey, D. Tanner, O. Vargas, et R. C. Cohen. Impact of organic nitrates on urban ozone production. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9) :4085–4094, 2011.
- B. S. Felzer, T. Cronin, J. M. Reilly, J. M. Melilloa, et X. Wang. Impacts of ozone on trees and crops. *Comptes Rendus Geoscience*, 339(11-12) :784–798, 2007.
- B. J. Finlayson-Pitts et J. N. Pitts Jr. Chemistry of the upper and lower atmosphere : Theory, experiments, and applications. *Academic Press*, 2000.
- R. Forkel et R. Knoche. Regional climate change and its impact on photooxidant concentrations in southern germany : Simulations with a coupled regional climate-chemistry model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D12), 2006.
- R. Forkel et R. Knoche. Nested regional climate-chemistry simulations for central europe. *Comptes Rendus Geoscience*, 339(11-12) :734–746, 2007.
- M. S. FoxRabinovitz, G. L. Stenchikov, M. J. Suarez, et L. L. Takacs. A finite-difference gcm dynamical core with a variable-resolution stretched grid. *Monthly Weather Review*, 125(11) :2943–2968, 1997.

- J. Fuhrer, L. Skarby, et M. R. Ashmore. Critical levels for ozone effects on vegetation in europe. *Environmental Pollution*, 97(1-2) :91–106, 1997.
- F. Gelbard et J. H. Seinfeld. Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *Journal of colloid and Interface Science*, 78 :485–501, 1980.
- P. Ginoux, M. Chin, I. Tegen, J. M. Prospero, B. Holben, O. Dubovik, et S. J. Lin. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the gocart model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106(D17) :20255–20273, 2001.
- C. Granier, B. Bessagnet, T. Bond, A. D'Angiola, H. D. van der Gon, G. Frost, A. Heil, J. W. Kaiser, S. Kinne, Z. Klimont, S. Kloster, J.-F. Lamarque, C. Liousse, T. Masui, F. Meleux, A. Mieville, T. Ohara, J.-C. Raut, K. Riahi, M. G. Schultz, S. J. Smith, A. Thompson, J. van Aardenne, G. R. van der Werf, et D. P. v. Vuuren. Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980-2010 period. *Climatic Change*, 2011.
- A. V. Greg et H. Grant. The need for a new look at cities. *Environmental Science & Policy*, 3 :231–234, 2000.
- P. Grennfelt et O. Hov. Regional air pollution at a turning point. *Ambio*, 34(1) :2–10, 2005.
- R. J. Griffin, D. R. Cocker, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D3) :3555–3567, 1999.
- A. Gryparis, B. Forsberg, K. Katsouyanni, A. Analitis, G. Touloumi, J. Schwartz, E. Samoli, S. Medina, H. R. Anderson, E. M. Niciu, H. E. Wichmann, B. Kriz, M. Kosnik, J. Skorkovsky, J. M. Vonk, et Z. Dortbudak. Acute effects of ozone on mortality from the "air pollution and health : A european approach" project. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 170(10) :1080–1087, 2004.
- A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, et P. Zimmerman. A global-model of natural volatile organic-compound emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D5) :8873–8892, 1995.
- A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, et C. Geron. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using megan (model of emissions of gases and aerosols from nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 :3181–3210, 2006.
- R. Guicherit et M. Roemer. Tropospheric ozone trends. *Chemosphere - Global Change Science*, 2 :167–183, 2000.
- B. R. Gurjar et J. Lelieveld. New directions : Megacities and global change. *Atmospheric Environment*, 39(2) :391–393, 2005.
- B. R. Gurjar, T. M. Butler, M. G. Lawrence, et J. Lelieveld. Evaluation of emissions and air quality in megacities. *Atmospheric Environment*, 42(7) :1593–1606, 2008.
- B. R. Gurjar, A. Jain, A. Sharma, A. Agarwal, P. Gupta, A. S. Nagpure, et J. Lelieveld. Human health risks in megacities due to air pollution. *Atmospheric Environment*, 44(36) : 4606–4613, 2010.

- A. J. Haagensmit. Chemistry and physiology of los-angeles smog. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(6) :1342–1346, 1952.
- M. Haller, K. H. Schlünzen, G. Bedbur, K. Conrady, S. Finardi, S. Gimmerthal, D. Grawe, P. Hoffmann, M. Prank, V. Reinhardt, A. Segers, C. Silibello, G. Siour, M. Sofiev, R. Sokhi, M. Uphoff, J. Theloke, et X. Vazhappilly-Francis. Evaluation of concentration simulations for rural and two urban areas. 15 September 2011 2011a.
- M. Haller, K. H. Schlünzen, M. Beekmann, P. Builtjes, S. Gimmerthal, D. Grawe, P. Hoffmann, M. Prank, O. Ross, A. Segers, G. Siour, M. Sofiev, R. Sokhi, J. Theloke, et M. Uphoff. Evaluation of air quality models for one year in the megapoli project. 15 September 2011 2011b.
- M. U. Hammer, B. Vogel, et H. Vogel. Findings on h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>/hno<sub>3</sub> as an indicator of ozone sensitivity in baden-württemberg, berlin-brandenburg, and the po valley based on numerical simulations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D18) :18, 2002.
- H. Hass, A. Ebel, H. Feldmann, H. J. Jakobs, et M. Memmesheimer. Evaluation studies with a regional chemical-transport model (eurad) using air-quality data from the emep monitoring network. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 27(6) :867–887, 1993.
- D. A. Hauglustaine, F. Hourdin, L. Jourdain, M. A. Filiberti, S. Walters, J. F. Lamarque, et E. A. Holland. Interactive chemistry in the laboratoire de meteorologie dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D4), 2004.
- C. L. Heald, D. K. Henze, L. W. Horowitz, J. Feddema, J. F. Lamarque, A. Guenther, P. G. Hess, F. Vitt, J. H. Seinfeld, A. H. Goldstein, et I. Fung. Predicted change in global secondary organic aerosol concentrations in response to future climate, emissions, and land use change. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113(D5), 2008.
- C. Hogrefe, B. Lynn, K. Civerolo, J. Y. Ku, J. Rosenthal, C. Rosenzweig, R. Goldberg, S. Gaffin, K. Knowlton, et P. L. Kinney. Simulating changes in regional air pollution over the eastern united states due to changes in global and regional climate and emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D22), 2004.
- C. Honore, L. Rouil, R. Vautard, M. Beekmann, B. Bessagnet, A. Dufour, C. Elichegaray, J. M. Flaud, L. Malherbe, F. Meleux, L. Menut, D. Martin, A. Peuch, V. H. Peuch, et N. Poisson. Predictability of european air quality : Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the prev'air system. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113(D4), 2008.
- L. W. Horowitz, S. Walters, D. L. Mauzerall, L. K. Emmons, P. J. Rasch, C. Granier, X. X. Tie, J. F. Lamarque, M. G. Schultz, G. S. Tyndall, J. J. Orlando, et G. P. Brasseur. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of mozart, version 2. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D24), 2003.
- L. W. Horowitz, A. M. Fiore, G. P. Milly, R. C. Cohen, A. Perring, P. J. Wooldridge, P. G. Hess, L. K. Emmons, et J.-F. Lamarque. Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern united states. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D12), 2007.

- O. Hov, F. Stordal, et E. A. Photochemical oxidant control strategies in europe : a 19 days case study using a lagrangian model with chemistry. *NILU*, TR5/95, 1985.
- HTAP. Hemispheric transport of air pollution, part a : ozone and particulate matter. *Air pollution studies No. 17*, 2010.
- R. C. Hudman, D. J. Jacob, O. R. Cooper, M. J. Evans, C. L. Heald, R. J. Park, F. Fehsenfeld, F. Flocke, J. Holloway, G. Hübler, K. Kita, M. Koike, Y. Kondo, A. Neuman, J. Nowak, S. Oltmans, D. Parrish, J. M. Roberts, et T. Ryerson. Ozone production in transpacific asian pollution plumes and implications for ozone air quality in california. *J. Geophys. Res.*, 109(D23) :D23S10, 2004.
- U. Im, K. Markakis, A. Poupkou, D. Melas, A. Unal, E. Gerasopoulos, N. Daskalakis, T. Kindap, et M. Kanakidou. The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the eastern mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 11 :3847–3864, 2011.
- IPCC. Climate change 2001 : the scientific basis. contribution of the working group i to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *Cambridge University Press*, 2001.
- IPCC. climate change 2007 : Synthesis report. *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2007.
- D. Jacob. Introduction to atmospheric chemistry. *Princeton University Press*, 1999.
- D. J. Jacob et D. A. Winner. Effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment*, 43(1) :51–63, 2009.
- M. Z. Jacobson. Development of a global-through-urban scale nested and coupled air pollution and weather forecast model and application to the sarmap field campaign. 130 : 277–297, 2002.
- M. Z. Jacobson. On the causal link between carbon dioxide and air pollution mortality. *Geophysical Research Letters*, 35(3), 2008.
- M. Z. Jacobson et D. L. Ginnebaugh. Global-through-urban nested three-dimensional simulation of air pollution with a 13,600-reaction photochemical mechanism. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115 :13, 2010.
- D. Jaffe, H. Price, D. Parrish, A. Goldstein, et J. Harris. Increasing background ozone during spring on the west coast of north america. *Geophysical Research Letters*, 30(12), 2003.
- H. Jakobs et M. Memmesheimer. 10 years of air quality forecast for europe and selected regions - flux calculations and trends of atmospheric pollutants in the benelux/rhein-ruhr area. 2010.
- H. Jakobs et M. Memmesheimer. Report on import/export budgets from the benelux at the regional and global scales (cityzen deliverable d1.5.3). 2011.
- H. J. Jakobs, H. Feldmann, H. Hass, et M. Memmesheimer. The use of nested models for air-pollution studies - an application of the eurad model to a sana episode. *Journal of Applied Meteorology*, 34(6) :1301–1319, 1995.
- M. E. Jenkin. Trends in ozone concentration distributions in the uk since 1990 : Local, regional and global influences. *Atmospheric Environment*, 42(21) :5434–5445, 2008.

- M. E. Jenkin, S. M. Saunders, V. Wagner, et M. J. Pilling. Protocol for the development of the master chemical mechanism, mcm v3 (part b) : tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3 :181–193, 2003.
- J. E. Jonson, D. Simpson, H. Fagerli, et S. Solberg. Can we explain the trends in european ozone levels ? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 :51–66, 2006.
- M. Junier, F. Kirchner, A. Clappier, et H. van den Bergh. The chemical mechanism generation programme chemata - part 2 : Comparison of four chemical mechanisms for mesoscale calculation of atmospheric pollution. *Atmospheric Environment*, 39(6) :1161–1171, 2005.
- C. Junker et C. Liousse. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(5) :1195–1207, 2008.
- Y. Kim, K. Sartelet, et C. Seigneur. Comparison of two gas-phase chemical kinetic mechanisms of ozone formation over europe. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 62(2) :89–119, 2009.
- L. I. Kleinman, P. H. Daum, D. G. Imre, J. H. Lee, Y. N. Lee, L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, J. Weinstein-Lloyd, et L. Newman. Ozone production in the new york city urban plume. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D11) :14495–14511, 2000.
- M. T. Kleinman, C. Sioutas, J. R. Froines, E. Fanning, A. Hamade, L. Mendez, D. Meacher, et M. Oldham. Inhalation of concentrated ambient particulate matter near a heavily trafficked road stimulates antigen-induced airway responses in mice. *Inhalation Toxicology*, 19 :117–126, 2007.
- I. B. Konovalov, M. Beekmann, J. P. Burrows, et A. Richter. Satellite measurement based estimates of decadal changes in european nitrogen oxides emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(10) :2623–2641, 2008.
- I. B. Konovalov, M. Beekmann, A. Richter, J. P. Burrows, et A. Hilboll. Multi-annual changes of nox emissions in megacity regions : nonlinear trend analysis of satellite measurement based estimates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(17) :8481–8498, 2010.
- F. Kraas. Megacities as global risk areas. *Petermanns Geographische Mitteilungen*, 147(4) : 6–15, 2003.
- J. H. Kroll et J. H. Seinfeld. Chemistry of secondary organic aerosol : Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 42(16) :3593–3624, 2008.
- M. Kuhn, P. J. H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W. R. Stockwell, Y. Andersson-Skold, A. Baart, M. Das, F. Fiedler, O. Hov, F. Kirchner, P. A. Makar, J. B. Milford, M. G. M. Roemer, R. Ruhnke, A. Strand, B. Vogel, et H. Vogel. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmospheric Environment*, 32(4) : 693–709, 1998.
- J. Kukkonen, T. Balk, D. M. Schultz, A. Baklanov, T. Klein, A. I. Miranda, A. Monteiro, M. Hirtl, V. Tarvainen, M. Boy, V. H. Peuch, A. Poupkou, I. Kioutsioukis, S. Finardi, M. Sofiev, R. Sokhi, K. Lehtinen, K. Karatzas, R. San José, M. Astitha, G. Kallos, M. Schaap, E. Reimer, H. Jakobs, et K. Eben. Operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in europe. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11(2) :5985–6162, 2011.

- M. Kulmala, A. Laaksonen, et L. Pirjola. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103(D7) :8301–8307, 1998.
- K. Kunkel, H.-C. Huang, X.-Z. Liang, J.-T. Lin, D. Wuebbles, Z. Tao, A. Williams, M. Caughey, J. Zhu, K. Hayhoe, . S. o. f. o. concentrations, i. t. n. U. t. r. c. c. M. A. S. Glob., et Change. Sensitivity of future ozone concentrations in the northeast usa to regional climate change. *Mitig. Adapt. Strat. Glob.*, 2007.
- R. Kurtenbach, K. H. Becker, J. A. G. Gomes, J. Kleffmann, J. C. Lörzer, M. Spittler, P. Wiesen, R. Ackermann, A. Geyer, et U. Platt. Investigations of emissions and heterogeneous formation of hono in a road traffic tunnel. *Atmospheric Environment*, 35(20) : 3385–3394, 2001.
- J. Langner, R. Bergstrom, et V. Foltescu. Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in europe. *Atmospheric Environment*, 39(6) :1129–1141, 2005.
- F. Lasry. Analyse par modélisation tridimensionnelle des processus physico-chimiques déterminant la production d’ozone. evaluation de l’impact de scénarios d’émissions prospectifs. application au site escompte. *PhD thesis, Université Paris 12 Val-de-Marne, France, Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l’Environnement*, 2006.
- M. Lattuati. Contribution à l’étude du bilan de l’ozone troposphérique à l’interface de l’europe et de l’atlantique nord : modélisation lagrangienne et mesures en altitude. *Thèse de sciences, Université Paris 6, France*, 1997.
- M. G. Lawrence, P. J. Crutzen, P. J. Rasch, B. E. Eaton, et N. M. Mahowald. A model for studies of tropospheric photochemistry : Description, global distributions, and evaluation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D21) :26245–26277, 1999.
- M. G. Lawrence, T. M. Butler, J. Steinkamp, B. R. Gurjar, et J. Lelieveld. Regional pollution potentials of megacities and other major population centers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 :3969–3987, 2007.
- R. A. Lefevre et P. Ausset. Atmospheric pollution and building materials : stone and glass. *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*, 205 : 329–345, 2002.
- Q. B. Li, D. J. Jacob, J. W. Munger, R. M. Yantosca, et D. D. Parrish. Export of noy from the north american boundary layer : Reconciling aircraft observations and global model budgets. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D2), 2004.
- J. Liang, B. Jackson, et A. Kaduwela. Evaluation of the ability of indicator species ratios to determine the sensitivity of ozone to reductions. in emissions of volatile organic compounds and oxides of nitrogen in northern california. *Atmospheric Environment*, 40(27) :5156–5166, 2006.
- H. Liao, W. T. Chen, et J. H. Seinfeld. Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D12), 2006.
- J. T. Lin, K. O. Patten, K. Hayhoe, X. Z. Liang, et D. J. Wuebbles. Effects of future climate and biogenic emissions changes on surface ozone over the united states and china. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 47(7) :1888–1909, 2008.



- S. C. Liu, M. Trainer, M. A. Carroll, G. Hübler, D. D. Montzka, R. B. Norton, B. A. Ridley, J. G. Walega, E. L. Atlas, B. G. Heikes, B. J. Huebert, et W. Warren. A study of the photochemistry and ozone budget during the mauna loa observatory photochemistry experiment. *J. Geophys. Res.*, 97(D10) :10463–10471, 1992.
- U. Lohmann et J. Feichter. Global indirect aerosol effects : a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 :715–737, 2005.
- J. Louis, M. Tiedke, et J. Geleyn. A short history of the pbl parametrization at ecmwf. *ECMWF Workshop on Planetary Boundary Layer parametrization*, pages 59–80, 1982.
- C. H. Lu et J. S. Chang. On the indicator-based approach to assess ozone sensitivities and emissions features. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103(D3) :3453–3462, 1998.
- D. J. Luecken, S. Phillips, G. Sarwar, et C. Jang. Effects of using the cb05 vs. saprc99 vs. cb4 chemical mechanism on model predictions : Ozone and gas-phase photochemical precursor concentrations. *Atmospheric Environment*, 42(23) :5805–5820, 2008.
- S. Madronich, R. L. McKenzie, L. O. Bjorn, et M. M. Caldwell. Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the earth’s surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 46(1-3) :5–19, 1998.
- A. Marenco, H. Gouget, P. Nedelec, J. P. Pages, et F. Karcher. Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from pic du midi data series - consequences - positive radiative forcing. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99(D8) :16617–16632, 1994.
- R. V. Martin, A. M. Fiore, et A. Van Donkelaar. Space-based diagnosis of surface ozone sensitivity to anthropogenic emissions. *Geophysical Research Letters*, 31(6) :4, 2004.
- A. Maurizi, F. Russo, M. D’Isidoro, et F. Tampieri. Nudging technique for scale bridging in air quality/climate atmospheric composition modelling. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11 :17177–17199, 2011a.
- A. Maurizi, F. Russo, et F. Tampieri. Report on import/export budgets from the po-valley area at the regional and global scales (cityzen deliverable d1.6.3). 2011b.
- S. A. McKeen, E. Y. Hsie, M. Trainer, R. Tallamraju, et S. C. Liu. A regional model study of the ozone budget in the eastern united states. *J. Geophys. Res.*, 96(D6) :10809–10845, 1991.
- R. L. McKenzie, P. J. Aucamp, A. F. Bais, L. O. Bjorn, et M. Ilyas. Changes in biologically-active ultraviolet radiation reaching the earth’s surface. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6(3) :218–231, 2007.
- F. Meleux, F. Solmon, et F. Giorgi. Increase in summer european ozone amounts due to climate change. *Atmospheric Environment*, 41(35) :7577–7587, 2007.
- M. Memmesheimer, E. Friese, A. Ebel, H. J. Jakobs, H. Feldmann, C. Kessler, et G. Piekorz. Long-term simulations of particulate matter in europe on different scales using sequential nesting of a regional model. *International Journal of Environment and Pollution*, 22(1-2) : 108–132, 2004.

- M. Mena-Carrasco, G. R. Carmichael, J. E. Campbell, D. Zimmerman, Y. Tang, B. Adhikary, A. D'Allura, L. T. Molina, M. Zavala, A. Garcia, F. Flocke, T. Campos, A. J. Weinheimer, R. Shetter, E. Apel, D. D. Montzka, D. J. Knapp, et W. Zheng. Assessing the regional impacts of Mexico City emissions on air quality and chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(11) :3731–3743, 2009.
- L. Menut, O. Masson, et B. Bessagnet. Contribution of Saharan dust on radionuclide aerosol activity levels in Europe ? the 21-22 February 2004 case study. *J. Geophys. Res.*, 114(D16) : D16202, 2009.
- P. Middleton, W. Stockwell, et W. Carter. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment*, 24A :1107–1133, 1990.
- J. B. Milford, D. F. Gao, S. Sillman, P. Blossey, et A. G. Russell. Total reactive nitrogen (NO<sub>y</sub>) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NO<sub>x</sub> emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99(D2) :3533–3542, 1994.
- G. Mills, F. Hayes, D. Simpson, L. Emberson, D. Norris, H. Harmens, et P. Buker. Evidence of widespread effects of ozone on crops and (semi-)natural vegetation in Europe (1990-2006) in relation to AOT40 and flux-based risk maps. *Global Change Biology*, 17(1) :592–613, 2011.
- M. Mircea, M. D'Isidoro, A. Maurizi, L. Vitali, F. Monforti, G. Zanini, et F. Tampieri. A comprehensive performance evaluation of the air quality model BOLCHEM to reproduce the ozone concentrations over Italy. *Atmospheric Environment*, 42(6) :1169–1185, 2008.
- K. Miyazaki, T. Iwasaki, K. Shibata, et M. Deushi. Roles of transport in the seasonal variation of the total ozone amount. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110 (D18), 2005.
- L. Molina, M. Molina, R. Slott, C. Kolb, P. Gbor, F. Meng, R. Singh, O. Galvez, J. Sloan, W. Anderson, X. Tang, M. Shao, T. Zhu, Y. Zhang, M. Hu, B. Gurjar, P. Artaxo, P. Oyola, E. Gramsch, P. Hidalgo, et A. Gertler. Megacities : online version of the 2004 critical review on megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55, 2004.
- L. T. Molina, S. Madronich, J. S. Gaffney, E. Apel, B. de Foy, J. Fast, R. Ferrare, S. Herndon, J. L. Jimenez, B. Lamb, A. R. Osornio-Vargas, P. Russell, J. J. Schauer, P. S. Stevens, R. Volkamer, et M. Zavala. An overview of the MILAGRO 2006 campaign : Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18) :8697–8760, 2010.
- M. J. Molina et L. T. Molina. Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(6) :644–680, 2004.
- P. S. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R. S. Blake, K. Carslaw, O. R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G. J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H. C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I. S. A. Isaksen, M. E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M. G. Lawrence, J. D. Lee, C. Liousse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J. J. Orlando, C. D. O'Dowd, P. I. Palmer, D. D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Pöschl, A. S. H. Prévôt, C. E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G. R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng,

- C. Vlachokostas, et R. von Glasow. Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, 43(33) :5268–5350, 2009.
- J. F. Muller, T. Stavrou, S. Wallens, I. De Smedt, M. Van Roozendaal, M. J. Potosnak, J. Rinne, B. Munger, A. Goldstein, et A. B. Guenther. Global isoprene emissions estimated using megan, ecmwf analyses and a detailed canopy environment model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(5) :1329–1341, 2008.
- K. Murazaki et P. Hess. How does climate change contribute to surface ozone change over the united states ? *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D5), 2006.
- M. Naja, H. Akimoto, et J. Staehelin. Ozone in background and photochemically aged air over central europe : Analysis of long-term ozonesonde data from hohenpeissenberg and payerne. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D2), 2003.
- NASA. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. 2006.
- J. V. Niemi, H. Tervahattu, H. Vehkamäki, J. Martikainen, L. Laakso, M. Kulmala, P. Aarnio, T. Koskentalo, M. Sillanpää, et U. Makkonen. Characterization of aerosol particle episodes in finland caused by wildfires in eastern europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 : 2299–2310, 2005.
- C. G. Nolte, A. B. Gilliland, C. Hogrefe, et L. J. Mickley. Linking global to regional models to assess future climate impacts on surface ozone levels in the united states. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113(D14), 2008.
- J. R. Odum, T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 30(8) :2580–2585, 1996.
- T. Ohara, H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, et T. Hayasaka. An asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16) :4419–4444, 2007.
- J. Olivier, J. van Aardenne, F. Dentener, L. Ganzeveld, et J. Peters. Recent trends in greenhouse gas emissions : regional trends and spatial distribution of key sources in 2000. *Environmental Sciences*, 2 :81–99, 2005.
- D. M. Olson, E. Dinerstein, E. D. Wikramanayake, N. D. Burgess, G. V. N. Powell, E. C. Underwood, J. A. D’Amico, I. Itoua, H. E. Strand, J. C. Morrison, C. J. Loucks, T. F. Allnutt, T. H. Ricketts, Y. Kura, J. F. Lamoreux, W. W. Wettengel, P. Hedao, et K. R. Kassem. Terrestrial ecoregions of the worlds : A new map of life on earth. *Bioscience*, 51 (11) :933–938, 2001.
- OMS. Who air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. global update 2005, summary of risk assessment. *WHO/SDE/PHE/OEH06.02.*, 2006.
- E. T. C. on Air et C. C. ETC/ACC. Improvement of classifications european monitoring stations for airbase, a quality control. (2004/7), 2004.
- J. F. Pankow. An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 28(2) :189–193, 1994.

- D. D. Parrish, D. B. Millet, et A. H. Goldstein. Increasing ozone in marine boundary layer inflow at the west coasts of north america and europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4) :1303–1323, 2009.
- N. Passant. Speciation of uk emissions of nmvoc. (AEAT/ENV/R/0545), 2002.
- A. E. Perring, T. H. Bertram, P. J. Wooldridge, A. Fried, B. G. Heikes, J. Dibb, J. D. Crounse, P. O. Wennberg, N. J. Blake, D. R. Blake, W. H. Brune, H. B. Singh, et R. C. Cohen. Airborne observations of total rono(2) : new constraints on the yield and lifetime of isoprene nitrates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4) :1451–1463, 2009.
- A. E. Perring, T. H. Bertram, D. K. Farmer, P. J. Wooldridge, J. Dibb, N. J. Blake, D. R. Blake, H. B. Singh, H. Fuelberg, G. Diskin, G. Sachse, et R. C. Cohen. The production and persistence of sigma rono(2) in the mexico city plume. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15) :7215–7229, 2010.
- C. A. Pope et D. W. Dockery. Health effects of fine particulate air pollution : Lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6) :709–742, 2006.
- M. J. Prather. Numerical advection by conservation of 2nd-order moments. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 91(D6) :6671–6681, 1986.
- T. Pulles, M. van het Bolscher, R. Brand, et A. Visschedijk. Assessment of global emissions from fuel combustion in the final decades of the 20th century. application of the emission inventory model team. *Technical Report A-R0132B Netherlands Organisation for Applied Research (TNO), Apeldoorn, The Netherlands.*, 2007.
- B. K. Pun, C. Seigneur, et K. Lohman. Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data. *Environmental Science & Technology*, 40(15) :4722–4731, 2006.
- H. O. T. Pye, H. Liao, S. Wu, L. J. Mickley, D. J. Jacob, D. K. Henze, et J. H. Seinfeld. Effect of changes in climate and emissions on future sulfate-nitrate-ammonium aerosol levels in the united states. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114, 2009.
- P. N. Racherla et P. J. Adams. Sensitivity of global tropospheric ozone and fine particulate matter concentrations to climate change. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D24), 2006.
- A. Richter, J. P. Burrows, H. Nuss, C. Granier, et U. Niemeier. Increase in tropospheric nitrogen dioxide over china observed from space. *Nature*, 437(7055) :129–132, 2005.
- R. S. Rosen, E. C. Wood, P. J. Wooldridge, J. A. Thornton, D. A. Day, W. Kuster, E. J. Williams, B. T. Jobson, et R. C. Cohen. Observations of total alkyl nitrates during texas air quality study 2000 : Implications for o-3 and alkyl nitrate photochemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D7), 2004.
- P. Royer, P. Chazette, K. Sartelet, Q. J. Zhang, M. Beekmann, et J.-C. Raut. Comparison of lidar-derived pm10 with regional modeling and ground-based observations in the frame of megapoli experiment. *Atmos. Chem. Phys.*, 11 :10705–10726, 2011.
- G. Sarwar, D. Luecken, G. Yarwood, G. Z. Whitten, et W. P. L. Carter. Impact of an updated carbon bond mechanism on predictions from the cmaq modeling system : Preliminary assessment. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 47(1) :3–14, 2008.

- S. M. Saunders, M. E. Jenkin, R. G. Derwent, et M. J. Pilling. Protocol for the development of the master chemical mechanism, mcm v3 (part a) : tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3 :161–180, 2003.
- M. Schaap, R. M. A. Timmermans, M. Roemer, G. A. C. Boersen, P. J. H. Builtjes, F. J. Sauter, G. J. M. Velders, et J. P. Beck. The lotos-euros model : description, validation and latest developments. *International Journal of Environment and Pollution*, 32(2) :270–290, 2008.
- F. Schmidt. Variable fine mesh in a spectral global model. *Beitr Phys Atmos*, 50 :211–7, 1977.
- H. Schmidt, C. Derognat, R. Vautard, et M. Beekmann. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in western europe. *Atmospheric Environment*, 35(36) :6277–6297, 2001.
- M. Schulz, C. Textor, S. Kinne, Y. Balkanski, S. Bauer, T. Berntsen, T. Berglen, O. Boucher, F. Dentener, S. Guibert, I. S. A. Isaksen, T. Iversen, D. Koch, A. Kirkevåg, X. Liu, V. Montanaro, G. Myhre, J. E. Penner, G. Pitari, S. Reddy, O. Seland, P. Stier, et T. Takemura. Radiative forcing by aerosols as derived from the aerocom present-day and pre-industrial simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 :5225–5246, 2006.
- J. H. Seinfeld et S. N. Pandis. *Atmos. chem. phys. New York : John Wiley & Sons*, 1998.
- J. H. Seinfeld et J. F. Pankow. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54 :121–140, 2003.
- P. Sicard, L. Dalstein-Richier, et N. Vas. Annual and seasonal trends of ambient ozone concentration and its impact on forest vegetation in mercantour national park (south-eastern france) over the 2000-2008 period. *Environmental Pollution*, 159(2) :351–362, 2010.
- S. Sillman. The use of noy, h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>, and hno<sub>3</sub> as indicators for ozone-nox-hydrocarbon sensitivity in urban locations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D7) :14175–14188, 1995.
- S. Sillman, D. Y. He, C. Cardelino, et R. E. Imhoff. The use of photochemical indicators to evaluate ozone-nox-hydrocarbon sensitivity : Case studies from atlanta, new york, and los angeles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47(10) :1030–1040, 1997.
- B. Z. Simkhovich, M. T. Kleinman, et R. A. Kloner. Air pollution and cardiovascular injury. *Journal of the American College of Cardiology*, 52(9) :719–726, 2008.
- D. Simpson. Long-period modeling of photochemical oxidants in europe - model-calculations for july 1985. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 26(9) :1609–1634, 1992.
- H. B. Singh, D. O'Hara, D. Herlth, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, G. L. Gregory, G. W. Sachse, D. R. Blake, P. J. Crutzen, et M. A. Kanakidou. Atmospheric measurements of peroxyacetyl nitrate and other organic nitrates at high latitudes : Possible sources and sinks. *J. Geophys. Res.*, 97(D15) :16511–16522, 1992.
- W. C. Skamarock et J. B. Klemp. A time-split nonhydrostatic atmospheric model for weather research and forecasting applications. *Journal of Computational Physics*, 227(7) :3465–3485, 2008.

- S. Smidt, W. Spangl, et C. Nagl. Trends of air pollutant input in austrian forest areas. *Austrian Journal of Forest Science*, 127(1) :1–24, 2010.
- M. Sofiev, P. Siljamo, I. Valkama, M. Ilvonen, et J. Kukkonen. A dispersion modelling system silam and its evaluation against etex data. *Atmospheric Environment*, 40(4) : 674–685, 2006.
- M. Sofiev, M. Prank, J. Kukkonen, J. Vira, A. Segers, P. Builtjes, H. Denier van der Gon, U. Korsholm, I. Gonzales-Aparicio, R. Nuterman, A. Mahura, A. Baklanov, S. Pandis, C. Fountoukis, A. Tsimpidi, V. Karydis, et M. regional modelling teams. Evaluation and improvement of regional model simulations for megacity plumes, megapoli scientific report 11-04. 2011.
- P. Solomon, E. Cowling, G. Hidy, et C. Furiness. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in north america and europe. *Atmospheric Environment*, 34(12-14) : 1885–1920, 2000.
- D. V. Spracklen, L. J. Mickley, J. A. Logan, R. C. Hudman, R. Yevich, M. D. Flannigan, et A. L. Westerling. Impacts of climate change from 2000 to 2050 on wildfire activity and carbonaceous aerosol concentrations in the western united states. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114, 2009.
- A. N. Staniforth et H. L. Mitchell. Variable-resolution finite-element technique for regional forecasting with primitive equations. *Monthly Weather Review*, 106(4) :439–447, 1978.
- D. S. Stevenson, F. J. Dentener, M. G. Schultz, K. Ellingsen, T. P. C. van Noije, O. Wild, G. Zeng, M. Amann, C. S. Atherton, N. Bell, D. J. Bergmann, I. Bey, T. Butler, J. Cofala, W. J. Collins, R. G. Derwent, R. M. Doherty, J. Drevet, H. J. Eskes, A. M. Fiore, M. Gauss, D. A. Hauglustaine, L. W. Horowitz, I. S. A. Isaksen, M. C. Krol, J. F. Lamarque, M. G. Lawrence, V. Montanaro, J. F. Muller, G. Pitari, M. J. Prather, J. A. Pyle, S. Rast, J. M. Rodriguez, M. G. Sanderson, N. H. Savage, D. T. Shindell, S. E. Strahan, K. Sudo, et S. Szopa. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D8), 2006.
- D. M. Stieb, S. Judek, et R. T. Burnett. Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality : Effects of gases and particles and the influence of cause of death, age, and season. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(4) :470–484, 2002.
- A. Stohl et S. Eckhardt. Intercontinental transport of air pollution : An introduction, in intercontinental transport of air pollution. *Springer, edited by A. Stohl*, 2004.
- A. Stohl, M. Trainer, T. B. Ryerson, J. S. Holloway, et D. D. Parrish. Export of noy from the north american boundary layer during 1996 and 1997 north atlantic regional experiments. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D11), 2002.
- A. Stohl, C. Forster, H. Huntrieser, H. Mannstein, W. W. McMillan, A. Petzold, H. Schlager, et B. Weinzierl. Aircraft measurements over europe of an air pollution plume from southeast asia - aerosol and chemical characterization. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 :913–937, 2007.
- D. G. Streets, T. C. Bond, G. R. Carmichael, S. D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S. M. Nelson, N. Y. Tsai, M. Q. Wang, J. H. Woo, et K. F. Yarber. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D21), 2003.

- D. G. Streets, Q. Zhang, L. Wang, K. He, J. Hao, Y. Wu, Y. Tang, et G. R. Carmichael. Revisiting china's co emissions after the transport and chemical evolution over the pacific (trace-p) mission : Synthesis of inventories, atmospheric modeling, and observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D14), 2006.
- K. Sudo et H. Akimoto. Global source attribution of tropospheric ozone : Long-range transport from various source regions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D12), 2007.
- S. Szopa, D. A. Hauglustaine, R. Vautard, et L. Menut. Future global tropospheric ozone changes and impact on european air quality. *Geophysical Research Letters*, 33(14), 2006.
- E. Tagaris, K. Manomaiphiboon, K. J. Liao, L. R. Leung, J. H. Woo, S. He, P. Amar, et A. G. Russell. Impacts of global climate change and emissions on regional ozone and fine particulate matter concentrations over the united states. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D14), 2007.
- C. Textor, M. Schulz, S. Guibert, S. Kinne, Y. Balkanski, S. Bauer, T. Berntsen, T. Berglen, O. Boucher, M. Chin, F. Dentener, T. Diehl, R. Easter, H. Feichter, D. Fillmore, S. Ghan, P. Ginoux, S. Gong, J. E. Kristjansson, M. Krol, A. Lauer, J. F. Lamarque, X. Liu, V. Montanaro, G. Myhre, J. Penner, G. Pitari, S. Reddy, O. Seland, P. Stier, T. Takemura, et X. Tie. Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within aerocom. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 :1777–1813, 2006.
- G. S. Tonnesen et R. L. Dennis. Analysis of radical propagation efficiency to assess ozone sensitivity to hydrocarbons and nox 1. local indicators of instantaneous odd oxygen production sensitivity. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D7) :9213–9225, 2000a.
- G. S. Tonnesen et R. L. Dennis. Analysis of radical propagation efficiency to assess ozone sensitivity to hydrocarbons and nox 2. long-lived species as indicators of ozone concentration sensitivity. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D7) :9227–9241, 2000b.
- M. Trainer, D. D. Parrish, P. D. Goldan, J. Roberts, et F. C. Fehsenfeld. Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmospheric Environment*, 34(12-14) :2045–2061, 2000.
- I. Troen et L. Mahrt. A simple-model of the atmospheric boundary-layer - sensitivity to surface evaporation. *Boundary-Layer Meteorology*, 37(1-2) :129–148, 1986.
- UNECE. Handbook for the 1979 convention on long-range transboundary air pollution and its protocols. *United Nations, New York and Geneva.*, 2004.
- N. Unger, D. T. Shindell, D. M. Koch, M. Amann, J. Cofala, et D. G. Streets. Influences of man-made emissions and climate changes on tropospheric ozone, methane, and sulfate at 2030 from a broad range of possible futures. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D12), 2006.
- . United Nation. The world at six billion. 1999.
- . United Nation. World urbanization prospects the 2007 revision. 2008.
- M. Valari et L. Menut. Does an increase in air quality models' resolution bring surface ozone concentrations closer to reality ? *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 25(11) : 1955–1968, 2008.

- R. Valorso, B. Aumont, M. Camredon, T. Raventos-Duran, C. Mouchel-Vallon, N. L. Ng, J. H. Seinfeld, J. Lee-Taylor, et S. Madronich. Explicit modelling of soa formation from  $\alpha$ -pinene photooxidation : sensitivity to vapour pressure estimation. *Atmos. Chem. Phys.*, 11 :6895–6910, 2011.
- J. A. van Aardenne, F. J. Dentener, J. G. J. Olivier, C. Goldewijk, et J. Lelieveld. A 1 degrees x 1 degrees resolution data set of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890-1990. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4) :909–928, 2001.
- R. Van Dingenen, F. J. Dentener, F. Raes, M. C. Krol, L. Emberson, et J. Cofala. The global impact of ozone on agricultural crop yields under current and future air quality legislation. *Atmospheric Environment*, 43(3) :604–618, 2009.
- B. Vanleer. Towards the ultimate conservative difference scheme .5. 2nd-order sequel to godunovs method. *Journal of Computational Physics*, 32(1) :101–136, 1979.
- R. Vautard, D. Martin, M. Beekmann, P. Drobinski, R. Friedrich, A. Jaubertie, D. Kley, M. Lattuati, P. Moral, B. Neininger, et J. Theloke. Paris emission inventory diagnostics from esquil airborne measurements and a chemistry transport model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D17), 2003.
- R. Vautard, C. Honore, M. Beekmann, et L. Rouil. Simulation of ozone during the august 2003 heat wave and emission control scenarios. *Atmospheric Environment*, 39(16) :2957–2967, 2005.
- R. Vautard, S. Szopa, M. Beekmann, L. Menut, D. A. Hauglustaine, L. Rouil, et M. Roemer. Are decadal anthropogenic emission reductions in europe consistent with surface ozone observations ? *Geophysical Research Letters*, 33(13), 2006.
- J. G. Verwer. Gauss-seidel iteration for stiff odes from chemical-kinetics. *Siam Journal on Scientific Computing*, 15(5) :1243–1250, 1994.
- V. Vestreng, K. Breivik, M. Adams, A. Wagener, J. Goodwin, O. Rozovskaya, et J. M. Pacyna. Inventory review 2005, emission data reported to lrtap convention and nec directive, initial review of hms and pops, msc-w. 2005.
- V. Vestreng, G. Myhre, H. Fagerli, S. Reis, et L. Tarrason. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 : 3663–3681, 2007.
- V. Vestreng, L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I. S. A. Isaksen, et L. Tarrason. Evolution of nox emissions in europe with focus on road transport control measures. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4) :1503–1520, 2009.
- B. Vogel, N. Riemer, H. Vogel, et F. Fiedler. Findings on noy as an indicator for ozone sensitivity based on different numerical simulations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D3) :3605–3620, 1999.
- R. Volkamer, J. L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L. T. Molina, D. R. Worsnop, et M. J. Molina. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution : Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, 33(17), 2006.
- A. Volz et D. Kley. Evaluation of the montsouris series of ozone measurements made in the 19th-century. *Nature*, 332(6161) :240–242, 1988.



- M. L. Wesely. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical-models. *Atmospheric Environment*, 23(6) :1293–1304, 1989.
- C. Wiedinmyer, A. Guenther, P. Harley, C. N. Hewitt, C. Geron, P. Artaxo, R. Steinbrecher, et R. Rasmussen. Global organic emissions from vegetation. pages 115 –170, 2004.
- S. L. Wu, L. J. Mickley, E. M. Leibensperger, D. J. Jacob, D. Rind, et D. G. Streets. Effects of 2000-2050 global change on ozone air quality in the united states. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113(D6), 2008.
- Q. Ying et J. Li. Implementation and initial application of the near-explicit master chemical mechanism in the 3d community multiscale air quality (cmaq) model. *Atmospheric Environment*, 45(19) :3244–3256, 2011.
- L. Zhang, D. J. Jacob, K. F. Boersma, D. A. Jaffe, J. R. Olson, K. W. Bowman, J. R. Worden, A. M. Thompson, M. A. Avery, R. C. Cohen, J. E. Dibb, F. M. Flock, H. E. Fuelberg, L. G. Huey, W. W. McMillan, H. B. Singh, et A. J. Weinheimer. Transpacific transport of ozone pollution and the effect of recent asian emission increases on air quality in north america : an integrated analysis using satellite, aircraft, ozonesonde, and surface observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(20) :6117–6136, 2008.
- L. M. Zhang, S. L. Gong, J. Padro, et L. Barrie. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment*, 35(3) :549–560, 2001.
- Y. Zhang, X. Y. Wen, K. Wang, K. Vijayaraghavan, et M. Z. Jacobson. Probing into regional o-3 and particulate matter pollution in the united states : 2. an examination of formation mechanisms through a process analysis technique and sensitivity study. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114 :31, 2009.



# LES SCHÉMAS CHIMIQUES

TABLE A.1 – Liste des espèces du schéma chimique MELCHIOR2

| Espèce modèle                   | Nom                   | Espèce modèle                    | Nom                                                                                                                                                                                    |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Composés inorganiques</b>    |                       | CH <sub>3</sub> CHO              | Acétaldehyde                                                                                                                                                                           |
| O <sub>3</sub>                  | Ozone                 | CH <sub>3</sub> COE              | Méthyle éthyle cétone                                                                                                                                                                  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | Péroxyde d'hydrogène  | GLYOX                            | Glyoxal                                                                                                                                                                                |
| OH                              | Radical hydroxyle     | MGLYOX                           | Méthyle glyoxal                                                                                                                                                                        |
| HO <sub>2</sub>                 | Radical hydropéroxyde | CH <sub>3</sub> COY              | Diméthyle glyoxal                                                                                                                                                                      |
| NO                              | Oxyde d'azote         | MEMALD                           | Dicarbonyles insaturés réagissant comme le 4-oxo-2-pentanal                                                                                                                            |
| NO <sub>2</sub>                 | Dioxyde d'azote       | MVK                              | Méthyle Vinyle Cétone                                                                                                                                                                  |
| NO <sub>3</sub>                 | Radical nitrate       | MAC                              | Methacroléine                                                                                                                                                                          |
| N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | Pentoxyde de diazote  | <b>Nitrates Organiques</b>       |                                                                                                                                                                                        |
| HONO                            | Acide nitreux         | PAN                              | Péroxyacétyle nitrate                                                                                                                                                                  |
| HNO <sub>3</sub>                | Acide nitrique        | CARNIT                           | Carbonyle nitrate pris comme α-nitroxy actéone                                                                                                                                         |
| CO                              | Monoxyde de carbone   | ISNI                             | Nitrates insaturés produits par C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                                                                                                                          |
| SO <sub>2</sub>                 | Dioxyde de soufre     | <b>Péroxydes organiques</b>      |                                                                                                                                                                                        |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Acide Sulfurique      | CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H | Hydropéroxyde de méthyle                                                                                                                                                               |
| <b>Hydrocarbures</b>            |                       | PPA                              | Acide péacétique                                                                                                                                                                       |
| CH <sub>4</sub>                 | Méthane               | <b>Radicaux Peroxyle</b>         |                                                                                                                                                                                        |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | Éthane                | CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>   | Radical méthyle peroxyde                                                                                                                                                               |
| NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | n-butane              | CH <sub>3</sub> COO              | Radical peroxyde actéthyle                                                                                                                                                             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | Éthène                | <b>Opérateurs chimiques</b>      |                                                                                                                                                                                        |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>   | Propène               | oRO <sub>2</sub>                 | Radical peroxyde produit par OH+COV                                                                                                                                                    |
| OXYL                            | o-xylène              | oROOH                            | Radical hydropéroxyde produit par oRO <sub>2</sub>                                                                                                                                     |
| C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>   | Isoprène              | obio                             | Radical peroxyde biogénique produit par OCIMEN, APINEN, BPINEN, LIMONE, TERPEN, HUMULE et C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                                                                |
| APINEN                          | α-pinène              | obioH                            | Radical hydropéroxyde biogénique produit par obio                                                                                                                                      |
| BPINEN                          | β-pinène              | oPAN                             | Représente les analogues des PAN                                                                                                                                                       |
| LIMONE                          | Limonène              | PANH                             | Produit par oPAN+HO <sub>2</sub>                                                                                                                                                       |
| TERPEN                          | Terpènes lumpés       | toPAN                            | Produit par oPAN+NO <sub>2</sub>                                                                                                                                                       |
| HUMULE                          | Humulène lumpé        | oRN1                             | Nitrates organiques produit par C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , APINEN, BPINEN, LIMONE, TERPEN, HUMULE, OCIMEN et ISNI |
| OCIMEN                          | Ocimène lumpé         |                                  |                                                                                                                                                                                        |
| <b>Carbonyles</b>               |                       |                                  |                                                                                                                                                                                        |
| HCHO                            | Formaldéhyde          |                                  |                                                                                                                                                                                        |

TABLE A.2 – Schéma chimique MELCHIOR2

| Réaction                                                            | Constante cinétique                                                  |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>Chimie Inorganique</b>                                           |                                                                      |
| $O_3 + NO \rightarrow NO_2$                                         | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.8e-12, B = 1370$                         |
| $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3$                                       | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.2e-13, B = 2450$                         |
| $O_3 + OH \rightarrow HO_2$                                         | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.9e-12, B = 1000$                         |
| $O_3 + HO_2 \rightarrow OH$                                         | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.4e-14, B = 600$                          |
| $NO + HO_2 \rightarrow OH + NO_2$                                   | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.7e-12, B = -240$                         |
| $NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3$                                   | $k(T, M) = \text{mtroe}(3.4e-30, 0, 3.2, 4.77e-11, 0, 1.4, 0.30)$    |
| $HO_2 + OH \rightarrow H_2O$                                        | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.8e-11, B = -250$                         |
| $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2$                                      | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.9e-12, B = 160$                          |
| $HNO_3 + OH \rightarrow NO_3$                                       | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 5.5e-15, B = -985$                         |
| $CO + OH \rightarrow HO_2 + CO_2$                                   | $k(T) = A \exp(-B/T) (300/T)^{**N}, A = 2e-13, B = 0, N = 1$         |
| $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2$                                    | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.2e-13, B = -740$                         |
| $HO_2 + HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2$                             | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.52e-34, B = -2827$                       |
| $NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$                                 | $k = 4e-12$                                                          |
| $NO_3 + H_2O_2 \rightarrow HNO_3 + HO_2$                            | $k = 2e-15$                                                          |
| $NO_3 + NO \rightarrow 2^*NO_2$                                     | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.8e-11, B = -110$                         |
| $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2$                                 | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.5e-14, B = 1260$                         |
| $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5$                                | $k(T, M) = \text{troe}(2.7e-30, 0, 3.4, 2e-12, 0, -0.2, 0.33)$       |
| $N_2O_5 + M \rightarrow NO_3 + NO_2$                                | $k(T, M) = \text{troe}(1e-3, 11000, 3.5, 9.7e14, 11080, -0.1, 0.33)$ |
| $NO + OH + M \rightarrow HONO$                                      | $k(T, M) = \text{troe}(7.e-31, 0, 2.6, 1.5e-11, 0, 0.5, 0.6)$        |
| $HONO + OH \rightarrow NO_2$                                        | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.8e-11, B = 390$                          |
| $NO + NO + O_2 \rightarrow 2^*NO_2$                                 | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.30E-39, B = -530.0$                      |
| $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2^*HNO_3$                                | $k = 2.6e-22$                                                        |
| $N_2O_5 + H_2O + H_2O \rightarrow 2^*HNO_3$                         | $k = 2e-39$                                                          |
| <b>Réaction de surface, Aumont et <i>al.</i>, 2002.</b>             |                                                                      |
| $NO_2 \rightarrow HONO + NO_2$                                      | $k_s = 0.5 * \text{depo}(NO_2)$                                      |
| <b>Chimie des <math>SO_X</math></b>                                 |                                                                      |
| $SO_2 + CH_3O_2 \rightarrow H_2SO_4 + HCHO + HO_2$                  | $k = 4e-17$                                                          |
| $SO_2 + OH + M \rightarrow H_2SO_4 + HO_2$                          | $k(T, M) = \text{troe}(4e-31, 0, 3.3, 2e-12, 0, 0, 0.45)$            |
| <b>Opérateurs des COV Biogéniques</b>                               |                                                                      |
| $obio + NO \rightarrow 0.86^*NO_2 + 0.78^*HO_2 + 0.14^*ISNI$        | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.6e-11, B = 180$                          |
| $obio + HO_2 \rightarrow obioH$                                     | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.7e-13, B = -1000$                        |
| $obio + NO_3 \rightarrow NO_2 + HO_2$                               | $k = 1.2e-12$                                                        |
| $CH_3O_2 + obio \rightarrow 0.8^*HO_2 + 0.5^*HCHO$                  | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.44e-11, B = 223$                         |
| $CH_3COO + obio \rightarrow 0.5^*HCHO + 1.5^*HO_2 + 0.7^*CO_2$      | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.18e-11, B = 127$                         |
| $obioH + OH \rightarrow OH$                                         | $k = 8e-11$                                                          |
| <b>Opérateur <math>oRO_2</math></b>                                 |                                                                      |
| $oRO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO_2$                                | $k = 4e-12$                                                          |
| $oRO_2 + HO_2 \rightarrow oROOH$                                    | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.7e-13, B = -1000$                        |
| $oRO_2 + oRO_2 \rightarrow 1.3^*HO_2$                               | $k = 6.4e-14$                                                        |
| $oRO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + HO_2$                              | $k = 1.2e-12$                                                        |
| $CH_3O_2 + oRO_2 \rightarrow 0.65^*HCHO + 0.8^*HO_2 + 0.35^*CH_3OH$ | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.5e-13, B = -220$                         |
| $CH_3COO + oRO_2 \rightarrow 0.8^*CH_3O_2 + 0.8^*CO_2 + 0.8^*HO_2$  | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 8.6e-13, B = -260$                         |
| $oROOH + OH \rightarrow 0.8^*OH + 0.2^*oRO_2$                       | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.35e-12, B = -455$                        |
| <b>Opérateur PAN</b>                                                |                                                                      |
| <i>à suivre...</i>                                                  |                                                                      |

| Réaction                                                        | Constante cinétique                                 |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                                    | <i>suite</i>                                        |
| MAC+OH- > 0.5*CH3COE+0.5*CO2+0.5*oPAN                           | k(T)=Aexp(-B/T), A=1.86e-11, B=-175                 |
| oPAN+NO- > NO2+HO2                                              | k=1.4e-11                                           |
| oPAN+NO3- > NO2+HO2                                             | k=4e-12                                             |
| oPAN+HO2- > PANH                                                | k(T)=Aexp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000                 |
| PANH+OH- > 0.2*oPAN                                             | k=1.64e-11                                          |
| oPAN+CH3O2- > HCHO+0.5*HO2                                      | k(T)=Aexp(-B/T), A=7.9e-12, B=-140                  |
| oPAN+CH3COO- > CH3O2+CO2+HO2                                    | k(T)=Aexp(-B/T), A=5.6e-12, B=-530                  |
| oPAN+NO2+M- > toPAN                                             | k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0.9,0.3)        |
| toPAN+M- > oPAN+NO2                                             | k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0.3)      |
| toPAN+OH- > NO3+CO2                                             | k(T)=Aexp(-B/T), A=3.25e-13, B=-500                 |
| <b>Opérateur nitrates</b>                                       |                                                     |
| C2H4+NO3- > 0.5*CARNIT+HCHO+oRN1                                | k=2e-16                                             |
| C3H6+NO3- > 0.5*CARNIT+1.5*HCHO+                                | ...                                                 |
| 0.5*CH3CHO+0.5*HO2+oRN1                                         | k=9.45e-15                                          |
| ISNI+OH- > oRN1+0.95*CH3CHO+0.475*CH3COE+                       | ...                                                 |
| 0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*HO2                                 | k=3.4e-11                                           |
| C5H8+NO3- > oRN1+0.85*ISNI+0.1*MAC+                             | ...                                                 |
| 0.05*MVK+0.15*HCHO+0.8*HO2                                      | k=7.8e-13                                           |
| oRN1+NO- > 1.5*NO2                                              | k=4e-11                                             |
| oRN1+NO3- > 1.5*NO2                                             | k=1.2e-12                                           |
| oRN1+HO2- > X                                                   | k(T)=Aexp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000                 |
| <b>Oxydation des hydrocarbures avec le radical OH</b>           |                                                     |
| CH4+OH- > CH3O2                                                 | k(T)=Aexp(-B/T), A=2.3e-12, B=1765                  |
| C2H6+OH- > CH3CHO+oRO2                                          | k(T)=Aexp(-B/T), A=7.9e-12, B=1030                  |
| C2H4+OH+M- > 2*HCHO+oRO2                                        | k(T,M)=troe(7e-29,0,3.1,9e-12,0,0,0.7)              |
| C3H6+OH+M- > HCHO+CH3CHO+oRO2                                   | k(T,M)=troe(8e-27,0,3.5,3e-11,0,0,0.5)              |
| NC4H10+OH- > 0.9*CH3COE+0.1*CH3CHO+                             | ...                                                 |
| 0.1*CH3COO+0.9*oRO2                                             | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N, A=1.36e-12, B=-190, N=-2 |
| OXYL+OH- > MEMALD+MGLYOX+oRO2                                   | k=1.37e-11                                          |
| <b>Oxydation des carbonyles et peroxydes avec le radical OH</b> |                                                     |
| HCHO+OH- > CO+HO2                                               | k(T)=Aexp(-B/T), A=8.6e-12, B=-20                   |
| CH3CHO+OH- > CH3COO                                             | k(T)=Aexp(-B/T), A=5.6e-12, B=-310                  |
| MEMALD+OH- > GLYOX+MGLYOX+oRO2                                  | k=5.6e-11                                           |
| CH3COE+OH- > CH3COY+oRO2                                        | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N, A=2.92e-13, B=-414, N=-2 |
| GLYOX+OH- > 2*CO+HO2                                            | k=1.1e-11                                           |
| MGLYOX+OH- > CH3COO+CO                                          | k=1.5e-11                                           |
| MVK+OH- > 0.266*MGLYOX+0.266*HCHO+0.684*CH3CHO+                 | ...                                                 |
| 0.684*CH3COO+0.05*ISNI+0.95*oRO2                                | k(T)=Aexp(-B/T), A=4.1e-12, B=-453                  |
| CH3O2H+OH- > CH3O2                                              | k(T)=Aexp(-B/T), A=1.9e-12, B=-190                  |
| PPA+OH- > CH3COO                                                | k(T)=Aexp(-B/T), A=1.9e-12, B=-190                  |
| CH3O2H+OH- > HCHO+OH                                            | k(T)=Aexp(-B/T), A=1.e-12, B=-190                   |
| <b>Oxydation avec le radical NO3</b>                            |                                                     |
| HCHO+NO3- > CO+HNO3+HO2                                         | k=5.8e-16                                           |
| CH3CHO+NO3- > CH3COO+HNO3                                       | k=2.8e-15                                           |
| CH3O2+NO3- > HCHO+HO2+NO2                                       | k=1.2e-12                                           |
| CH3COO+NO3- > CH3O2+NO2+CO2                                     | k=4e-12                                             |
| <b>Ozonolyse</b>                                                |                                                     |
| à suivre...                                                     |                                                     |

| Réaction                                                                                                                             | Constante cinétique                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                                                                                                         | <i>suite</i>                                                                          |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + 0.12^*\text{HO}_2 + 0.13^*\text{H}_2 + 0.44^*\text{CO}$                 | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 9.1\text{e-}15, B = 2580$                                   |
| $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3 \rightarrow 0.53^*\text{HCHO} + 0.5^*\text{CH}_3\text{CHO} + 0.31^*\text{CH}_3\text{O}_2 +$       | ...                                                                                   |
| $0.28^*\text{HO}_2 + 0.15^*\text{OH} + 0.065^*\text{H}_2 + 0.4^*\text{CO} + 0.7^*\text{CH}_4$                                        | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 5.5\text{e-}15, B = 1880$                                   |
| $\text{C}_5\text{H}_8 + \text{O}_3 \rightarrow 0.67^*\text{MAC} + 0.26^*\text{MVK} + 0.55^*\text{OH} + 0.07^*\text{C}_3\text{H}_6 +$ | ...                                                                                   |
| $0.8^*\text{HCHO} + 0.06^*\text{HO}_2 + 0.05^*\text{CO} + 0.3^*\text{O}_3$                                                           | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.2\text{e-}14, B = 2013$                                   |
| $\text{MAC} + \text{O}_3 \rightarrow 0.8^*\text{MGLYOX} + 0.7^*\text{HCHO} + 0.215^*\text{OH} +$                                     | ...                                                                                   |
| $0.275^*\text{HO}_2 + 0.2^*\text{CO} + 0.2^*\text{O}_3$                                                                              | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 5.3\text{e-}15, B = 2520$                                   |
| $\text{MVK} + \text{O}_3 \rightarrow 0.82^*\text{MGLYOX} + 0.8^*\text{HCHO} + 0.04^*\text{CH}_3\text{CHO} +$                         | ...                                                                                   |
| $0.08^*\text{OH} + 0.06^*\text{HO}_2 + 0.05^*\text{CO} + 0.2^*\text{O}_3$                                                            | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.3\text{e-}15, B = 2016$                                   |
| -----<br>Conversion des radicaux organiques                                                                                          |                                                                                       |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$                                              | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.2\text{e-}12, B = -180$                                   |
| $\text{CH}_3\text{COO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$                                    | $k = 2\text{e-}11$                                                                    |
| -----<br>Recombinaison des radicaux organiques                                                                                       |                                                                                       |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$                                                      | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.1\text{e-}13, B = -790$                                   |
| $\text{CH}_3\text{COO} + \text{HO}_2 \rightarrow 0.67^*\text{PPA} + 0.33^*\text{O}_3$                                                | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.3\text{e-}13, B = -1040$                                  |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 1.35^*\text{HCHO} + 0.7^*\text{HO}_2$                                     | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.13\text{e-}13, B = -356$                                  |
| $\text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.5^*\text{CH}_3\text{O}_2 + 0.5^*\text{CO}_2 +$                          | ...                                                                                   |
| $\text{HCHO} + 0.5^*\text{HO}_2$                                                                                                     | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.34\text{e-}12, B = -400$                                  |
| $\text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 2^*\text{CH}_3\text{O}_2 + 2^*\text{CO}_2$                                | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.8\text{e-}12, B = -530$                                   |
| -----<br>Nitrates organiques                                                                                                         |                                                                                       |
| $\text{CH}_3\text{COO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{PAN}$                                                              | $k(T, \text{M}) = \text{troe}(2.7\text{e-}28, 0, 7, 1, 1.2\text{e-}11, 0, 0.9, 0.3)$  |
| $\text{PAN} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{NO}_2$                                                              | $k(T, \text{M}) = \text{troe}(4.9\text{e-}3, 12100, 0, 5.4\text{e}16, 13830, 0, 0.3)$ |
| $\text{PAN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{NO}_3 + \text{CO}_2$                                                         | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 9.5\text{e-}13, B = 650$                                    |
| $\text{CARNIT} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO} + \text{NO}_2$                                              | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 5.6\text{e-}12, B = -310$                                   |
| -----<br>Réactions de photolyses                                                                                                     |                                                                                       |
| $\text{O}_3 \rightarrow 2^*\text{OH}$                                                                                                | $J(T, Z, \text{H}_2\text{O}) = \text{photorate}(\text{O}_3)$                          |
| $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$                                                                                     | $J(Z) = \text{photorate}(\text{NO}_2)$                                                |
| $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}$                                                                                                  | $J(Z) = \text{photorate}(\text{NO}_3-1)$                                              |
| $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_3$                                                                                   | $J(Z) = \text{photorate}(\text{NO}_3-2)$                                              |
| $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2^*\text{OH}$                                                                                      | $J(Z) = \text{photorate}(\text{H}_2\text{O}_2)$                                       |
| $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$                                                                                   | $J(Z) = \text{photorate}(\text{HNO}_3)$                                               |
| $\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$                                                                                      | $J(Z) = \text{photorate}(\text{HONO})$                                                |
| $\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + 2^*\text{HO}_2$                                                                                 | $J(Z) = \text{photorate}(\text{HCHO-1})$                                              |
| $\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$                                                                                     | $J(Z) = \text{photorate}(\text{HCHO-2})$                                              |
| $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$                                                  | $J(Z) = \text{photorate}(\text{CH}_3\text{CHO})$                                      |
| $\text{CH}_3\text{COY} \rightarrow 2^*\text{CH}_3\text{COO}$                                                                         | $J(Z) = \text{photorate}(\text{CH}_3\text{COY})$                                      |
| $\text{MGLYOX} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{HO}_2 + \text{CO}$                                                          | $J(Z) = \text{photorate}(\text{MGLYOX})$                                              |
| $\text{GLYOX} \rightarrow 0.6^*\text{HO}_2 + 2^*\text{CO} + 1.4^*\text{H}_2$                                                         | $J(Z) = \text{photorate}(\text{GLYOX})$                                               |
| $\text{MEMALD} \rightarrow 0.5^*\text{MVK} + 0.5^*\text{MALEIC} + 0.5^*\text{oPAN} +$                                                | ...                                                                                   |
| $0.5^*\text{HCHO} + 0.5^*\text{HO}_2$                                                                                                | $J(Z) = \text{photorate}(\text{MEMALD})$                                              |
| $\text{CH}_3\text{COE} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{oRO}_2$                                     | $J(Z) = \text{photorate}(\text{CH}_3\text{COE})$                                      |
| $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$                                                                         | $J(Z) = \text{photorate}(\text{N}_2\text{O}_5)$                                       |
| $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{HCHO} + \text{OH} + \text{HO}_2$                                                    | $J(Z) = \text{photorate}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{H})$                              |
| $\text{PPA} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{OH}$                                                             | $J(Z) = \text{photorate}(\text{PPA})$                                                 |
| $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{NO}_2$                                                                         | $J(Z) = \text{photorate}(\text{PAN})$                                                 |
| $\text{PANH} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$                                                                                    | $J(Z) = \text{photorate}(\text{PANH})$                                                |
| $\text{oROOH} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$                                                                                   | $J(Z) = \text{photorate}(\text{oROOH})$                                               |
| à suivre...                                                                                                                          |                                                                                       |

| Réaction                                                                           | Constante cinétique                      |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                                                       | <i>suite</i>                             |
| obioH- > OH + HO2                                                                  | J(Z)=photorate(obioH)                    |
| <b>Chimie des Biogéniques</b>                                                      |                                          |
| APINEN+NO3->CH3CHO+CH3COE+oRN1                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.19e-12,B=-490        |
| BPINEN+NO3->CH3CHO+CH3COE+oRN1                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.19e-12,B=-490        |
| LIMONE+NO3->CH3CHO+CH3COE+oRN1                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.19e-12,B=-490        |
| OCIMEN+NO3->CH3CHO+CH3COE+oRN1                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.19e-12,B=-490        |
| TERPEN+NO3->CH3CHO+CH3COE+oRN1                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.19e-12,B=-490        |
| HUMULE+NO3->CH3CHO+CH3COE+oRN1                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.19e-12,B=-490        |
| APINEN+OH->0.8*CH3CHO+0.8*CH3COE+obio                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.21e-11,B=-444        |
| BPINEN+OH->0.8*CH3CHO+0.8*CH3COE+obio                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.21e-11,B=-444        |
| LIMONE+OH->0.8*CH3CHO+0.8*CH3COE+obio                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.21e-11,B=-444        |
| OCIMEN+OH->0.8*CH3CHO+0.8*CH3COE+obio                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.21e-11,B=-444        |
| TERPEN+OH->0.8*CH3CHO+0.8*CH3COE+obio                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.21e-11,B=-444        |
| HUMULE+OH->0.8*CH3CHO+0.8*CH3COE+obio                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.21e-11,B=-444        |
| APINEN+O3->1.27*CH3CHO+0.53*CH3COE+0.14*CO+<br>0.62*oRO2+0.42*HCHO+0.85*OH+0.1*HO2 | . . .<br>k(T)=Aexp(-B/T),A=1.0e-15,B=736 |
| BPINEN+O3->1.27*CH3CHO+0.53*CH3COE+0.14*CO+<br>0.62*oRO2+0.42*HCHO+0.85*OH+0.1*HO2 | . . .<br>k(T)=Aexp(-B/T),A=1.0e-15,B=736 |
| LIMONE+O3->1.27*CH3CHO+0.53*CH3COE+0.14*CO+<br>0.62*oRO2+0.42*HCHO+0.85*OH+0.1*HO2 | . . .<br>k(T)=Aexp(-B/T),A=1.0e-15,B=736 |
| TERPEN+O3->1.27*CH3CHO+0.53*CH3COE+0.14*CO+<br>0.62*oRO2+0.42*HCHO+0.85*OH+0.1*HO2 | . . .<br>k(T)=Aexp(-B/T),A=1.0e-15,B=736 |
| OCIMEN+O3->1.27*CH3CHO+0.53*CH3COE+0.14*CO+<br>0.62*oRO2+0.42*HCHO+0.85*OH+0.1*HO2 | . . .<br>k(T)=Aexp(-B/T),A=1.0e-15,B=736 |
| HUMULE+O3->1.27*CH3CHO+0.53*CH3COE+0.14*CO+<br>0.62*oRO2+0.42*HCHO+0.85*OH+0.1*HO2 | . . .<br>k(T)=Aexp(-B/T),A=1.0e-15,B=736 |
| C5H8+OH->0.32*MAC+0.42*MVK+0.74*HCHO+obio                                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.55e-11,B=-410        |

TABLE A.3 – Liste des espèces du schéma chimique SAPRC-07-A

| Espèce modèle                  | Nom                                                                                 | Espèce modèle                 | Nom                                                                                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Espèces Inorganiques</b>    |                                                                                     | <b>PAN et analogues</b>       |                                                                                                         |
| O <sub>3</sub>                 | Ozone                                                                               | PAN                           | Péroxyacétyle nitrate                                                                                   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | Péroxyde d'hydrogène                                                                | PAN2                          | Peroxy propionyle nitrate                                                                               |
| OH                             | Radical hydroxyle                                                                   | PBZN                          | Analogues des PAN fomés par les aldéhydes aromatiques                                                   |
| HO <sub>2</sub>                | Radical hydroperoxyde                                                               | MAPAN                         | Analogues des PAN fomé par la méthacroléine                                                             |
| NO                             | Oxyde d'azote                                                                       | <b>Carbonyles</b>             |                                                                                                         |
| NO <sub>2</sub>                | Dioxyde d'azote                                                                     | HCHO                          | Formaldéhyde                                                                                            |
| NO <sub>3</sub>                | Radical nitrate                                                                     | MEK                           | Méthyle éthyle cétaone                                                                                  |
| N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Pentoxyde de diazote                                                                | GLY                           | Glyoxal                                                                                                 |
| HONO                           | Acide nitreux                                                                       | MACR                          | Méthacroléine                                                                                           |
| HNO <sub>3</sub>               | Acide nitrique                                                                      | MVK                           | Méthyle vinyle cétone                                                                                   |
| HNO <sub>4</sub>               | Acide pernitique                                                                    | CCHO                          | Acéthaldéhyde                                                                                           |
| CO                             | Monoxyde de carbone                                                                 | RCHO                          | Aldhéydes                                                                                               |
| SO <sub>2</sub>                | Dioxyde de soufre                                                                   | ACET                          | Acétone                                                                                                 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Acide sulfurique                                                                    | BACL                          | Bi-acéthyle                                                                                             |
| <b>Hydrocarbures</b>           |                                                                                     | BALD                          | Aldéhydes aromatiques                                                                                   |
| CH <sub>4</sub>                | Méthane                                                                             | CRES                          | Phénols                                                                                                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | Éthène                                                                              | PRD2                          | Cétone ( $k_{OH} > 0,7.10^4 \text{ ppm}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ )                                          |
| ACYE                           | Acétylène                                                                           | NPHE                          | Nitrophénole                                                                                            |
| BENZ                           | Benzène                                                                             | IPRD                          | Produit de C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                                                                |
| C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>  | Isoprène                                                                            | MEOH                          | Méthanol                                                                                                |
| APINEN                         | $\alpha$ -pinène                                                                    | <b>Péroxydes organiques</b>   |                                                                                                         |
| BPINEN                         | $\beta$ -pinène                                                                     | XOOH                          | Hydroperoxyde                                                                                           |
| LIMONE                         | Limonène                                                                            | COOH                          | Acide formique                                                                                          |
| TERPEN                         | Terpènes lumpés                                                                     | FACD                          | Acide formique                                                                                          |
| HUMULE                         | Humulène                                                                            | PACD                          | Acides organiques                                                                                       |
| OCIMEN                         | Ocimène lumpé                                                                       | AACD                          | Acide Acétique                                                                                          |
| <b>Espèces Lumpées</b>         |                                                                                     | <b>Radicaux peroxydes</b>     |                                                                                                         |
| ALK1                           | Éthane                                                                              | TBUO                          | Radical t-Butoxyle                                                                                      |
| ALK2                           | Propane                                                                             | RCO <sub>3</sub>              | Radical paroxyle-acyle                                                                                  |
| ALK3                           | Alkanes $2,5.10^3 < k_{OH} < 5.10^3$                                                | MEO <sub>2</sub>              | Radical méthyle peroxyde                                                                                |
| ALK4                           | Alkanes $5.10^3 < k_{OH} < 1.10^4$                                                  | MECO <sub>3</sub>             | Radical peroxyde-acéthyle                                                                               |
| ALK5                           | Alkanes $1.10^4 < k_{OH}$                                                           | MACO <sub>3</sub>             | Radical peroxyde formé par MACR                                                                         |
| ARO1                           | Aromatiques $k_{OH} < 2.10^4$                                                       | BZCO <sub>3</sub>             | Péroxyde-acyle fomé par BALD                                                                            |
| ARO2                           | Aromatiques $k_{OH} > 2.10^4$                                                       | BZO                           | Radical phénoxyle                                                                                       |
| OLE1                           | Alcènes $k_{OH} < 7.10^4$                                                           | <b>Opérateurs chimiques</b>   |                                                                                                         |
| OLE2                           | Alcènes $k_{OH} > 7.10^3$                                                           | RO <sub>2</sub> N             | Radical peroxyde représente la consommation de NO avec la formation de nitrates                         |
| AFG1                           | Produit de fragmentation des aromatiques monosaturés produit par les radicaux       | RO <sub>2</sub> R             | Radical peroxyde représente la conversion de NO en NO <sub>2</sub> avec la formation de HO <sub>2</sub> |
| AFG2                           | Produit de fragmentation des aromatiques monoinsaturés produit par les non radicaux | R <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Radical peroxyde représente la conversion de NO en NO <sub>2</sub> sans la formation de HO <sub>2</sub> |
| AFG3                           | Produit de fragmentation des aromatiques di-insaturés                               |                               |                                                                                                         |
| AFG3                           | Nitrates organiques                                                                 |                               |                                                                                                         |
| RNO <sub>3</sub>               |                                                                                     |                               |                                                                                                         |



TABLE A.4 – Schéma chimique SAPRC-07-A

| Réaction                                                           | Constante cinétique                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Chimie Inorganique</b>                                          |                                                                                           |
| $O_3 + NO \rightarrow NO_2$                                        | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.00e-12, B = 1500$                                             |
| $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3$                                      | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.40e-13, B = 2470$                                             |
| $NO + NO_3 \rightarrow 2^*NO_2$                                    | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.80e-11, B = -110$                                             |
| $NO + NO + O_2 \rightarrow 2^*NO_2$                                | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.30e-39, B = -530$                                             |
| $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5$                               | $k(T, M) = \text{saprc\_troe}(3.60e-30, -4.10, 0., 1.90e-12, 0.20, 0., 0.35, 1.33)$       |
| $N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3$                               | $k(T, M) = \text{saprc\_troe}(1.30e-03, -3.50, 11000, 9.70e+14, 0.10, 11080, 0.35, 1.33)$ |
| $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2^*HNO_3$                               | $k = 2.50e-22$                                                                            |
| $N_2O_5 + H_2O + H_2O \rightarrow 2^*HNO_3$                        | $k = 1.80e-39$                                                                            |
| $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2$                                | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.50e-14, B = 1260$                                             |
| $OH + NO + M \rightarrow HONO$                                     | $k(T, M) = \text{saprc\_troe}(7.00e-31, -2.60, 0., 3.60e-11, -0.10, 0., 0.60, 1.0)$       |
| $OH + HONO \rightarrow NO_2$                                       | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.50e-12, B = -260$                                             |
| $OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3$                                  | $k(T, M) = \text{saprc\_troe}(1.80e-30, -3.00, 0., 2.80e-11, 0., 0., 0.60, 1.0)$          |
| $OH + NO_3 \rightarrow HO_2 + NO_2$                                | $k = 2.00e-11$                                                                            |
| $OH + HNO_3 \rightarrow NO_3$                                      | $k(T) = \text{saprc\_2}(2.40e-14, -460, 2.70e-17, -2199, 6.50e-34, -1335)$                |
| $OH + CO \rightarrow HO_2 + CO_2$                                  | $k(T) = \text{saprc\_1}(1.44e-13, 0., 3.43e-33, 0.)$                                      |
| $OH + O_3 \rightarrow HO_2$                                        | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.70e-12, B = 940$                                              |
| $HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$                                  | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.60e-12, B = -270$                                             |
| $HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HNO_4$                                | $k(T, M) = \text{saprc\_troe}(2.00e-31, -3.40, 0., 2.90e-12, -1.10, 0., 0.60, 1.0)$       |
| $HNO_4 + M \rightarrow HO_2 + NO_2$                                | $k(T, M) = \text{saprc\_troe}(3.72e-05, -2.40, 10650, 5.42e+15, -2.30, 11170, 0.60, 1.0)$ |
| $HNO_4 + OH \rightarrow NO_2$                                      | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 1.30e-12, B = -380$                                             |
| $HO_2 + O_3 \rightarrow OH$                                        | $k(T) = A \exp(-B/T)(300/T)^{**N}, A = 2.03e-16, B = -693, N = -4.57$                     |
| $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2$                                   | $k(T) = \text{saprc\_1}(2.20e-13, -600, 1.90e-33, -980)$                                  |
| $HO_2 + HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2$                            | $k(T) = \text{saprc\_1}(3.08e-34, -2800, 2.66e-54, -3180)$                                |
| $NO_3 + HO_2 \rightarrow 0.8^*OH + 0.8^*NO_2 + 0.2^*HNO_3$         | $k = 4.00e-12$                                                                            |
| $NO_3 + NO_3 \rightarrow 2^*NO_2$                                  | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 8.50e-13, B = 2450$                                             |
| $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2$                                     | $k = 1.80e-12$                                                                            |
| $OH + HO_2 \rightarrow X$                                          | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.80e-11, B = -250$                                             |
| $OH + H_2 \rightarrow HO_2$                                        | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 7.70e-12, B = 2100$                                             |
| <b>Chimie des <math>SO_X</math></b>                                |                                                                                           |
| $OH + SO_2 + M \rightarrow HO_2 + H_2SO_4$                         | $k(T, M) = \text{saprc\_troe}(3.30e-31, -4.30, 0., 1.60e-12, 0., 0, 0.60, 1.0)$           |
| <b>Opérateur <math>RO_2\bar{X}</math></b>                          |                                                                                           |
| $RO_2R + NO \rightarrow NO_2 + HO_2$                               | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.60e-12, B = -380$                                             |
| $RO_2R + HO_2 \rightarrow XO_2H$                                   | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.80e-13, B = -900$                                             |
| $RO_2R + NO_3 \rightarrow NO_2 + HO_2$                             | $k = 2.30e-12$                                                                            |
| $RO_2R + MEO_2 \rightarrow HO_2 + 0.75^*HCHO + 0.25^*MEOH$         | $k = 2e-13$                                                                               |
| $RO_2R + RO_2R \rightarrow HO_2$                                   | $k = 3.50e-14$                                                                            |
| $RO_2N + NO \rightarrow RNO_3$                                     | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 2.60e-12, B = -380$                                             |
| $RO_2N + HO_2 \rightarrow XO_2H + PRD_2$                           | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 3.80e-13, B = -900$                                             |
| $RO_2N + NO_3 \rightarrow NO_2 + HO_2 + PRD_2$                     | $k = 2.30e-12$                                                                            |
| $RO_2N + MEO_2 \rightarrow HO_2 + 0.25^*MEOH + PRD_2 + 0.75^*HCHO$ | $k = 2e-13$                                                                               |
| $RO_2N + RO_2R \rightarrow HO_2 + PRD_2$                           | $k = 3.50e-14$                                                                            |
| $RO_2N + RO_2N \rightarrow HO_2 + 2^*PRD_2$                        | $k = 3.50e-14$                                                                            |
| $MECO_3 + RO_2R \rightarrow MEO_2 + CO_2$                          | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.40e-13, B = -1070$                                            |
| $MECO_3 + RO_2N \rightarrow MEO_2 + CO_2 + HO_2 + PRD_2$           | $k(T) = A \exp(-B/T), A = 4.40e-13, B = -1070$                                            |
| <i>à suivre...</i>                                                 |                                                                                           |

| Réaction                                                                                  | Constante cinétique                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                                                              | <i>suite</i>                                                    |
| MACO3+RO2R->CO2+HCHO+MECO3                                                                | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| MACO3+RO2N->CO2+HCHO+MECO3+HO2+PRD2                                                       | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| R2O2+RO2R->RO2R                                                                           | k=3.50e-14                                                      |
| R2O2+RO2N->RO2N                                                                           | k=3.50e-14                                                      |
| R2O2+R2O2->X                                                                              | k=3.50e-14                                                      |
| R2O2+MECO3->MECO3                                                                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| R2O2+RCO3->RCO3                                                                           | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| R2O2+BZCO3->BZCO3                                                                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| R2O2+MACO3->MACO3                                                                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| RCO3+RO2R->CO2+RO2R+CCHO                                                                  | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| RCO3+RO2N->RO2R+CCHO+CO2+HO2+PRD2                                                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| BZCO3+RO2R->CO2+BZO+R2O2                                                                  | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| BZCO3+RO2N->CO2+BZO+R2O2+HO2+PRD2                                                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.40e-13,B=-1070                              |
| -----<br>Oxydation des hydrocarbures avec le radical OH                                   |                                                                 |
| AFG1+OH->0.521*RO2R+0.201*MECO3+0.217*MACO3+<br>0.06*RO2N+0.202*R2O2+0.334*CO+0.407*RCHO+ | ...                                                             |
| 0.129*MEK+0.107*GLY+0.267*MGLY+0.284*XC                                                   | k=7.40e-11                                                      |
| AFG2+OH->0.521*RO2R+0.201*MECO3+0.217*MACO3+<br>0.06*RO2N+0.202*R2O2+0.334*CO+0.407*RCHO+ | ...                                                             |
| 0.129*MEK+0.107*GLY+0.267*MGLY+0.284*XC                                                   | k=7.40e-11                                                      |
| AFG3+OH->0.561*RO2R+0.117*MECO3+0.206*MACO3+<br>0.117*RO2N+0.172*R2O2+0.114*CO+0.274*GLY+ | ...                                                             |
| 0.153*MGLY+0.019*BACL+0.231*IPRD+0.195*AFG1+                                              | ...                                                             |
| 0.195*AFG2+0.938*XC                                                                       | k=9.35e-11                                                      |
| CH4+OH->MEO2                                                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.85e-12,B=1690                               |
| C2H4+OH+M->RO2R+1.61*HCHO+0.195*CCHO                                                      | k(T,M)=saprc_troe(1.00e-28,-4.50,0.,8.80e-12,-0.85,0.,0.60,1.0) |
| C5H8+OH->0.907*RO2R+0.093*RO2N+0.079*R2O2+<br>0.624*HCHO+0.23*MACR+0.32*MVK+              | ...                                                             |
| 0.357*IPRD+-0.167*XC                                                                      | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.54e-11,B=-410                               |
| ACYE+OH+M->0.3*HO2+0.7*OH+0.3*CO+                                                         | ...                                                             |
| 0.3*FACD+0.7*GLY                                                                          | k(T,M)=saprc_troe(5.50e-30,-2.00,0.,8.30e-13,0.,0.,0.60,1.0)    |
| BENZ+OH->0.57*HO2+0.29*RO2R+0.116*OH+                                                     | ...                                                             |
| 0.024*RO2N+0.29*GLY+0.57*CRES+0.029*AFG1+                                                 | ...                                                             |
| 0.261*AFG2+0.116*AFG3-0.976*XC                                                            | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.33e-12,B=193                                |
| ALK1+OH->RO2R+CCHO                                                                        | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.34e-12,B=499,N=-2                 |
| ALK2+OH->0.965*RO2R+0.035*RO2N+0.261*RCHO+                                                | ...                                                             |
| 0.704*ACET-0.105*XC                                                                       | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.49e-12,B=87,N=-2                  |
| ALK3+OH->0.695*RO2R+0.236*TBuo+0.07*RO2N+                                                 | ...                                                             |
| 0.558*R2O2+0.026*HCHO+0.445*CCHO+                                                         | ...                                                             |
| 0.122*RCHO+0.024*ACET+0.332*MEK-0.046*XC                                                  | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.51e-12,B=-126                               |
| ALK4+OH->0.83*RO2R+0.01*MEO2+0.011*MECO3+                                                 | ...                                                             |
| 0.149*RO2N+0.933*R2O2+0.002*CO+                                                           | ...                                                             |
| 0.029*HCHO+0.438*CCHO+0.236*RCHO+0.426*ACET+                                              | ...                                                             |
| 0.106*MEK+0.146*PRD2+-0.119*XC                                                            | k(T)=Aexp(-B/T),A=3.75e-12,B=-44                                |
| ALK5+OH->0.647*RO2R+0.353*RO2N+0.958*R2O2+                                                | ...                                                             |
| 0.04*HCHO+0.106*CCHO+0.209*RCHO+                                                          | ...                                                             |
| 0.071*ACET+0.086*MEK+0.407*PRD2+2.004*XC                                                  | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.70e-12,B=-374                               |
| à suivre...                                                                               |                                                                 |

| Réaction                                                        | Constante cinétique                                 |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                                    | <i>suite</i>                                        |
| OLE1+OH->0.904*RO2R+0.001*MEO2+0.095*RO2N+                      | ...                                                 |
| 0.234*R2O2+0.7*HCHO+0.301*CCHO+0.47*RCHO+                       | ...                                                 |
| 0.005*ACET+0.119*PRD2+0.026*MACR+                               | ...                                                 |
| 0.008*MVK+0.006*IPRD+0.822*XC                                   | k(T)=Aexp(-B/T),A=6.18e-12,B=-501                   |
| OLE2+OH->0.914*RO2R+0.086*RO2N+                                 | ...                                                 |
| 0.052*R2O2+0.209*HCHO+0.788*CCHO+0.481*RCHO+                    | ...                                                 |
| 0.136*ACET+0.076*MEK+0.022*PRD2+                                | ...                                                 |
| 0.027*MACR+0.002*MVK+0.037*IPRD+0.111*XC                        | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.26e-11,B=-488                   |
| ARO1+OH->0.166*HO2+0.482*RO2R+0.284*OH+                         | ...                                                 |
| 0.068*RO2N+0.077*PRD2+0.218*GLY+0.138*MGLY+                     | ...                                                 |
| 0.166*CRES+0.049*BALD+0.164*AFG1+                               | ...                                                 |
| 0.193*AFG2+0.284*AFG3+0.002*XC                                  | k=6.15e-12                                          |
| ARO2+OH->0.108*HO2+0.58*RO2R+0.202*OH+                          | ...                                                 |
| 0.11*RO2N+0.035*PRD2+0.116*GLY+0.286*MGLY+                      | ...                                                 |
| 0.104*BACL+0.108*CRES+0.039*BALD+0.217*AFG1+                    | ...                                                 |
| 0.21*AFG2+0.282*AFG3+1.486*XC                                   | k=2.57e-11                                          |
| <b>Oxydation des carbonyles et peroxydes avec le radical OH</b> |                                                     |
| GLY+OH->0.63*HO2+0.37*RCO3+1.26*CO+0.37*XC                      | k=1.10e-11                                          |
| MGLY+OH->MECO3+CO                                               | k=1.50e-11                                          |
| CRES+OH->0.8*RO2R+0.2*BZO+0.25*MGLY+5.05*XC                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.70e-12,B=-950                   |
| NPHE+OH->BZO+XN                                                 | k=3.50e-12                                          |
| BALD+OH->BZCO3                                                  | k=1.20e-11                                          |
| MACR+OH->0.5*RO2R+0.5*MACO3+0.416*CO+                           | ...                                                 |
| 0.084*HCHO+0.416*MEK+0.084*MGLY+-0.416*XC                       | k(T)=Aexp(-B/T),A=8.00e-12,B=-380                   |
| MVK+OH->0.3*RO2R+0.675*MECO3+                                   | ...                                                 |
| 0.025*RO2N+0.675*R2O2+0.3*HCHO+                                 | ...                                                 |
| 0.675*RCHO+0.3*MGLY-0.725*XC                                    | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.60e-12,B=-610                   |
| IPRD+OH->0.67*RO2R+0.289*MACO3+0.041*RO2N+                      | ...                                                 |
| 0.336*CO+0.055*HCHO+0.129*CCHO+0.013*RCHO+                      | ...                                                 |
| 0.15*MEK+0.332*PRD2+0.15*GLY+                                   | ...                                                 |
| 0.174*MGLY-0.504*XC                                             | k=6.19e-11                                          |
| PRD2+OH->0.472*HO2+0.379*RO2R+0.029*MECO3+                      | ...                                                 |
| 0.049*RCO3+0.071*RO2N+0.094*R2O2+0.213*HCHO+                    | ...                                                 |
| 0.084*CCHO+0.545*RCHO+0.115*MEK+                                | ...                                                 |
| 0.336*PRD2+0.877*XC                                             | k=1.55e-11                                          |
| MEOH+OH->HO2+HCHO                                               | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.85e-12,B=345                    |
| FACD+OH->HO2+CO2                                                | k=4.50e-13                                          |
| AACD+OH->0.491*RO2R+0.509*MEO2+0.509*CO2+                       | ...                                                 |
| 0.491*MGLY+-0.491*XC                                            | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.20e-14,B=-855                   |
| PACD+OH->RO2R+0.143*CO2+0.142*CCHO+                             | ...                                                 |
| 0.4*RCHO+0.457*BACL+-0.455*XC                                   | k=1.20e-12                                          |
| COOH+OH->0.3*OH+0.7*MEO2+0.3*HCHO                               | k(T)=Aexp(-B/T),A=3.80e-12,B=-200                   |
| ACET+OH->MECO3+R2O2+HCHO                                        | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=4.56e-14,B=-429,N=-3.65 |
| RCHO+OH->0.035*RO2R+0.965*RCO3+                                 | ...                                                 |
| 0.035*CO+0.035*CCHO                                             | k(T)=Aexp(-B/T),A=5.10e-12,B=-405                   |
| CCHO+OH->MECO3                                                  | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.4e-12,B=-365                    |
| HCHO+OH->HO2+CO                                                 | k(T)=Aexp(-B/T),A=5.4e-12,B=-135                    |
| <i>à suivre...</i>                                              |                                                     |

| Réaction                                     | Constante cinétique                                              |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                 | <i>suite</i>                                                     |
| MEK+OH->0.376*RO2R+0.51*MECO3+0.074*RCO3+    | ...                                                              |
| 0.039*RO2N+0.591*R2O2+0.088*HCHO+            | ...                                                              |
| 0.504*CCHO+0.376*RCHO+0.3*XC                 | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.3e-12,B=25,N=-2                    |
| XOOH+OH->OH                                  | k=2.50e-11                                                       |
| ----- Nitrate organiques et PAN -----        |                                                                  |
| RNO3+OH->0.189*HO2+0.305*RO2R+0.332*NO2+     | ...                                                              |
| 0.175*RO2N+0.671*R2O2+0.011*HCHO+0.429*CCHO+ | ...                                                              |
| 0.037*RCHO+0.004*ACET+0.18*MEK+0.039*PRD2+   | ...                                                              |
| 0.494*RNO3+0.174*XN+0.04*XC                  | k=7.20e-12                                                       |
| PAN+M->MECO3+NO2                             | k(T,M)=saprc_troe(4.90e-03,0.,12100,4.00e+16,0.,13600,0.30,1.41) |
| PAN2->RCO3+NO2                               | k(T)=Aexp(-B/T),A=8.30e+16,B=13940                               |
| PBZN->BZCO3+NO2                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=7.9e+16,B=14000                                |
| MAPAN->MACO3+NO2                             | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.6e+16,B=13486                                |
| MECO3+NO2+M->PAN                             | k(T,M)=saprc_troe(2.70e-28,-7.10,0.,1.21e-11,-0.90,0.,0.30,1.41) |
| RCO3+NO2->PAN2                               | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.21e-11,B=0,N=1.07                  |
| BZCO3+NO2->PBZN                              | k=1.37e-11                                                       |
| MACO3+NO2->MAPAN                             | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.21e-11,B=0,N=1.07                  |
| TBUO+NO2->RNO3+-2*XC                         | k=2.4e-11                                                        |
| BZO+NO2->NPHE                                | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.3e-11,B=-150                                 |
| ----- Oxydation avec le radical NO3 -----    |                                                                  |
| MEO2+NO3->HCHO+HO2+NO2                       | k=1.30e-12                                                       |
| MECO3+NO3->MEO2+CO2+NO2                      | k=2.3e-12                                                        |
| RCO3+NO3->NO2+CCHO+RO2R+CO2                  | k=2.30e-12                                                       |
| BZCO3+NO3->NO2+CO2+BZO+R2O2                  | k=2.30e-12                                                       |
| MACO3+NO3->NO2+CO2+HCHO+MECO3                | k=2.30e-12                                                       |
| R2O2+NO3->NO2                                | k=2.30e-12                                                       |
| HCHO+NO3->HNO3+HO2+CO                        | k(T)=Aexp(-B/T),A=2e-12,B=2431                                   |
| CCHO+NO3->MECO3+HNO3                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.40e-12,B=1860                                |
| RCHO+NO3->RCO3+HNO3                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.40e-12,B=1601                                |
| GLY+NO3->0.63*HO2+0.37*RCO3+HNO3+            | ...                                                              |
| 1.26*CO-0.37*XC                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.80e-12,B=2376                                |
| MGLY+NO3->MECO3+HNO3+CO                      | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.40e-12,B=1895                                |
| CRES+NO3->BZO+HNO3+XC                        | k=1.40e-11                                                       |
| BALD+NO3->BZCO3+HNO3                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.34e-12,B=1860                                |
| MACR+NO3->0.5*RO2R+0.5*MACO3+0.5*HNO3+       | ...                                                              |
| 0.5*CO+0.5*XN+1.5*XC                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.50e-12,B=1815                                |
| IPRD+NO3->0.799*RO2R+0.15*MACO3+0.051*RO2N+  | ...                                                              |
| 0.15*HNO3+0.572*CO+0.227*HCHO+0.218*RCHO+    | ...                                                              |
| 0.008*MGLY+0.572*RNO3+0.278*XN-0.815*XC      | k=1.00e-13                                                       |
| C2H4+NO3->RO2R+RCHO+XN+-1*XC                 | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=3.3e-12,B=2880,N=-2                  |
| OLE1+NO3->0.824*RO2R+0.176*RO2N+0.488*R2O2+  | ...                                                              |
| 0.009*CCHO+0.002*RCHO+                       | ...                                                              |
| 0.024*ACET+0.546*RNO3+0.454*XN+0.572*XC      | k(T)=Aexp(-B/T),A=4.73e-13,B=1047                                |
| OLE2+NO3->0.423*RO2R+0.409*NO2+0.033*MEO2+   | ...                                                              |
| 0.136*RO2N+0.762*R2O2+0.074*HCHO+0.546*CCHO+ | ...                                                              |
| 0.154*RCHO+0.11*ACET+0.002*MEK+0.026*MVK+    | ...                                                              |
| 0.007*IPRD+0.322*RNO3+0.269*XN+0.114*XC      | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.20e-13,B=-382                                |
| ----- à suivre. ....                         |                                                                  |

| Réaction                                                                                 | Constante cinétique                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                                                             | <i>suite</i>                                        |
| <b>Ozonolyse</b>                                                                         |                                                     |
| AFG1+O3->0.522*HO2+0.826*OH+0.652*RCO3+<br>0.652*R2O2+0.522*CO+0.174*CO2+                | ...                                                 |
| 0.652*HCHO+0.432*GLY+0.568*MGLY+-0.872*XC                                                | k=9.66e-18                                          |
| AFG2+O3->0.522*HO2+0.826*OH+0.652*RCO3+<br>0.652*R2O2+0.522*CO+0.174*CO2+0.652*HCHO+     | ...                                                 |
| 0.432*GLY+0.568*MGLY+-0.872*XC                                                           | k=9.66e-18                                          |
| AFG3+O3->0.554*HO2+0.095*RO2R+0.471*OH+<br>0.013*MECO3+0.163*RCO3+0.007*RO2N+0.163*R2O2+ | ...                                                 |
| 0.58*CO+0.19*CO2+0.163*HCHO+0.366*GLY+                                                   | ...                                                 |
| 0.279*MGLY+0.003*MACR+0.004*MVK+0.003*IPRD+                                              | ...                                                 |
| 0.35*AFG1+0.35*AFG2+0.139*AFG3-0.575*XC                                                  | k=1.43e-17                                          |
| MVK+O3->0.064*HO2+0.05*RO2R+0.164*OH+<br>0.05*RCO3+0.475*CO+0.124*CO2+0.1*HCHO+          | ...                                                 |
| 0.351*FACD+0.95*MGLY-0.05*XC                                                             | k(T)=Aexp(-B/T),A=8.50e-16,B=1520                   |
| IPRD+O3->0.4*HO2+0.285*OH+0.048*RCO3+<br>0.048*R2O2+0.498*CO+0.14*CO2+                   | ...                                                 |
| 0.125*HCHO+0.047*CCHO+0.21*MEK+0.1*FACD+                                                 | ...                                                 |
| 0.372*PACD+0.023*GLY+0.742*MGLY-0.329*XC                                                 | k=4.18e-18                                          |
| C2H4+O3->0.16*HO2+0.16*OH+0.51*CO+<br>0.12*CO2+HCHO+0.37*FACD                            | k(T)=Aexp(-B/T),A=9.14e-15,B=2580                   |
| ACYE+O3->1.5*HO2+0.5*OH+1.5*CO+0.5*CO2                                                   | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.00e-14,B=4100                   |
| OLE1+O3->0.116*HO2+0.04*RO2R+0.193*OH+<br>0.104*MEO2+0.004*RO2N+0.023*R2O2+0.368*CO+     | ...                                                 |
| 0.125*CO2+0.5*HCHO+0.154*CCHO+0.384*RCHO+                                                | ...                                                 |
| 0.002*ACET+0.006*MEK+0.189*PRD2+                                                         | ...                                                 |
| 0.185*FACD+0.022*AACD+0.112*PACD+0.69*XC                                                 | k(T)=Aexp(-B/T),A=3.15e-15,B=1701                   |
| OLE2+O3->0.093*HO2+0.039*RO2R+0.423*OH+<br>0.29*MEO2+0.147*MECO3+0.008*RCO3+             | ...                                                 |
| 0.003*RO2N+0.161*R2O2+0.297*CO+0.162*CO2+                                                | ...                                                 |
| 0.26*HCHO+0.495*CCHO+0.333*RCHO+0.048*ACET+                                              | ...                                                 |
| 0.032*MEK+0.042*PRD2+0.033*FACD+0.061*AACD+                                              | ...                                                 |
| 0.222*PACD+0.028*MACR+0.021*MVK+0.125*XC                                                 | k(T)=Aexp(-B/T),A=8.14e-15,B=1255                   |
| MACR+O3->0.108*HO2+0.208*OH+0.1*RCO3+<br>0.1*R2O2+0.45*CO+0.117*CO2+0.2*HCHO+            | ...                                                 |
| 0.333*FACD+0.9*MGLY-0.1*XC                                                               | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.40e-15,B=2100                   |
| <b>Conversion des radicaux organiques</b>                                                |                                                     |
| MEO2+NO->NO2+HCHO+HO2                                                                    | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.30e-12,B=-360                   |
| MECO3+NO->MEO2+CO2+NO2                                                                   | k(T)=Aexp(-B/T),A=7.50e-12,B=-290                   |
| RCO3+NO->NO2+CCHO+RO2R+CO2                                                               | k(T)=Aexp(-B/T),A=6.70e-12,B=-340                   |
| BZCO3+NO->NO2+CO2+BZO+R2O2                                                               | k(T)=Aexp(-B/T),A=6.70e-12,B=-340                   |
| MACO3+NO->NO2+CO2+HCHO+MECO3                                                             | k(T)=Aexp(-B/T),A=6.70e-12,B=-340                   |
| R2O2+NO->NO2                                                                             | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.6e-12,B=-380                    |
| <b>Recombinaison des radicaux organiques</b>                                             |                                                     |
| MEO2+HO2->COOH                                                                           | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=3.46e-13,B=-780,N=-0.36 |
| MEO2+HO2->HCHO                                                                           | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=3.34e-14,B=-780,N=3.53  |
| MEO2+MEO2->MEOH+HCHO                                                                     | k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.39e-14,B=-365,N=1.80  |
| à suivre...                                                                              |                                                     |

| Réaction                                                                   | Constante cinétique                        |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <i>suite</i>                                                               | <i>suite</i>                               |
| MEO2+MEO2->2*HCHO+2*HO2                                                    | k(T)=Aexp(-B/T),A=7.40e-13,B=520           |
| MECO3+HO2->AACD+0.3*O3                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=5.20e-13,B=-980          |
| MECO3+MEO2->0.1*AACD+0.1*HCHO+<br>0.9*HCHO+0.9*HO2+0.9*MEO2+0.9*CO2        | . . .<br>k(T)=Aexp(-B/T),A=2.00e-12,B=-500 |
| MECO3+MECO3->2*MEO2+2*CO2                                                  | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| RCO3+HO2->PACD+0.25*O3                                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=5.20e-13,B=-980          |
| RCO3+MEO2->CO2+RO2R+CCHO+HCHO+HO2                                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.00e-12,B=-500          |
| RCO3+MECO3->2*CO2+MEO2+CCHO+RO2R                                           | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| RCO3+RCO3->2*CCHO+2*RO2R+2*CO2                                             | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| BZCO3+HO2->PACD+0.25*O3+4*XC                                               | k(T)=Aexp(-B/T),A=5.20e-13,B=-980          |
| BZCO3+MEO2->CO2+BZO+R2O2+HCHO+HO2                                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.00e-12,B=-500          |
| BZCO3+MECO3->2*CO2+MEO2+BZO+R2O2                                           | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| BZCO3+RCO3->2*CO2+CCHO+RO2R+BZO+R2O2                                       | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| BZCO3+BZCO3->2*BZO+2*R2O2+2*CO2                                            | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| MACO3+HO2->PACD+0.25*O3+XC                                                 | k(T)=Aexp(-B/T),A=5.20e-13,B=-980          |
| MACO3+MEO2->2*HCHO+HO2+CO2+MECO3                                           | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.00e-12,B=-500          |
| MACO3+MECO3->2*CO2+MEO2+HCHO+MECO3                                         | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| MACO3+RCO3->HCHO+MECO3+CCHO+RO2R+2*CO2                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| MACO3+BZCO3->HCHO+MECO3+BZO+R2O2+2*CO2                                     | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| MACO3+MACO3->2*HCHO+2*MECO3+2*CO2                                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=2.90e-12,B=-500          |
| BZO+HO2->CRES+-1*XC                                                        | k(T)=Aexp(-B/T),A=3.80e-13,B=-900          |
| R2O2+HO2->HO2                                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=3.80e-13,B=-900          |
| R2O2+MEO2->MEO2                                                            | k=2e-13                                    |
| BZO->CRES+RO2R-1*XC                                                        | k=1.e-3                                    |
| TBUO->ACET+MEO2                                                            | k(T)=Aexp(-B/T),A=7.5e+14,B=8152           |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> <b>Réactions de photolyses</b> |                                            |
| NO2->NO+O3                                                                 | J(Z)=photorate(NO2)                        |
| NO3->NO                                                                    | J(Z)=photorate(NO3-1)                      |
| NO3->NO2+O3                                                                | J(Z)=photorate(NO3-2)                      |
| O3->2*OH                                                                   | J(T,Z,H2O)=photorate(O3-1)                 |
| HONO->OH+NO                                                                | J(Z)=photorate(HONO)                       |
| HNO3->OH+NO2                                                               | J(Z)=photorate(HNO3)                       |
| HNO4->0.61*HO2+0.61*NO2+0.39*OH+0.39*NO3                                   | J(Z)=photorate(HNO4)                       |
| H2O2->2*OH                                                                 | J(Z)=photorate(H2O2)                       |
| PAN->0.6*MECO3+0.6*NO2+0.4*MEO2+0.4*CO2+<br>0.4*NO3                        | . . .<br>J(Z)=photorate(PAN)               |
| PAN2->0.6*RCO3+0.6*NO2+0.4*CCHO+0.4*RO2R+<br>0.4*CO2+0.4*NO3               | . . .<br>J(Z)=photorate(PAN2)              |
| PBZN->0.6*BZCO3+0.6*NO2+0.4*CO2+0.4*BZO+<br>0.4*R2O2+0.4*NO3               | . . .<br>J(Z)=photorate(PBZN)              |
| MAPAN->0.6*MACO3+0.6*NO2+0.4*CO2+<br>0.4*HCHO+0.4*MECO3+0.4*NO3            | . . .<br>J(Z)=photorate(MAPAN)             |
| HCHO->2*HO2+CO                                                             | J(Z)=photorate(HCHO-1)                     |
| HCHO->CO                                                                   | J(Z)=photorate(HCHO-2)                     |
| CCHO->HO2+MEO2+CO                                                          | J(Z)=photorate(CCHO)                       |
| RCHO->HO2+RO2R+CO+CCHO                                                     | J(Z)=photorate(RCHO)                       |
| ACET->1.38*MEO2+0.62*MECO3+0.38*CO                                         | J(Z)=photorate(ACET)                       |
|                                                                            | <i>à suivre...</i>                         |

| Réaction                                                                                                       | Constante cinétique               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <i>suite</i>                                                                                                   | <i>suite</i>                      |
| MEK->RO2R+MECO3+CCHO                                                                                           | J(Z)=photorate(MEK)               |
| COOH->HO2+OH+HCHO                                                                                              | J(Z)=photorate(COOH)              |
| XOOH->HO2+OH                                                                                                   | J(Z)=photorate(XOOH)              |
| GLY->2*HO2+2*CO                                                                                                | J(Z)=photorate(GLY-07R)           |
| GLY->HCHO+CO                                                                                                   | J(Z)=photorate(GLY-07M)           |
| MGLY->HO2+MECO3+CO                                                                                             | J(Z)=photorate(MGLY)              |
| BACL->2*MECO3                                                                                                  | J(Z)=photorate(BACL)              |
| NPHE->HONO+6*XC                                                                                                | J(Z)=photorate(NPHE)              |
| NPHE->XN+6*XC                                                                                                  | J(Z)=photorate(NPHE-2)            |
| BALD->7*XC                                                                                                     | J(Z)=photorate(BALD)              |
| AFG1->1.023*HO2+0.173*MEO2+0.305*MECO3+                                                                        | ...                               |
| 0.5*MACO3+0.695*CO+0.195*GLY+                                                                                  | ...                               |
| 0.305*MGLY+0.217*XC                                                                                            | J(Z)=photorate(AFG1)              |
| AFG2->PRD2-1*XC                                                                                                | J(Z)=photorate(AFG2)              |
| MACR->0.67*HO2+0.33*OH+0.67*MECO3+                                                                             | ...                               |
| 0.33*MACO3+0.33*R2O2+0.67*CO+0.67*HCHO                                                                         | J(Z)=photorate(MACR)              |
| MVK->0.4*MEO2+0.4*MACO3+0.6*CO+                                                                                | ...                               |
| 0.6*PRD2-2.2*XC                                                                                                | J(Z)=photorate(MVK)               |
| IPRD->1.233*HO2+0.467*MECO3+0.3*RCO3+1.233*CO+                                                                 | ...                               |
| 0.3*HCHO+0.467*CCHO+0.233*MEK-0.233*XC                                                                         | J(Z)=photorate(IPRD)              |
| PRD2->0.913*RO2R+0.4*MECO3+0.6*RCO3+                                                                           | ...                               |
| 0.087*RO2N+0.677*R2O2+0.303*HCHO+                                                                              | ...                               |
| 0.163*CCHO+0.78*RCHO+0.091*XC                                                                                  | J(Z)=photorate(PRD2)              |
| RNO3->0.344*HO2+0.554*RO2R+NO2+0.102*RO2N+                                                                     | ...                               |
| 0.167*R2O2+0.135*HCHO+                                                                                         | ...                               |
| 0.444*CCHO+0.137*RCHO+0.008*ACET+0.207*MEK+                                                                    | ...                               |
| 0.451*PRD2+0.396*XC                                                                                            | J(Z)=photorate(RNO3)              |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> Chimie des Biogéniques <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> |                                   |
| C5H8+O3->0.066*HO2+0.266*OH+0.192*MACO3+                                                                       | ...                               |
| 0.008*RO2N+0.192*R2O2+0.275*CO+                                                                                | ...                               |
| 0.122*CO2+0.592*HCHO+0.1*PRD2+0.204*FACD+                                                                      | ...                               |
| 0.39*MACR+0.16*MVK+0.15*IPRD+0.559*XC                                                                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=7.86e-15,B=1912 |
| C5H8+NO3->0.749*RO2R+0.187*NO2+                                                                                | ...                               |
| 0.064*RO2N+0.187*R2O2+0.936*IPRD+                                                                              | ...                               |
| 0.813*XN-0.064*XC                                                                                              | k(T)=Aexp(-B/T),A=3.03e-12,B=448  |
| TERPEN+OH->0.759*RO2R+0.042*RCO3+                                                                              | ...                               |
| 0.2*RO2N+0.388*R2O2+0.001*CO+                                                                                  | ...                               |
| 0.264*HCHO+0.533*RCHO+0.036*ACET+                                                                              | ...                               |
| 0.005*MEK+0.255*PRD2+0.009*MGLY+                                                                               | ...                               |
| 0.014*BACL+0.002*MVK+0.001*IPRD+5.056*XC                                                                       | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.87e-11,B=-435 |
| TERPEN+O3->0.052*HO2+0.067*RO2R+                                                                               | ...                               |
| 0.585*OH+0.126*MECO3+0.149*RCO3+                                                                               | ...                               |
| 0.203*RO2N+0.808*R2O2+0.185*CO+0.045*CO2+                                                                      | ...                               |
| 0.229*HCHO+0.22*RCHO+0.165*ACET+0.004*MEK+                                                                     | ...                               |
| 0.409*PRD2+0.107*FACD+0.043*PACD+0.001*GLY+                                                                    | ...                               |
| 0.002*MGLY+0.055*BACL+0.001*MACR+                                                                              | ...                               |
| 0.001*IPRD+3.526*XC                                                                                            | k(T)=Aexp(-B/T),A=9.57e-16,B=785  |
| à suivre...                                                                                                    |                                   |

| Réaction                                     | Constante cinétique               |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| <i>suite</i>                                 | <i>suite</i>                      |
| TERPEN+NO3->0.162*RO2R+0.421*NO2+0.019*RCO3+ | ...                               |
| 0.397*RO2N+1.347*R2O2+0.01*CO+0.017*HCHO+    | ...                               |
| 0.001*CCHO+0.509*RCHO+0.175*ACET+0.001*MGLY+ | ...                               |
| 0.003*MACR+0.001*MVK+0.002*IPRD+             | ...                               |
| 0.163*RNO3+0.416*XN+4.473*XC                 | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.28e-12,B=-490 |
| APINEN+OH->0.759*RO2R+0.042*RCO3+            | ...                               |
| 0.2*RO2N+0.388*R2O2+0.001*CO+                | ...                               |
| 0.264*HCHO+0.533*RCHO+0.036*ACET+            | ...                               |
| 0.005*MEK+0.255*PRD2+0.009*MGLY+             | ...                               |
| 0.014*BACL+0.002*MVK+0.001*IPRD+5.056*XC     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.87e-11,B=-435 |
| APINEN+O3->0.052*HO2+0.067*RO2R+             | ...                               |
| 0.585*OH+0.126*MECO3+0.149*RCO3+             | ...                               |
| 0.203*RO2N+0.808*R2O2+0.185*CO+0.045*CO2+    | ...                               |
| 0.229*HCHO+0.22*RCHO+0.165*ACET+0.004*MEK+   | ...                               |
| 0.409*PRD2+0.107*FACD+0.043*PACD+0.001*GLY+  | ...                               |
| 0.002*MGLY+0.055*BACL+0.001*MACR+            | ...                               |
| 0.001*IPRD+3.526*XC                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=9.57e-16,B=785  |
| APINEN+NO3->0.162*RO2R+0.421*NO2+0.019*RCO3+ | ...                               |
| 0.397*RO2N+1.347*R2O2+0.01*CO+0.017*HCHO+    | ...                               |
| 0.001*CCHO+0.509*RCHO+0.175*ACET+0.001*MGLY+ | ...                               |
| 0.003*MACR+0.001*MVK+0.002*IPRD+             | ...                               |
| 0.163*RNO3+0.416*XN+4.473*XC                 | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.28e-12,B=-490 |
| BPINEN+OH->0.759*RO2R+0.042*RCO3+            | ...                               |
| 0.2*RO2N+0.388*R2O2+0.001*CO+                | ...                               |
| 0.264*HCHO+0.533*RCHO+0.036*ACET+            | ...                               |
| 0.005*MEK+0.255*PRD2+0.009*MGLY+             | ...                               |
| 0.014*BACL+0.002*MVK+0.001*IPRD+5.056*XC     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.87e-11,B=-435 |
| BPINEN+O3->0.052*HO2+0.067*RO2R+             | ...                               |
| 0.585*OH+0.126*MECO3+0.149*RCO3+             | ...                               |
| 0.203*RO2N+0.808*R2O2+0.185*CO+0.045*CO2+    | ...                               |
| 0.229*HCHO+0.22*RCHO+0.165*ACET+0.004*MEK+   | ...                               |
| 0.409*PRD2+0.107*FACD+0.043*PACD+0.001*GLY+  | ...                               |
| 0.002*MGLY+0.055*BACL+0.001*MACR+            | ...                               |
| 0.001*IPRD+3.526*XC                          | k(T)=Aexp(-B/T),A=9.57e-16,B=785  |
| BPINEN+NO3->0.162*RO2R+0.421*NO2+0.019*RCO3+ | ...                               |
| 0.397*RO2N+1.347*R2O2+0.01*CO+0.017*HCHO+    | ...                               |
| 0.001*CCHO+0.509*RCHO+0.175*ACET+0.001*MGLY+ | ...                               |
| 0.003*MACR+0.001*MVK+0.002*IPRD+             | ...                               |
| 0.163*RNO3+0.416*XN+4.473*XC                 | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.28e-12,B=-490 |
| LIMONE+OH->0.759*RO2R+0.042*RCO3+            | ...                               |
| 0.2*RO2N+0.388*R2O2+0.001*CO+                | ...                               |
| 0.264*HCHO+0.533*RCHO+0.036*ACET+            | ...                               |
| 0.005*MEK+0.255*PRD2+0.009*MGLY+             | ...                               |
| 0.014*BACL+0.002*MVK+0.001*IPRD+5.056*XC     | k(T)=Aexp(-B/T),A=1.87e-11,B=-435 |
| LIMONE+O3->0.052*HO2+0.067*RO2R+             | ...                               |
| 0.585*OH+0.126*MECO3+0.149*RCO3+             | ...                               |
| 0.203*RO2N+0.808*R2O2+0.185*CO+0.045*CO2+    | ...                               |
| à suivre...                                  |                                   |



| Réaction                                     | Constante cinétique                     |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <i>suite</i>                                 | <i>suite</i>                            |
| 0.229*HCHO+0.22*RCHO+0.165*ACET+0.004*MEK+   | ...                                     |
| 0.409*PRD2+0.107*FACD+0.043*PACD+0.001*GLY+  | ...                                     |
| 0.002*MGLY+0.055*BACL+0.001*MACR+            | ...                                     |
| 0.001*IPRD+3.526*XC                          | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=9.57e-16, B=785  |
| LIMONE+NO3->0.162*RO2R+0.421*NO2+0.019*RCO3+ | ...                                     |
| 0.397*RO2N+1.347*R2O2+0.01*CO+0.017*HCHO+    | ...                                     |
| 0.001*CCHO+0.509*RCHO+0.175*ACET+0.001*MGLY+ | ...                                     |
| 0.003*MACR+0.001*MVK+0.002*IPRD+             | ...                                     |
| 0.163*RNO3+0.416*XN+4.473*XC                 | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=1.28e-12, B=-490 |
| OCIMEN+OH->0.759*RO2R+0.042*RCO3+            | ...                                     |
| 0.2*RO2N+0.388*R2O2+0.001*CO+                | ...                                     |
| 0.264*HCHO+0.533*RCHO+0.036*ACET+            | ...                                     |
| 0.005*MEK+0.255*PRD2+0.009*MGLY+             | ...                                     |
| 0.014*BACL+0.002*MVK+0.001*IPRD+5.056*XC     | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=1.87e-11, B=-435 |
| OCIMEN+O3->0.052*HO2+0.067*RO2R+             | ...                                     |
| 0.585*OH+0.126*MECO3+0.149*RCO3+             | ...                                     |
| 0.203*RO2N+0.808*R2O2+0.185*CO+0.045*CO2+    | ...                                     |
| 0.229*HCHO+0.22*RCHO+0.165*ACET+0.004*MEK+   | ...                                     |
| 0.409*PRD2+0.107*FACD+0.043*PACD+0.001*GLY+  | ...                                     |
| 0.002*MGLY+0.055*BACL+0.001*MACR+            | ...                                     |
| 0.001*IPRD+3.526*XC                          | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=9.57e-16, B=785  |
| OCIMEN+NO3->0.162*RO2R+0.421*NO2+0.019*RCO3+ | ...                                     |
| 0.397*RO2N+1.347*R2O2+0.01*CO+0.017*HCHO+    | ...                                     |
| 0.001*CCHO+0.509*RCHO+0.175*ACET+0.001*MGLY+ | ...                                     |
| 0.003*MACR+0.001*MVK+0.002*IPRD+             | ...                                     |
| 0.163*RNO3+0.416*XN+4.473*XC                 | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=1.28e-12, B=-490 |
| HUMULE+OH->0.759*RO2R+0.042*RCO3+            | ...                                     |
| 0.2*RO2N+0.388*R2O2+0.001*CO+                | ...                                     |
| 0.264*HCHO+0.533*RCHO+0.036*ACET+            | ...                                     |
| 0.005*MEK+0.255*PRD2+0.009*MGLY+             | ...                                     |
| 0.014*BACL+0.002*MVK+0.001*IPRD+5.056*XC     | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=1.87e-11, B=-435 |
| HUMULE+O3->0.052*HO2+0.067*RO2R+             | ...                                     |
| 0.585*OH+0.126*MECO3+0.149*RCO3+             | ...                                     |
| 0.203*RO2N+0.808*R2O2+0.185*CO+0.045*CO2+    | ...                                     |
| 0.229*HCHO+0.22*RCHO+0.165*ACET+0.004*MEK+   | ...                                     |
| 0.409*PRD2+0.107*FACD+0.043*PACD+0.001*GLY+  | ...                                     |
| 0.002*MGLY+0.055*BACL+0.001*MACR+            | ...                                     |
| 0.001*IPRD+3.526*XC                          | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=9.57e-16, B=785  |
| HUMULE+NO3->0.162*RO2R+0.421*NO2+0.019*RCO3+ | ...                                     |
| 0.397*RO2N+1.347*R2O2+0.01*CO+0.017*HCHO+    | ...                                     |
| 0.001*CCHO+0.509*RCHO+0.175*ACET+0.001*MGLY+ | ...                                     |
| 0.003*MACR+0.001*MVK+0.002*IPRD+             | ...                                     |
| 0.163*RNO3+0.416*XN+4.473*XC                 | $k(T)=A\exp(-B/T)$ , A=1.28e-12, B=-490 |



# LES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES

TABLE B.1 – Paramètres provenant des modèles météorologiques

| Name                  | Variable                                               | Dimension | Unité                            |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------|
| winz                  | Composante zonale du vent                              | 3D        | $\text{m.s}^{-1}$                |
| winm                  | Composante méridionale du vent                         | 3D        | $\text{m.s}^{-1}$                |
| temp                  | Température                                            | 3D        | K                                |
| sphu                  | Humidité spécifique                                    | 3D        | $\text{kg.kg}^{-1}$              |
| alti                  | Altitude                                               | 3D        | $\text{m.s}^{-1}$                |
| pres                  | Pression                                               | 3D        | Pa                               |
| cliq                  | Contenue en eau des nuages                             | 3D        | $\text{kg.kg}^{-1}$              |
| tem2                  | Température à 2m                                       | 2D        | k                                |
| copc                  | Précipitation convective                               | 2D        | $\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ |
| lspc                  | Précipitation de grande échelle                        | 2D        | $\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ |
| Variables optionelles |                                                        |           |                                  |
| rain                  | Pluies <sup>1</sup>                                    | 3D        | $\text{kg.kg}^{-1}$              |
| cice                  | Glaces <sup>1</sup>                                    | 3D        | $\text{kg.kg}^{-1}$              |
| sshf                  | Flux de chaleur sensible <sup>2</sup>                  | 2D        | $\text{W.m}^{-2}$                |
| slhf                  | Flux de chaleur latent <sup>2</sup>                    | 2D        | $\text{W.m}^{-2}$                |
| usat                  | Vitesse de friction <sup>2</sup>                       | 2D        | $\text{m.s}^{-1}$                |
| hght                  | Hauteur de couche limite <sup>2</sup>                  | 2D        | m                                |
| lowc                  | Hauteur de la fraction basse des nuages <sup>1</sup>   | 2D        | m                                |
| medc                  | Hauteur de la fraction moyenne des nuages <sup>1</sup> | 2D        | m                                |
| higc                  | Hauteur de la fraction haute des nuages <sup>1</sup>   | 2D        | m                                |

1 : Utilisé pour l'atténuation des taux de photolyse.

2 : Peut être recalculé par le modèle



# LES CONDITIONS AUX LIMITES

TABLE C.1 – Liste des espèces gazeuses extraites de la climatologie de LMDz-INCA2

| Espèce modèle                   | Nom                    | Espèce modèle                 | Nom                  |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------|
| O <sub>3</sub>                  | Ozone                  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Péroxyde d'hydrogène |
| NO                              | Monoxyde d'azote       | CO                            | Monoxyde de carbone  |
| NO <sub>2</sub>                 | Dioxyde d'azote        | CH <sub>4</sub>               | Méthane              |
| HNO <sub>3</sub>                | Acide nitrique         | HCHO                          | Formaldéhyde         |
| PAN                             | Péroxy-Acétyle-Nitrate | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | Éthane               |
| NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | n-butane               | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | Propène              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | Éthène                 | OXYL                          | o-xylène             |

TABLE C.2 – Liste des espèces gazeuses extraites de la climatologie de MOZART2

| Espèce modèle    | Nom                    | Espèce modèle                 | Nom                 |
|------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------|
| O <sub>3</sub>   | Ozone                  | CO                            | Monoxyde de carbone |
| NO <sub>2</sub>  | Dioxyde d'azote        | CH <sub>4</sub>               | Méthane             |
| HNO <sub>3</sub> | Acide nitrique         | HCHO                          | Formaldéhyde        |
| PAN              | Péroxy-Acétyle-Nitrate | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | Éthane              |

TABLE C.3 – Liste des espèces aérosols extraites de la climatologie de GOCART

| Espèce modèle | Nom                          | Espèce modèle | Nom                     |
|---------------|------------------------------|---------------|-------------------------|
| DUST          | Aérosols désertiques         | HBBC          | Black Carbon hydrophobe |
| HBOC          | Carbone organique hydrophobe | HLBC          | Black Carbon hydrophyle |
| HLOC          | Carbone organique hydrophyle | SULF          | Sulfates                |
| SALT          | Sels de mer                  |               |                         |

TABLE C.4 – Liste des espèces aérosols extraites de la climatologie de LMDZ-INCA

| <b>Espèce modèle</b> | <b>Nom</b>                      | <b>Espèce modèle</b> | <b>Nom</b>                       |
|----------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| ASPOMM               | Paticules organiques solubles   | AIPOMM               | particules organiques insolubles |
| CIDUSTM              | Aérosols désertiques insolubles | ASSO4M               | Sulfates solubles                |
| CSSSM                | Sels de mer solubles            | AIBCM                | Black Carbon insoluble           |
| ASBCM                | Black Carbone soluble           |                      |                                  |

TABLE C.5 – Liste des espèces gazeuses extraites de MATCH-MPIC

| <b>Espèce modèle MATCH-MPIC</b> | <b>Nom</b>               | <b>Espèce modèle CHIMERE</b>     |
|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| CH <sub>4</sub>                 | Méthane                  | CH <sub>4</sub>                  |
| O <sub>3</sub>                  | Ozone                    | O <sub>3</sub>                   |
| CO                              | Monoxude de Carbone      | CO                               |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | Péroxyde d'hydrogène     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    |
| HNO <sub>3</sub>                | Acide nitrique           | HNO <sub>3</sub>                 |
| CH <sub>3</sub> OOH             | Hydropéroxyde de méthyle | CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H |
| CH <sub>2</sub> O               | Formaldéhyde             | HCHO                             |
| PAN                             | Péroxy-Acétyl-Nitrate    | PAN                              |
| CH <sub>3</sub> CHO             | Acétaldéhyde             | CH <sub>3</sub> CHO              |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | Éthane                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    |
| ISOP                            | Isoprène                 | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>    |
| NO                              | Monoxyde d'azote         | NO                               |
| NO <sub>2</sub>                 | Dioxyde d'azote          | NO <sub>2</sub>                  |
| MVK                             | Méthyle-Vinyle-Cétone    | MVK                              |
| MGLO                            | Méthyle glyoxal          | MGLYOX                           |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | Propane                  | NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | Butane                   | NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  |
| ACET                            | Acétone                  | CH <sub>3</sub> COE              |
| MEK                             | Méthyle éthyle cétone    | CH <sub>3</sub> COE              |
| NO <sub>3</sub>                 | Radical nitrate          | NO <sub>3</sub>                  |
| N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | Pentoxyde de diazote     | N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    |
| ISON                            | Nitrates insaturés       | ISNI                             |
| ONIT                            | Carbonyles nitrates      | CARNIT                           |

## LES ÉMISSIONS

TABLE D.1 – Table d'aggrégation des espèces inorganiques

| Secteur SNAP (%) ↓ | Éspèces inventaire → | BCAR  | OCAR  | BaP   | BbF   | BkF   | PPM2  | PPM3  | NOx  | NOx | CO   | SOx   | SOx  | NH3   |
|--------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|------|-------|------|-------|
| S1                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S2                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S3                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S4                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S5                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S6                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S7                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S8                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S9                 | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| S10                | xxxx                 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 90.0 | 9.2 | 0.8  | 100.0 | 99.0 | 1.0   |
| xxxx               | Éspèces Réelles →    | BCAR  | OCAR  | BaP   | BbF   | BkF   | PPM2  | PPM3  | NO   | NO2 | HONO | CO    | SO2  | H2SO4 |
| Éspèces CHIMERE ↓  | Masses molaires ↓ →  | 100   | 100   | 252   | 252   | 252   | 100   | 100   | 30   | 46  | 47   | 28    | 64   | 96    |
| BCAR_fin           | 100                  | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| OCAR_fin           | 100                  | 0     | 1.6   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| BaP_fin            | 252                  | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| BbF_fin            | 252                  | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| BkF_fin            | 252                  | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| PPM_big            | 100                  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| PPM_coa            | 100                  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| PPM_fin            | 100                  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| NO                 | 46                   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| NO2                | 46                   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 1   | 0    | 0     | 0    | 0     |
| HONO               | 46                   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0   | 1    | 0     | 0    | 0     |





| Secteur SNAP (%) |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Espèces réelles |                                                 |              | Nom |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|-------------------------------------------------|--------------|-----|
| S1               | S2  | S3  | S4  | S5  | S6  | S7  | S8  | S9  | S10 | <i>suite</i>    | <i>suite</i>                                    | <i>suite</i> |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 1.1 | 0.8 | 0.0 | 0.0 | 13BDIE          | 1,3-butadiene                                   |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 13DMCP          | 1,3-dimethylcyclopentane                        |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 13HDIE          | 1,3-hexadiene                                   |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 14DCBZ          | 1,4-dichlorobenzene                             |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1BME2P          | 1-(2-butoxy-1-methyl-ethoxy)-2-propanol         |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1EME2P          | 1-(2-ethoxy-1-methyl-ethoxy)-2-propanol         |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1MME2P          | 1-(2-methoxy-1-methyl-ethoxy)-2-propanol        |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 1BUTAL          | 1-butanol                                       |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1BUTOL          | 1-butanol                                       |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 0.0 | 0.6 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 1BUTEN          | 1-butene                                        |              |     |
| 0.3              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1DECEN          | 1-decene                                        |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1E2POL          | 1-ethoxy-2-propanol                             |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1E2PAC          | 1-ethoxy-2-propyl acetate                       |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1E3MCH          | 1-ethyl-3-methylcyclohexane                     |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1E4MCH          | 1-ethyl-4-methylcyclohexane                     |              |     |
| 0.4              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1HPTEN          | 1-heptene                                       |              |     |
| 0.4              | 1.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1HXENE          | 1-hexene                                        |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1M2EOL          | 1-methoxy-2-ethanol                             |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1M2POL          | 1-methoxy-2-propanol                            |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1M2PAC          | 1-methoxy-2-propyl acetate                      |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1M3PBZ          | 1-methyl-3-propylbenzene                        |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1M4PBZ          | 1-methyl-4-isopropylbenzene                     |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1M4IPC          | 1-methyl-4-isopropylcyclohexane                 |              |     |
| 0.0              | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.6 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 1PTENE          | 1-pentene                                       |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 1PRPAL          | 1-propanol                                      |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 1PRPOL          | 1-propanol                                      |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2233TH          | 2,2,3,3-tetramethylhexane                       |              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | TMPMIB          | 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate |              |     |
| à suivre...      |     |     |     |     |     |     |     |     |     |                 |                                                 |              |     |



| Secteur SNAP (%) |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Espèces réelles |                         | Nom |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|-------------------------|-----|
| S1               | S2  | S3  | S4  | S5  | S6  | S7  | S8  | S9  | S10 | <i>suite</i>    | <i>suite</i>            |     |
| <i>suite</i>     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |                 |                         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2M5EOC          | 2-methyl-5-ethyl-octane |     |
| 0.8              | 7.4 | 3.5 | 1.2 | 6.1 | 0.0 | 9.9 | 2.1 | 0.0 | 0.0 | 2MBANE          | 2-methylbutane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2MDCAN          | 2-methyldecane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 2MHPAN          | 2-methylheptane         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.7 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 2MHXAN          | 2-methylhexane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2MNNAN          | 2-methylnonane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2MOCAN          | 2-methyl-octane         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.3 | 0.4 | 0.8 | 0.4 | 0.0 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 2MPTAN          | 2-methylpentane         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 2MPRAL          | 2-methylpropanal        |     |
| 0.5              | 2.8 | 0.2 | 1.3 | 7.3 | 0.2 | 3.5 | 0.9 | 0.0 | 0.0 | 2MPANE          | 2-methylpropane         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2MPENE          | 2-methylpropene         |     |
| 0.0              | 1.1 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.9 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 2PTENE          | 2-pentene               |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 1.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2PRPOL          | 2-phenolpropanol        |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2PRACE          | 2-propyl acetate        |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33DMOC          | 3,3-dimethyl-octane     |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 34DMHP          | 3,4-dimethylheptane     |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 37DMNN          | 3,7-dimethylnonane      |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3E2MHP          | 3-ethyl-2-methylheptane |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3EHPAN          | 3-ethylheptane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 3ETOLU          | 3-ethyltoluene          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3MBZAL          | 3-methyl benzaldehyde   |     |
| 0.0              | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 3M1BEN          | 3-methyl-1-butene       |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3MDCAN          | 3-methyldecane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 3MHPAN          | 3-methylheptane         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 3MHXAN          | 3-methylhexane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3MNNAN          | 3-methylnonane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3MOCAN          | 3-methyl-octane         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.0 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 3MPTAN          | 3-methylpentane         |     |
| à suivre...      |     |     |     |     |     |     |     |     |     |                 |                         |     |



| Secteur SNAP (%) |     |      |      |      |       |     |      |       |       | Espèces réelles |                      | Nom |
|------------------|-----|------|------|------|-------|-----|------|-------|-------|-----------------|----------------------|-----|
| S1               | S2  | S3   | S4   | S5   | suite |     |      | suite |       | suite           |                      |     |
| 0.2              | 0.0 | 0.6  | 0.0  | 0.0  | 0.0   | 3.0 | 3.0  | 0.0   | 0.0   | ACETYL          | acetylene            |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0   | 0.3 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | ACROLN          | acrolein             |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.3  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | ACRYLA          | acrylic acid         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.2  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | ACRYLN          | acrylonitrile        |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0   | 0.4 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | BENZAL          | benzaldehyde         |     |
| 1.6              | 6.8 | 12.7 | 0.8  | 0.4  | 0.0   | 4.4 | 3.0  | 0.3   | 0.0   | BENZEN          | benzene              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.3   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | BZACOL          | benzyl alcohol       |     |
| 4.1              | 8.0 | 9.3  | 5.3  | 30.0 | 4.4   | 7.5 | 1.8  | 0.0   | 0.0   | BUTANE          | butane               |     |
| 0.0              | 1.4 | 0.0  | 0.2  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | BUTENE          | butene               |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 1.4   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | BUTACE          | butyl acetate        |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.3   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | BCHXAN          | butylcyclohexane     |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.3  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | CARBSU          | carbonyl sulphide    |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 1.0  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | CLEANE          | chloroethane         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.3  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | CLEENE          | chloroethene         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.8  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | CLMANE          | chloromethane        |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.3  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | C2BENE          | cis-2-butene         |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.2  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | C2PTEN          | cis-2-pentene        |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0   | 0.2 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | CROTAL          | crotonaldehyde       |     |
| 0.0              | 4.2 | 0.9  | 0.1  | 0.0  | 0.4   | 0.0 | 0.0  | 0.2   | 0.0   | CYHXAN          | cyclohexane          |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.1  | 0.0  | 0.2   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | CYHXON          | cyclohexanone        |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.1   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | DECALI          | decalin              |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.6  | 0.0  | 1.8   | 0.3 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | DECANE          | decane               |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 1.7  | 0.0  | 2.0   | 0.0 | 0.0  | 0.4   | 0.0   | DCMANE          | dichloromethane      |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.3  | 0.0  | 0.0   | 0.0 | 0.0  | 0.3   | 0.0   | DIIPET          | diisopropyl ether    |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.5  | 0.0  | 0.1   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | DIMETH          | dimethyl ether       |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.2   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | DMCPTA          | dimethylcyclopentane |     |
| 15.1             | 5.1 | 17.3 | 23.6 | 6.6  | 6.8   | 1.4 | 11.3 | 5.6   | 100.0 | OTHERS          | dimethylformamide    |     |
| 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.6   | 0.0 | 0.0  | 0.0   | 0.0   | DIPTEN          | dipentene            |     |
| à suivre...      |     |      |      |      |       |     |      |       |       |                 |                      |     |



| Secteur SNAP (%) |      |      |     |      |     |     |     |      |     | Espèces réelles    |              | Nom                          |
|------------------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|--------------------|--------------|------------------------------|
| S1               | S2   | S3   | S4  | S5   | S6  | S7  | S8  | S9   | S10 | <i>suite</i>       |              |                              |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | ETOLUE             | <i>suite</i> | methyl ethylbenzene          |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.2  | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0  | 0.0 | MEPENE             |              | methylpropene                |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | MEPRBZ             |              | methylpropylbenzene          |
| 0.0              | 0.2  | 0.2  | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | NAPHTA             |              | naphthalene                  |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.4 | 0.0  | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | NONANE             |              | nonane                       |
| 1.0              | 0.0  | 0.0  | 0.2 | 0.0  | 0.8 | 2.4 | 1.3 | 0.3  | 0.0 | OXYLEN             |              | o-xylene                     |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0  | 0.0 | OMCTSX             |              | octamethylcyclotetrasiloxane |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.5 | 4.6  | 0.0 | 0.4 | 0.1 | 0.0  | 0.0 | OCTANE             |              | octane                       |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.2 | 0.0  | 0.8 | 1.8 | 1.6 | 0.4  | 0.0 | PXYLEN             |              | p-xylene                     |
| 1.9              | 13.8 | 10.1 | 3.0 | 10.2 | 0.0 | 5.1 | 1.1 | 0.0  | 0.0 | PENTAN             |              | pentane                      |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.2 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | PHENOL             |              | phenol                       |
| 2.7              | 6.2  | 4.2  | 4.2 | 10.3 | 0.9 | 0.6 | 0.5 | 26.2 | 0.0 | PROPAN             |              | propane                      |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | PRACET             |              | propyl acetate               |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2  | 0.0 | PBUTAT             |              | propyl butanoate             |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5  | 0.0 | PPROAT             |              | propyl propionate            |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.3 | 0.0 | 0.2 | 0.4  | 0.0 | PROPBZ             |              | propylbenzene                |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | PCHXAN             |              | propylcyclohexane            |
| 1.7              | 3.7  | 1.2  | 3.8 | 0.0  | 0.0 | 3.0 | 2.5 | 0.0  | 0.0 | PROPYL             |              | propylene                    |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | PROPYN             |              | propyne                      |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.2 | 0.0  | 0.3 | 0.5 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | STYREN             |              | styrene                      |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.8  | 0.0 | TERPEN             |              | terpenes                     |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.2 | 0.0  | 1.5 | 0.0 | 0.0 | 0.8  | 0.0 | TECEEN             |              | tetrachloroethene            |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | TEDCAN             |              | tetradecane                  |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.3 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | THFRAN             |              | tetrahydrofuran              |
| 1.1              | 3.0  | 2.0  | 1.1 | 0.2  | 5.2 | 8.0 | 4.7 | 1.1  | 0.0 | TOLUEN             |              | toluene                      |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.3  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | T2BENE             |              | trans-2-butene               |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.3  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | T2PTEN             |              | trans-2-pentene              |
| 0.0              | 0.0  | 0.0  | 1.0 | 0.0  | 4.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4  | 0.0 | TCEENE             |              | trichloroethene              |
|                  |      |      |     |      |     |     |     |      |     | <i>à suivre...</i> |              |                              |





| xxx              | xxx | Éspèces CHIMERE→<br>Masse molaire →<br>$k_{OH} \rightarrow \downarrow$ | TOL   | TMB   | C2H6  | NC4H10 | C2H4  | C3H6  | APINEN | C5H8  | OXYL  | HCHO  | CH3CHO | CH3COE | CH3OH | C2H5OH |
|------------------|-----|------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| Éspèces réelles↓ | xxx | Masse molaire ↓                                                        | suite | suite | suite | suite  | suite | suite | suite  | suite | suite | suite | suite  | suite  | suite | suite  |
| 12DCEA           | 98  | 0.036                                                                  | 0     | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 12DCEE           | 96  | 0.373                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 1     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 12DMCP           | 98  | 0.653                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 12PDIO           | 76  | 1.800                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 1      |
| 135TMB           | 120 | 8.625                                                                  | 0     | 1     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 13BDIE           | 54  | 9.983                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 1     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 13DMCP           | 98  | 0.653                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 13HDIE           | 82  | 15.92                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 1     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 14DCBZ           | 146 | 0.049                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1BME2P           | 176 | 8.871                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1EME2P           | 162 | 8.428                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1MME2P           | 148 | 7.397                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1BUTAL           | 72  | 3.524                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 1      | 0      | 0     | 0      |
| 1BUTOL           | 74  | 1.286                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 1      |
| 1BUTEN           | 56  | 4.709                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1DECEN           | 140 | 5.250                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1E2POL           | 104 | 3.948                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1E2PAC           | 146 | 3.262                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1E3MCH           | 126 | 2.052                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1E4MCH           | 126 | 2.052                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1HPTEN           | 98  | 5.700                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1HXENE           | 84  | 5.550                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1M2EOL           | 76  | 1.830                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1M2POL           | 90  | 2.385                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1M2PAC           | 132 | 2.232                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1M3PBZ           | 134 | 8.625                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| 1M4PBZ           | 134 | 8.625                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |



|                  | xxx   | xxx   | Espèces CHIMERE→<br>Masse molaire →<br>$k_{OH} \rightarrow \downarrow$ | TOL<br>2.055 | TMB<br>2.055 | C2H6<br>0.038 | NC4H10<br>0.366 | C2H4<br>1.264 | C3H6<br>3.976 | APINEN<br>7.986 | C5H8<br>15.14 | OXYL<br>2.055 | HCHO<br>1.405 | CH3CHO<br>2.364 | CH3COE<br>0.173 | CH3OH<br>0.142 | C2HSO4<br>0.491 |
|------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Espèces réelles↓ | suite | suite | Masse molaire ↓                                                        | suite        | suite        | suite         | suite           | suite         | suite         | suite           | suite         | suite         | suite         | suite           | suite           | suite          | suite           |
| 2IPEOL           | 104   | 4.566 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 1             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MOEOL           | 76    | 1.830 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 1             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MOEAC           | 118   | 1.910 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 1             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MBZAL           | 120   | 1.935 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 1               | 0               | 0              | 0               |
| 2M1BEN           | 70    | 9.105 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 1             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2M1POL           | 74    | 1.350 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 1               |
| 2M2BEN           | 70    | 13.04 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 1             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2M5EOC           | 168   | 1.980 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MBANE           | 72    | 0.555 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MDCAN           | 156   | 1.877 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MHAN            | 114   | 1.241 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MHXAN           | 100   | 1.029 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MNAN            | 142   | 1.665 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MOCAN           | 128   | 1.453 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MPAN            | 86    | 0.795 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MPRAL           | 72    | 3.938 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 1               | 0               | 0              | 0               |
| 2MPANE           | 58    | 0.349 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2MPENE           | 56    | 7.708 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 1             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2PTENE           | 70    | 9.925 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 1             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 2PRPOL           | 60    | 0.761 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 0               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 1               |
| 2PRACE           | 102   | 0.525 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 33DMOC           | 142   | 1.081 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 34DMHP           | 128   | 1.537 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 37DMNN           | 156   | 1.961 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 3E2MHP           | 142   | 1.768 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 3EHAN            | 128   | 1.558 | 0                                                                      | 0            | 0            | 0             | 1               | 0             | 0             | 0               | 0             | 0             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |
| 3ETOLU           | 120   | 2.880 | 0.5                                                                    | 0.5          | 0            | 0             | 0               | 0             | 0             | 0               | 0             | 1             | 0             | 0               | 0               | 0              | 0               |



| xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx | xxx</ |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|



| xxx              | xxx | Espèces CHIMERE→<br>Masse molaire →<br>$k_{OH} \rightarrow \downarrow$ | TOL   | TMB   | C2H6  | NC4H10 | C2H4  | C3H6  | APINEN | C5H8  | OXYL  | HCHO  | CH3CHO | CH3COE | CH3OH | C2H5OH |
|------------------|-----|------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
|                  |     |                                                                        |       |       |       |        |       |       |        |       |       |       |        |        |       |        |
| Espèces réelles↓ | xxx | Masse molaire ↓                                                        | suite | suite | suite | suite  | suite | suite | suite  | suite | suite | suite | suite  | suite  | suite | suite  |
| HMCTSX           | 222 | 0.038                                                                  | 0     | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| HEXANE           | 86  | 0.818                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| INDANE           | 118 | 1.395                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| IPOBZ            | 120 | 0.975                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| LIMONE           | 136 | 25.35                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| MXYLEN           | 106 | 3.540                                                                  | 0     | 1     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| METNOL           | 32  | 0.142                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 1     | 0      |
| MEACET           | 74  | 0.052                                                                  | 0     | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| MEFORM           | 60  | 0.030                                                                  | 0     | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| MCHXAN           | 98  | 1.525                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| MCPTAN           | 84  | 0.544                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| ETOLUE           | 120 | 2.180                                                                  | 1     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| MEPENE           | 56  | 7.708                                                                  | 0     | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| MEPRBZ           | 134 | 8.625                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| NAPHTA           | 128 | 3.450                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| NONANE           | 128 | 1.498                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| OXYLEN           | 106 | 2.055                                                                  | 0     | 1     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| OMCTSX           | 296 | 0.038                                                                  | 0     | 0     | 1     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| OCTANE           | 114 | 1.307                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PXYLEN           | 106 | 2.145                                                                  | 0     | 1     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PENTAN           | 72  | 0.600                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PHENOL           | 94  | 4.515                                                                  | 0.5   | 0.5   | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PROPAN           | 44  | 0.168                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PRACET           | 102 | 0.515                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PBUTAT           | 130 | 0.771                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PPROAT           | 116 | 0.602                                                                  | 0     | 0     | 0     | 1      | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| PROPBZ           | 120 | 0.900                                                                  | 1     | 0     | 0     | 0      | 0     | 0     | 0      | 0     | 1     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0      |
| à suivre...      |     |                                                                        |       |       |       |        |       |       |        |       |       |       |        |        |       |        |





TABLE D.4 – Table d’aggrégation des espèces organiques du schéma SAPRC-07-A

| Éspèces CHIMERE →               | ACET  | ALK1  | ALK2  | ALK3  | ALK4  | ALK5  | ARO1  | ARO2  | BALD  | CCHO  | C2H4  | GLY  | HCHO  | MEOH  | MACR  | OLE1  | OLE2  | CRES  | PRD2  | RCHO  |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Éspèces réelles↓                | 58    | 30    | 37    | 59    | 78    | 119   | 95    | 119   | 106   | 44    | 28    | 58   | 30    | 32    | 70    | 72    | 76    | 108   | 116   | 58    |
| $k_{OH} \rightarrow \downarrow$ | 0.033 | 0.038 | 0.167 | 0.345 | 0.651 | 1.409 | 0.923 | 3.885 | 1.935 | 2.364 | 1.264 | 1.71 | 1.405 | 0.142 | 4.259 | 4.024 | 0.372 | 6.051 | 2.325 | 2.951 |
| 1MECHX                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1MPCHX                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MIPAC                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MPCHX                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 111TCE                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 11DCEA                          | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 11DCEE                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 11DMCP                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.5   | 0.5   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1234TB                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1235TB                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 123TMB                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 123TCH                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1245TB                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 124TMB                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 12DCEA                          | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 12DCEE                          | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 12DMCP                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 12PDIO                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 135TMB                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 13BDIE                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     |
| 13DMCP                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 13HDIE                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     |
| 14DCBZ                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.15  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1BME2P                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1EME2P                          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |

à suivre...

[illegible]

[illegible]

| Espèces CHIMERE→ |                     |       | ACET  | ALK1  | ALK2  | ALK3  | ALK4  | ALK5  | ARO1  | ARO2  | BALD  | CCHO  | C2H4  | GLY   | HCHO  | MEOH  | MACR  | OLE1  | OLE2  | CRES  | PRD2  | RCHO |
|------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Éspèces          | Éspèces             | M ↓→  | 58    | 30    | 37    | 59    | 78    | 119   | 95    | 119   | 106   | 44    | 28    | 58    | 30    | 32    | 70    | 72    | 76    | 108   | 116   | 58   |
| réelles↓         | k <sub>OH</sub> → ↓ | 0.033 | 0.038 | 0.167 | 0.345 | 0.651 | 1.409 | 0.923 | 3.885 | 1.935 | 2.364 | 1.264 | 1.71  | 1.405 | 0.142 | 4.259 | 4.024 | 0.372 | 6.051 | 2.325 | 2.951 |      |
| suite            | suite               | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite |      |
| 2MHXAN           | 100                 | 1.029 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 2MNNAN           | 142                 | 1.665 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 2MOCAN           | 128                 | 1.453 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 2MPTAN           | 86                  | 0.795 | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 2MPRAL           | 72                  | 3.938 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     |      |
| 2MPANE           | 58                  | 0.349 | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 2MPENE           | 56                  | 7.708 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     |      |
| 2PTENE           | 70                  | 9.925 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     |      |
| 2PRPOL           | 60                  | 0.761 | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 2PRACE           | 102                 | 0.525 | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 33DMOC           | 142                 | 1.081 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 34DMHP           | 128                 | 1.537 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 37DMNN           | 156                 | 1.961 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3E2MHP           | 142                 | 1.768 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3EHPAN           | 128                 | 1.558 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3ETOLU           | 120                 | 2.88  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3MBZAL           | 120                 | 1.935 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3M1BEN           | 70                  | 4.773 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.33  | 0.67  | 0     | 0     |      |
| 3MDCAN           | 144                 | 1.92  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3MHPAN           | 114                 | 1.284 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3MHXAN           | 100                 | 1.073 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3MNNAN           | 130                 | 1.708 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3MOCAN           | 116                 | 1.496 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 3MPTAN           | 86                  | 0.81  | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 4ETOLU           | 120                 | 1.815 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| 4M2PON           | 100                 | 2.115 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     |      |
| 4M4HPO           | 116                 | 0.432 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     |      |
| à suivre...      |                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |

[illegible]

| Espèces CHIMERE→ |                     |              | ACET         | ALK1         | ALK2         | ALK3         | ALK4         | ALK5         | ARO1         | ARO2         | BALD         | CCHO         | C2H4         | GLY          | HCHO         | MEOH         | MACR         | OLE1         | OLE2         | CRES         | PRD2  | RCHO |
|------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|------|
| Épèces           | M ↓→                | 58           | 30           | 37           | 59           | 78           | 119          | 95           | 119          | 106          | 44           | 28           | 58           | 30           | 32           | 70           | 72           | 76           | 108          | 116          | 58    |      |
| réelles↓         | k <sub>OH</sub> → ↓ | 0.033        | 0.038        | 0.167        | 0.345        | 0.651        | 1.409        | 0.923        | 3.885        | 1.935        | 2.364        | 1.264        | 1.71         | 1.405        | 0.142        | 4.259        | 4.024        | 0.372        | 6.051        | 2.325        | 2.951 |      |
|                  | <i>suite</i>        | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> |       |      |
| ACRYLA           | 72                  | 0.986        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| ACRYLN           | 53                  | 0.606        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| BENZAL           | 106                 | 1.935        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| BENZEN           | 78                  | 0.21         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| BZACOL           | 108                 | 3.435        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| BUTANE           | 58                  | 0.366        | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| BUTENE           | 56                  | 7.586        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| BUTACE           | 116                 | 0.557        | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| BCHXAN           | 140                 | 2.223        | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| CARBSU           | 60                  | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| CLEANE           | 64                  | 0.065        | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| CLEENE           | 62                  | 0.996        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| CLMANE           | 50                  | 0.006        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| C3BENE           | 56                  | 8.457        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0     |      |
| C2PTEN           | 70                  | 9.81         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0     |      |
| CROTAL           | 56                  | 4.215        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| CYHXAN           | 84                  | 1.082        | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| CYHXON           | 98                  | 0.81         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0     |      |
| DECALI           | 138                 | 3.053        | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| DECANE           | 142                 | 1.684        | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| DCMANE           | 84                  | 0.022        | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| DIIPET           | 102                 | 1.529        | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| DIMETH           | 36                  | 0.448        | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| DMCPTA           | 98                  | 0.562        | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| OTHERS           | 58                  | 0.366        | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |
| DIPTEN           | 136                 | 25.35        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0     |      |

à suivre...

| Espèces CHIMERE→ |       |                     | à suivre... |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
|------------------|-------|---------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| Espèces          | M ↓→  | k <sub>OH</sub> → ↓ | ACET        | ALK1  | ALK2  | ALK3  | ALK4  | ALK5  | ARO1  | ARO2  | BALD  | CCHO  | C2H4  | GLY   | HCHO  | MEOH  | MACR  | OLE1  | OLE2  | CRES  | PRD2  | RCHO  |  |  |
| réelles↓         | suite | suite               | suite       | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite | suite |  |  |
| DIPETH           | 102   | 2.995               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| DODCAN           | 170   | 2.085               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETHANE           | 30    | 0.038               | 0           | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETHNOL           | 46    | 0.491               | 0           | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETACET           | 88    | 0.252               | 0           | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| EACRYL           | 100   | 1.236               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| EBUTAT           | 116   | 0.574               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| EPROAT           | 102   | 0.35                | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETAMIN           | 45    | 4.157               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETBZEN           | 106   | 1.065               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ECHXAN           | 112   | 1.799               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETDMBZ           | 134   | 8.625               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETHYLE           | 28    | 1.264               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| ETGLOL           | 62    | 1.155               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| FORMAL           | 30    | 1.405               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| GLYXAL           | 58    | 1.71                | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| HPTANE           | 100   | 1.053               | 0           | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| HMCTSX           | 222   | 0.038               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| HEXANE           | 86    | 0.818               | 0           | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| INDANE           | 118   | 1.395               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| IPROBZ           | 120   | 0.975               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| LIMONE           | 136   | 25.35               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| MXYLEN           | 106   | 3.54                | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| METNOL           | 32    | 0.142               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| MEACET           | 74    | 0.052               | 0           | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| MEFORM           | 60    | 0.03                | 0           | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| MCHXAN           | 98    | 1.525               | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |

d. suite...

[illegible]



[illegible]

(*suite*)

| Espèces CHIMERE → |                     |       | TERPEN | LIMONE | ACYE  | BENZ | AACD | IPRD  |
|-------------------|---------------------|-------|--------|--------|-------|------|------|-------|
| Espèces           | M ↓→                |       | 136    | 136    | 26    | 78   | 60   | 100   |
| réelles↓          | k <sub>OH</sub> → ↓ |       | 9.908  | 25.35  | 0.122 | 0.21 | 0.12 | 9.285 |
| 1MECHX            | 126                 | 2.009 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1MPCHX            | 140                 | 2.264 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 2M1PAC            | 116                 | 0.699 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 2MPCHX            | 140                 | 2.221 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 111TCE            | 132                 | 0.001 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 11DCEA            | 98                  | 0.044 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 11DCEE            | 96                  | 1.635 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 11DMCP            | 98                  | 0.379 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1234TB            | 134                 | 8.625 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1235TB            | 134                 | 8.625 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 123TMB            | 120                 | 4.905 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 123TCH            | 126                 | 2.032 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1245TB            | 134                 | 8.625 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 124TMB            | 120                 | 4.875 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 12DCEA            | 98                  | 0.036 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 12DCEE            | 96                  | 0.373 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 12DMCP            | 98                  | 0.653 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 12PDIO            | 76                  | 1.8   | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 135TMB            | 120                 | 8.625 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 13BDIE            | 54                  | 9.983 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 13DMCP            | 98                  | 0.653 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 13HDIE            | 82                  | 15.92 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 14DCBZ            | 146                 | 0.049 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1BME2P            | 176                 | 8.871 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1EME2P            | 162                 | 8.428 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1MME2P            | 148                 | 7.397 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1BUTAL            | 72                  | 3.524 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1BUTOL            | 74                  | 1.286 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1BUTEN            | 56                  | 4.709 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1DECEN            | 140                 | 5.25  | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1E2POL            | 104                 | 3.948 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1E2PAC            | 146                 | 3.262 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1E3MCH            | 126                 | 2.052 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1E4MCH            | 126                 | 2.052 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1HPTEN            | 98                  | 5.7   | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1HXENE            | 84                  | 5.55  | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1M2EOL            | 76                  | 1.83  | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1M2POL            | 90                  | 2.385 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1M2PAC            | 132                 | 2.232 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1M3PBZ            | 134                 | 8.625 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1M4PBZ            | 134                 | 8.625 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |
| 1M4IPC            | 140                 | 2.263 | 0      | 0      | 0     | 0    | 0    | 0     |

| Espèces CHIMERE→ |                     |       | TERPEN | LIMONE | ACYE  | BENZ  | AACD  | IPRD  |
|------------------|---------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Espèces          | M ↓→                |       | 136    | 136    | 26    | 78    | 60    | 100   |
| réelles↓         | k <sub>OH</sub> → ↓ |       | 9.908  | 25.35  | 0.122 | 0.21  | 0.12  | 9.285 |
| suite            | suite               | suite | suite  | suite  | suite | suite | suite | suite |
| 1PTENE           | 70                  | 4.706 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1PRPAL           | 58                  | 2.94  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 1PRPOL           | 60                  | 0.83  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2233TH           | 140                 | 0.536 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| TMPMIB           | 216                 | 2.561 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 22DMBA           | 86                  | 0.351 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 22DMPA           | 72                  | 0.127 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 23DMBA           | 86                  | 0.867 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 23DMHP           | 128                 | 1.495 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 24DMPT           | 100                 | 1.028 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 25DMOC           | 142                 | 1.707 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 26DMOC           | 142                 | 1.707 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2BEEOL           | 162                 | 6.824 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2BEEAC           | 204                 | 6.49  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2EEEOL           | 134                 | 6.169 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2EEEAC           | 176                 | 5.835 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MEEOL           | 120                 | 5.138 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2EEEEEO          | 178                 | 9.064 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2BUTOL           | 74                  | 1.428 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2BUTON           | 72                  | 0.173 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2BUTEN           | 56                  | 9.025 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2BOEOL           | 118                 | 3.465 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2BOEAC           | 160                 | 3.595 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2EOEOL           | 90                  | 2.7   | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2EOEAC           | 132                 | 2.94  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2ETOLU           | 120                 | 1.845 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2IPEOL           | 104                 | 4.566 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MOEOL           | 76                  | 1.83  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MOEAC           | 118                 | 1.91  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MBZAL           | 120                 | 1.935 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2M1BEN           | 70                  | 9.105 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2M1POL           | 74                  | 1.35  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2M2BEN           | 70                  | 13.04 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2M5EOC           | 168                 | 1.98  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MBANE           | 72                  | 0.555 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MDCAN           | 156                 | 1.877 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MHPAN           | 114                 | 1.241 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MHXAN           | 100                 | 1.029 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MNNAN           | 142                 | 1.665 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MOCAN           | 128                 | 1.453 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MPTAN           | 86                  | 0.795 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MPRAL           | 72                  | 3.938 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MPANE           | 58                  | 0.349 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2MPENE           | 56                  | 7.708 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 2PTENE           | 70                  | 9.925 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |

| Espèces CHIMERE→ |                     |              | TERPEN       | LIMONE       | ACYE         | BENZ         | AACD         | IPRD         |
|------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Éspèces          | M ↓→                |              | 136          | 136          | 26           | 78           | 60           | 100          |
| réelles↓         | k <sub>OH</sub> → ↓ |              | 9.908        | 25.35        | 0.122        | 0.21         | 0.12         | 9.285        |
| <i>suite</i>     | <i>suite</i>        | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> |
| 2PRPOL           | 60                  | 0.761        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 2PRACE           | 102                 | 0.525        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 33DMOC           | 142                 | 1.081        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 34DMHP           | 128                 | 1.537        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 37DMNN           | 156                 | 1.961        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3E2MHP           | 142                 | 1.768        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3EHPAN           | 128                 | 1.558        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3ETOLU           | 120                 | 2.88         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3MBZAL           | 120                 | 1.935        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3M1BEN           | 70                  | 4.773        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3MDCAN           | 144                 | 1.92         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3MHPAN           | 114                 | 1.284        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3MHXAN           | 100                 | 1.073        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3MNNAN           | 130                 | 1.708        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3MOCAN           | 116                 | 1.496        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 3MPTAN           | 86                  | 0.81         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 4ETOLU           | 120                 | 1.815        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 4M2PON           | 100                 | 2.115        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 4M4HPO           | 116                 | 0.432        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 4MDCAN           | 144                 | 1.92         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 4MHPAN           | 114                 | 1.284        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 4MNNAN           | 130                 | 1.708        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 4MOCAN           | 116                 | 1.496        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| 5MDCAN           | 144                 | 1.92         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKA10           | 142                 | 1.684        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKE10           | 140                 | 5.25         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| AROM10           | 134                 | 8.625        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| CALK10           | 140                 | 2.12         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKA11           | 156                 | 1.935        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKA12           | 170                 | 2.085        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKA13           | 184                 | 2.302        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| AROM13           | 134                 | 8.625        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKE06           | 84                  | 5.55         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKA07           | 100                 | 1.053        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKE07           | 98                  | 5.7          | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| CALK07           | 98                  | 1.484        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKA08           | 114                 | 1.307        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKE08           | 112                 | 4.951        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| CALK08           | 112                 | 1.696        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKA09           | 128                 | 1.498        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| AROM09           | 120                 | 4.905        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ACETAL           | 44                  | 2.364        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ACETIC           | 60                  | 0.12         | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            |
| ACETON           | 58                  | 0.033        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ACETYL           | 26                  | 0.122        | 0            | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            |
| à suivre...      |                     |              |              |              |              |              |              |              |

| Espèces CHIMERE→ |                     |       | TERPEN | LIMONE | ACYE  | BENZ  | AACD  | IPRD  |
|------------------|---------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Espèces          | M ↓→                |       | 136    | 136    | 26    | 78    | 60    | 100   |
| réelles↓         | k <sub>OH</sub> → ↓ |       | 9.908  | 25.35  | 0.122 | 0.21  | 0.12  | 9.285 |
| suite            | suite               | suite | suite  | suite  | suite | suite | suite | suite |
| ACROLN           | 56                  | 1.314 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ACRYLA           | 72                  | 0.986 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ACRYLN           | 53                  | 0.606 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BENZAL           | 106                 | 1.935 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BENZEN           | 78                  | 0.21  | 0      | 0      | 0     | 1     | 0     | 0     |
| BZACOL           | 108                 | 3.435 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BUTANE           | 58                  | 0.366 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BUTENE           | 56                  | 7.586 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BUTACE           | 116                 | 0.557 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BCHXAN           | 140                 | 2.223 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CARBSU           | 60                  | 0     | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CLEANE           | 64                  | 0.065 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CLEENE           | 62                  | 0.996 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CLMANE           | 50                  | 0.006 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| C2BENE           | 56                  | 8.457 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| C2PTEN           | 70                  | 9.81  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CROTAL           | 56                  | 4.215 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 1     |
| CYHXAN           | 84                  | 1.082 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CYHXON           | 98                  | 0.81  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DECALI           | 138                 | 3.053 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DECANE           | 142                 | 1.684 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DCMANE           | 84                  | 0.022 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DIIPET           | 102                 | 1.529 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DIMETH           | 36                  | 0.448 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DMCPTA           | 98                  | 0.562 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| OTHERS           | 58                  | 0.366 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DIPTEN           | 136                 | 25.35 | 1      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DIPETH           | 102                 | 2.995 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| DODCAN           | 170                 | 2.085 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETHANE           | 30                  | 0.038 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETHNOL           | 46                  | 0.491 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETACET           | 88                  | 0.252 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| EACRYL           | 100                 | 1.236 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| EBUTAT           | 116                 | 0.574 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| EPROAT           | 102                 | 0.35  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETAMIN           | 45                  | 4.157 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETBZEN           | 106                 | 1.065 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ECHXAN           | 112                 | 1.799 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETDMBZ           | 134                 | 8.625 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETHYLE           | 28                  | 1.264 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| ETGLOL           | 62                  | 1.155 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| FORMAL           | 30                  | 1.405 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| GLYXAL           | 58                  | 1.71  | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| HPTANE           | 100                 | 1.053 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| HMCTSX           | 222                 | 0.038 | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |

| Espèces CHIMERE→ |                     |              | TERPEN       | LIMONE       | ACYE         | BENZ         | AACD         | IPRD         |
|------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Espèces          | M ↓→                |              | 136          | 136          | 26           | 78           | 60           | 100          |
| réelles↓         | k <sub>OH</sub> → ↓ |              | 9.908        | 25.35        | 0.122        | 0.21         | 0.12         | 9.285        |
| <i>suite</i>     | <i>suite</i>        | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> | <i>suite</i> |
| HEXANE           | 86                  | 0.818        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| INDANE           | 118                 | 1.395        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| IPROBZ           | 120                 | 0.975        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| LIMONE           | 136                 | 25.35        | 0            | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| MYLEN            | 106                 | 3.54         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| METNOL           | 32                  | 0.142        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| MEACET           | 74                  | 0.052        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| MEFORM           | 60                  | 0.03         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| MCHXAN           | 98                  | 1.525        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| MCPTAN           | 84                  | 0.544        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ETOLUE           | 120                 | 2.18         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| MEPENE           | 56                  | 7.708        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| MEPRBZ           | 134                 | 8.625        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| NAPHTA           | 128                 | 3.45         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| NONANE           | 128                 | 1.498        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| OXYLEN           | 106                 | 2.055        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| OMCTSX           | 296                 | 0.038        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| OCTANE           | 114                 | 1.307        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PXYLEN           | 106                 | 2.145        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PENTAN           | 72                  | 0.6          | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PHENOL           | 94                  | 4.515        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PROPAN           | 44                  | 0.168        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PRACET           | 102                 | 0.515        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PBUTAT           | 130                 | 0.771        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PPROAT           | 116                 | 0.602        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PROPBZ           | 120                 | 0.9          | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PCHXAN           | 126                 | 2.011        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PROPYL           | 42                  | 3.976        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| PROPN            | 40                  | 0.292        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| STYREN           | 104                 | 8.7          | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| TERPEN           | 136                 | 9.908        | 1            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| TECEEN           | 164                 | 0.025        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| TEDCAN           | 198                 | 2.514        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| THFRAN           | 104                 | 2.535        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| TOLUEN           | 92                  | 0.894        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| T2BENE           | 56                  | 9.593        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| T2PTEN           | 70                  | 10.04        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| TCEENE           | 130                 | 0.354        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| TCMANE           | 118                 | 0.016        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| TFMANE           | 70                  | 0.001        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| UNDCAN           | 156                 | 1.935        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKAUN           | 72                  | 0.6          | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| ALKEUN           | 70                  | 4.706        | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |
| AROMUN           | 106                 | 2.58         | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            |

# LES FRÉQUENCES DE PHOTOLYSE

TABLE E.1 – Table de fréquences de photolyse par défaut pour le schéma MELCHIOR2

| Espèce modèle | angle zénithal (°) | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|               |                    | 0000.                                                                    | 1000.      | 2000.      | 3000.      | 4000.      | 5000.      | 6000.      | 7000.      | 8000.      | 9000.      |
| O3            | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| NO2           | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| H2O2          | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| HNO3          | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| HCHO-1        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| HCHO-2        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| CH3CHO        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| CH3COE        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| CH3COY        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| MGLYOX        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| GLYOX         | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| MEMALD        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| NO3-1         | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| NO3-2         | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| N2O5          | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| CH3O2H        | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| PPA           | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| oROOH         | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| obioH         | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| PANH          | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| PAN           | 90.                | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| à suivre...   | à suivre...        | à suivre...                                                              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |            | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---------------|-----|--------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| suite         |     | suite              |            | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| HONO          | 90. | 0.0000E+00         | 0.0000E+00 | 0.0000E+00                                                               | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 | 0.0000E+00 |
| O3            | 88. | 0.6060E-07         | 0.7098E-07 | 0.7653E-07                                                               | 0.7711E-07 | 0.7682E-07 | 0.7626E-07 | 0.7516E-07 | 0.7368E-07 | 0.7195E-07 | 0.7023E-07 | 0.6858E-07 | 0.6790E-07 | 0.6625E-07 | 0.6459E-07 |
| NO2           | 88. | 0.3083E-03         | 0.3613E-03 | 0.4105E-03                                                               | 0.4411E-03 | 0.4786E-03 | 0.5278E-03 | 0.5945E-03 | 0.6858E-03 | 0.8093E-03 | 0.9726E-03 | 0.1199E-06 | 0.1893E-06 | 0.2153E-06 | 0.253E-06  |
| H2O2          | 88. | 0.1183E-06         | 0.1410E-06 | 0.1565E-06                                                               | 0.1637E-06 | 0.1700E-06 | 0.1758E-06 | 0.1819E-06 | 0.1893E-06 | 0.1996E-06 | 0.2153E-06 | 0.231E-06  | 0.247E-06  | 0.263E-06  | 0.279E-06  |
| HNO3          | 88. | 0.4623E-08         | 0.5443E-08 | 0.5941E-08                                                               | 0.6090E-08 | 0.6180E-08 | 0.6224E-08 | 0.6240E-08 | 0.6249E-08 | 0.6280E-08 | 0.6371E-08 | 0.6462E-08 | 0.6553E-08 | 0.6644E-08 | 0.6735E-08 |
| HCHO-1        | 88. | 0.3275E-06         | 0.4072E-06 | 0.4691E-06                                                               | 0.5074E-06 | 0.5429E-06 | 0.5763E-06 | 0.6085E-06 | 0.6416E-06 | 0.6790E-06 | 0.7262E-06 | 0.7734E-06 | 0.8206E-06 | 0.8678E-06 | 0.9150E-06 |
| HCHO-2        | 88. | 0.1010E-05         | 0.1251E-05 | 0.1443E-05                                                               | 0.1570E-05 | 0.1696E-05 | 0.1825E-05 | 0.1966E-05 | 0.2130E-05 | 0.2351E-05 | 0.2655E-05 | 0.2959E-05 | 0.3263E-05 | 0.3567E-05 | 0.3871E-05 |
| CH3CHO        | 88. | 0.2236E-07         | 0.3049E-07 | 0.3836E-07                                                               | 0.4517E-07 | 0.5270E-07 | 0.6076E-07 | 0.6971E-07 | 0.7928E-07 | 0.9065E-07 | 0.1032E-06 | 0.1199E-06 | 0.1366E-06 | 0.1533E-06 | 0.1700E-06 |
| CH3COE        | 88. | 0.1775E-07         | 0.2222E-07 | 0.2568E-07                                                               | 0.2780E-07 | 0.2974E-07 | 0.3150E-07 | 0.3314E-07 | 0.3470E-07 | 0.3625E-07 | 0.3796E-07 | 0.3967E-07 | 0.4138E-07 | 0.4309E-07 | 0.4480E-07 |
| CH3COY        | 88. | 0.1038E-04         | 0.1212E-04 | 0.1624E-04                                                               | 0.1856E-04 | 0.2162E-04 | 0.2557E-04 | 0.3058E-04 | 0.3680E-04 | 0.4428E-04 | 0.5305E-04 | 0.6282E-04 | 0.7360E-04 | 0.8538E-04 | 0.9816E-04 |
| MGLYOX        | 88. | 0.3686E-05         | 0.4271E-05 | 0.5045E-05                                                               | 0.5538E-05 | 0.6196E-05 | 0.7086E-05 | 0.8282E-05 | 0.9863E-05 | 0.1190E-04 | 0.1443E-04 | 0.1796E-04 | 0.2249E-04 | 0.2802E-04 | 0.3455E-04 |
| GLYOX         | 88. | 0.2605E-05         | 0.3079E-05 | 0.4428E-05                                                               | 0.5147E-05 | 0.6074E-05 | 0.7247E-05 | 0.8695E-05 | 0.1044E-04 | 0.1249E-04 | 0.1483E-04 | 0.1796E-04 | 0.2249E-04 | 0.2802E-04 | 0.3455E-04 |
| MEMALD        | 88. | 0.4008E-04         | 0.4697E-04 | 0.5336E-04                                                               | 0.5734E-04 | 0.6222E-04 | 0.6861E-04 | 0.7728E-04 | 0.8915E-04 | 0.1052E-03 | 0.1264E-03 | 0.1533E-03 | 0.1867E-03 | 0.2271E-03 | 0.2745E-03 |
| NO3-1         | 88. | 0.7293E-03         | 0.1979E-02 | 0.5455E-02                                                               | 0.5988E-02 | 0.6516E-02 | 0.7029E-02 | 0.7521E-02 | 0.7990E-02 | 0.8424E-02 | 0.8840E-02 | 0.9256E-02 | 0.9672E-02 | 0.1008E-01 | 0.1044E-01 |
| NO3-2         | 88. | 0.5838E-02         | 0.1227E-01 | 0.3258E-01                                                               | 0.3677E-01 | 0.4116E-01 | 0.4567E-01 | 0.5026E-01 | 0.5487E-01 | 0.5941E-01 | 0.6393E-01 | 0.6844E-01 | 0.7295E-01 | 0.7746E-01 | 0.8197E-01 |
| N2O5          | 88. | 0.8187E-06         | 0.9082E-06 | 0.9380E-06                                                               | 0.9106E-06 | 0.8749E-06 | 0.8345E-06 | 0.7934E-06 | 0.7559E-06 | 0.7259E-06 | 0.7067E-06 | 0.6875E-06 | 0.6683E-06 | 0.6491E-06 | 0.6299E-06 |
| CH3O2H        | 88. | 0.9995E-07         | 0.1213E-06 | 0.1372E-06                                                               | 0.1464E-06 | 0.1550E-06 | 0.1636E-06 | 0.1729E-06 | 0.1842E-06 | 0.1993E-06 | 0.2207E-06 | 0.2421E-06 | 0.2635E-06 | 0.2849E-06 | 0.3063E-06 |
| PPA           | 88. | 0.9995E-07         | 0.1213E-06 | 0.1372E-06                                                               | 0.1464E-06 | 0.1550E-06 | 0.1636E-06 | 0.1729E-06 | 0.1842E-06 | 0.1993E-06 | 0.2207E-06 | 0.2421E-06 | 0.2635E-06 | 0.2849E-06 | 0.3063E-06 |
| oROOH         | 88. | 0.9995E-07         | 0.1213E-06 | 0.1372E-06                                                               | 0.1464E-06 | 0.1550E-06 | 0.1636E-06 | 0.1729E-06 | 0.1842E-06 | 0.1993E-06 | 0.2207E-06 | 0.2421E-06 | 0.2635E-06 | 0.2849E-06 | 0.3063E-06 |
| obioH         | 88. | 0.9995E-07         | 0.1213E-06 | 0.1372E-06                                                               | 0.1464E-06 | 0.1550E-06 | 0.1636E-06 | 0.1729E-06 | 0.1842E-06 | 0.1993E-06 | 0.2207E-06 | 0.2421E-06 | 0.2635E-06 | 0.2849E-06 | 0.3063E-06 |
| PANH          | 88. | 0.9995E-07         | 0.1213E-06 | 0.1372E-06                                                               | 0.1464E-06 | 0.1550E-06 | 0.1636E-06 | 0.1729E-06 | 0.1842E-06 | 0.1993E-06 | 0.2207E-06 | 0.2421E-06 | 0.2635E-06 | 0.2849E-06 | 0.3063E-06 |
| PAN           | 88. | 0.8742E-08         | 0.9995E-08 | 0.1062E-07                                                               | 0.1061E-07 | 0.1050E-07 | 0.1033E-07 | 0.1014E-07 | 0.9971E-08 | 0.9893E-08 | 0.9808E-08 | 0.9715E-08 | 0.9622E-08 | 0.9529E-08 | 0.9436E-08 |
| HONO          | 88. | 0.6600E-04         | 0.7796E-04 | 0.8731E-04                                                               | 0.9273E-04 | 0.9875E-04 | 0.1061E-03 | 0.1159E-03 | 0.1295E-03 | 0.1487E-03 | 0.1755E-03 | 0.2124E-03 | 0.2593E-03 | 0.3166E-03 | 0.3853E-03 |
| O3            | 86. | 0.1094E-06         | 0.1273E-06 | 0.1364E-06                                                               | 0.1366E-06 | 0.1353E-06 | 0.1336E-06 | 0.1312E-06 | 0.1283E-06 | 0.1253E-06 | 0.1224E-06 | 0.1194E-06 | 0.1164E-06 | 0.1134E-06 | 0.1104E-06 |
| NO2           | 86. | 0.5127E-03         | 0.6201E-03 | 0.7655E-03                                                               | 0.8565E-03 | 0.9696E-03 | 0.1111E-02 | 0.1286E-02 | 0.1500E-02 | 0.1757E-02 | 0.2057E-02 | 0.2416E-02 | 0.2831E-02 | 0.3311E-02 | 0.3861E-02 |
| H2O2          | 86. | 0.2086E-06         | 0.2491E-06 | 0.2789E-06                                                               | 0.2946E-06 | 0.3109E-06 | 0.3295E-06 | 0.3530E-06 | 0.3841E-06 | 0.4256E-06 | 0.4805E-06 | 0.5511E-06 | 0.6391E-06 | 0.7461E-06 | 0.8831E-06 |
| HNO3          | 86. | 0.8519E-08         | 0.1004E-07 | 0.1101E-07                                                               | 0.1134E-07 | 0.1160E-07 | 0.1185E-07 | 0.1213E-07 | 0.1252E-07 | 0.1307E-07 | 0.1384E-07 | 0.1481E-07 | 0.1601E-07 | 0.1746E-07 | 0.1916E-07 |
| HCHO-1        | 86. | 0.6120E-06         | 0.7616E-06 | 0.8798E-06                                                               | 0.9554E-06 | 0.1030E-05 | 0.1109E-05 | 0.1198E-05 | 0.1306E-05 | 0.1444E-05 | 0.1625E-05 | 0.1851E-05 | 0.2131E-05 | 0.2471E-05 | 0.2881E-05 |
| HCHO-2        | 86. | 0.1763E-05         | 0.2183E-05 | 0.2543E-05                                                               | 0.2795E-05 | 0.3073E-05 | 0.3397E-05 | 0.3802E-05 | 0.4325E-05 | 0.5027E-05 | 0.5943E-05 | 0.7163E-05 | 0.8763E-05 | 0.1083E-04 | 0.1383E-04 |
| à suivre...   |     |                    |            | à suivre...                                                              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |



| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |            | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |            | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 86. | 0.4263E-07         | 0.5812E-07 | 0.7320E-07                                                               | 0.8633E-07 | 0.1011E-06 | 0.1174E-06 | 0.1364E-06 | 0.1581E-06 | 0.1860E-06 | 0.2198E-06 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 86. | 0.3411E-07         | 0.4268E-07 | 0.4936E-07                                                               | 0.5351E-07 | 0.5743E-07 | 0.6127E-07 | 0.6524E-07 | 0.6967E-07 | 0.7490E-07 | 0.8147E-07 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 86. | 0.1742E-04         | 0.2326E-04 | 0.3503E-04                                                               | 0.4060E-04 | 0.4718E-04 | 0.5479E-04 | 0.6344E-04 | 0.7309E-04 | 0.8360E-04 | 0.9482E-04 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 86. | 0.6132E-05         | 0.7602E-05 | 0.1017E-04                                                               | 0.1162E-04 | 0.1341E-04 | 0.1559E-04 | 0.1818E-04 | 0.2121E-04 | 0.2467E-04 | 0.2852E-04 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 86. | 0.4427E-05         | 0.6168E-05 | 0.9739E-05                                                               | 0.1131E-04 | 0.1312E-04 | 0.1518E-04 | 0.1746E-04 | 0.1995E-04 | 0.2262E-04 | 0.2541E-04 |  |  |  |  |
| MEMALD        | 86. | 0.6665E-04         | 0.8061E-04 | 0.9951E-04                                                               | 0.1113E-03 | 0.1260E-03 | 0.1444E-03 | 0.1672E-03 | 0.1950E-03 | 0.2284E-03 | 0.2674E-03 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 86. | 0.2085E-02         | 0.4790E-02 | 0.8440E-02                                                               | 0.8977E-02 | 0.9493E-02 | 0.9982E-02 | 0.1044E-01 | 0.1088E-01 | 0.1127E-01 | 0.1165E-01 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 86. | 0.1432E-01         | 0.3081E-01 | 0.5564E-01                                                               | 0.6050E-01 | 0.6538E-01 | 0.7018E-01 | 0.7489E-01 | 0.7946E-01 | 0.8384E-01 | 0.8806E-01 |  |  |  |  |
| N2O5          | 86. | 0.1427E-05         | 0.1592E-05 | 0.1672E-05                                                               | 0.1647E-05 | 0.1616E-05 | 0.1586E-05 | 0.1563E-05 | 0.1554E-05 | 0.1558E-05 | 0.1576E-05 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 86. | 0.1746E-06         | 0.2125E-06 | 0.2434E-06                                                               | 0.2629E-06 | 0.2840E-06 | 0.3084E-06 | 0.3387E-06 | 0.3777E-06 | 0.4284E-06 | 0.4937E-06 |  |  |  |  |
| PPA           | 86. | 0.1746E-06         | 0.2125E-06 | 0.2434E-06                                                               | 0.2629E-06 | 0.2840E-06 | 0.3084E-06 | 0.3387E-06 | 0.3777E-06 | 0.4284E-06 | 0.4937E-06 |  |  |  |  |
| oROOH         | 86. | 0.1746E-06         | 0.2125E-06 | 0.2434E-06                                                               | 0.2629E-06 | 0.2840E-06 | 0.3084E-06 | 0.3387E-06 | 0.3777E-06 | 0.4284E-06 | 0.4937E-06 |  |  |  |  |
| obioH         | 86. | 0.1746E-06         | 0.2125E-06 | 0.2434E-06                                                               | 0.2629E-06 | 0.2840E-06 | 0.3084E-06 | 0.3387E-06 | 0.3777E-06 | 0.4284E-06 | 0.4937E-06 |  |  |  |  |
| PANH          | 86. | 0.1746E-06         | 0.2125E-06 | 0.2434E-06                                                               | 0.2629E-06 | 0.2840E-06 | 0.3084E-06 | 0.3387E-06 | 0.3777E-06 | 0.4284E-06 | 0.4937E-06 |  |  |  |  |
| PAN           | 86. | 0.1571E-07         | 0.1800E-07 | 0.1924E-07                                                               | 0.1936E-07 | 0.1941E-07 | 0.1948E-07 | 0.1969E-07 | 0.2014E-07 | 0.2093E-07 | 0.2213E-07 |  |  |  |  |
| HONO          | 86. | 0.1100E-03         | 0.1317E-03 | 0.1550E-03                                                               | 0.1702E-03 | 0.1890E-03 | 0.2127E-03 | 0.2430E-03 | 0.2815E-03 | 0.3292E-03 | 0.3871E-03 |  |  |  |  |
| O3            | 83. | 0.2352E-06         | 0.2728E-06 | 0.2927E-06                                                               | 0.2934E-06 | 0.2916E-06 | 0.2898E-06 | 0.2871E-06 | 0.2839E-06 | 0.2805E-06 | 0.2776E-06 |  |  |  |  |
| NO2           | 83. | 0.8996E-03         | 0.1181E-02 | 0.1560E-02                                                               | 0.1770E-02 | 0.2010E-02 | 0.2283E-02 | 0.2588E-02 | 0.2926E-02 | 0.3291E-02 | 0.3680E-02 |  |  |  |  |
| H2O2          | 83. | 0.3870E-06         | 0.4702E-06 | 0.5464E-06                                                               | 0.5923E-06 | 0.6441E-06 | 0.7048E-06 | 0.7771E-06 | 0.8631E-06 | 0.9640E-06 | 0.1080E-05 |  |  |  |  |
| HNO3          | 83. | 0.1713E-07         | 0.2042E-07 | 0.2292E-07                                                               | 0.2407E-07 | 0.2524E-07 | 0.2653E-07 | 0.2803E-07 | 0.2980E-07 | 0.3186E-07 | 0.3424E-07 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 83. | 0.1236E-05         | 0.1539E-05 | 0.1819E-05                                                               | 0.2014E-05 | 0.2228E-05 | 0.2474E-05 | 0.2765E-05 | 0.3114E-05 | 0.3530E-05 | 0.4024E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 83. | 0.3199E-05         | 0.4037E-05 | 0.4890E-05                                                               | 0.5523E-05 | 0.6267E-05 | 0.7156E-05 | 0.8237E-05 | 0.9538E-05 | 0.1112E-04 | 0.1296E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 83. | 0.9241E-07         | 0.1266E-06 | 0.1616E-06                                                               | 0.1931E-06 | 0.2304E-06 | 0.2743E-06 | 0.3284E-06 | 0.3940E-06 | 0.4791E-06 | 0.5831E-06 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 83. | 0.7418E-07         | 0.9326E-07 | 0.1094E-06                                                               | 0.1201E-06 | 0.1314E-06 | 0.1437E-06 | 0.1578E-06 | 0.1744E-06 | 0.1939E-06 | 0.2171E-06 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 83. | 0.3269E-04         | 0.4870E-04 | 0.7066E-04                                                               | 0.7961E-04 | 0.8925E-04 | 0.9947E-04 | 0.1102E-03 | 0.1212E-03 | 0.1323E-03 | 0.1435E-03 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 83. | 0.1103E-04         | 0.1526E-04 | 0.2119E-04                                                               | 0.2406E-04 | 0.2725E-04 | 0.3075E-04 | 0.3454E-04 | 0.3857E-04 | 0.4279E-04 | 0.4713E-04 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 83. | 0.8554E-05         | 0.1313E-04 | 0.1926E-04                                                               | 0.2158E-04 | 0.2405E-04 | 0.2662E-04 | 0.2927E-04 | 0.3197E-04 | 0.3467E-04 | 0.3735E-04 |  |  |  |  |
| MEMALD        | 83. | 0.1169E-03         | 0.1535E-03 | 0.2028E-03                                                               | 0.2301E-03 | 0.2613E-03 | 0.2968E-03 | 0.3364E-03 | 0.3804E-03 | 0.4278E-03 | 0.4784E-03 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     |                    |            | à suivre...                                                              |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |            | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |            | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |
| NO3-1         | 83. | 0.4916E-02         | 0.8478E-02 | 0.1180E-01                                                               | 0.1227E-01 | 0.1272E-01 | 0.1314E-01 | 0.1353E-01 | 0.1389E-01 | 0.1422E-01 | 0.1453E-01 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 83. | 0.3362E-01         | 0.5838E-01 | 0.8349E-01                                                               | 0.8823E-01 | 0.9280E-01 | 0.9718E-01 | 0.1013E+00 | 0.1053E+00 | 0.1090E+00 | 0.1124E+00 |  |  |  |  |
| N2O5          | 83. | 0.2615E-05         | 0.2994E-05 | 0.3292E-05                                                               | 0.3330E-05 | 0.3363E-05 | 0.3395E-05 | 0.3428E-05 | 0.3461E-05 | 0.3487E-05 | 0.3497E-05 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 83. | 0.3200E-06         | 0.3979E-06 | 0.4759E-06                                                               | 0.5281E-06 | 0.5878E-06 | 0.6576E-06 | 0.7401E-06 | 0.8376E-06 | 0.9511E-06 | 0.1081E-05 |  |  |  |  |
| PPA           | 83. | 0.3200E-06         | 0.3979E-06 | 0.4759E-06                                                               | 0.5281E-06 | 0.5878E-06 | 0.6576E-06 | 0.7401E-06 | 0.8376E-06 | 0.9511E-06 | 0.1081E-05 |  |  |  |  |
| oROOH         | 83. | 0.3200E-06         | 0.3979E-06 | 0.4759E-06                                                               | 0.5281E-06 | 0.5878E-06 | 0.6576E-06 | 0.7401E-06 | 0.8376E-06 | 0.9511E-06 | 0.1081E-05 |  |  |  |  |
| obioH         | 83. | 0.3200E-06         | 0.3979E-06 | 0.4759E-06                                                               | 0.5281E-06 | 0.5878E-06 | 0.6576E-06 | 0.7401E-06 | 0.8376E-06 | 0.9511E-06 | 0.1081E-05 |  |  |  |  |
| PANH          | 83. | 0.3200E-06         | 0.3979E-06 | 0.4759E-06                                                               | 0.5281E-06 | 0.5878E-06 | 0.6576E-06 | 0.7401E-06 | 0.8376E-06 | 0.9511E-06 | 0.1081E-05 |  |  |  |  |
| PAN           | 83. | 0.3008E-07         | 0.3494E-07 | 0.3853E-07                                                               | 0.3968E-07 | 0.4092E-07 | 0.4237E-07 | 0.4415E-07 | 0.4632E-07 | 0.4885E-07 | 0.5171E-07 |  |  |  |  |
| HONO          | 83. | 0.1908E-03         | 0.2423E-03 | 0.3072E-03                                                               | 0.3466E-03 | 0.3925E-03 | 0.4456E-03 | 0.5066E-03 | 0.5757E-03 | 0.6522E-03 | 0.7353E-03 |  |  |  |  |
| O3            | 80. | 0.4568E-06         | 0.5358E-06 | 0.5857E-06                                                               | 0.5943E-06 | 0.5990E-06 | 0.6044E-06 | 0.6080E-06 | 0.6104E-06 | 0.6114E-06 | 0.6130E-06 |  |  |  |  |
| NO2           | 80. | 0.1394E-02         | 0.1905E-02 | 0.2499E-02                                                               | 0.2802E-02 | 0.3128E-02 | 0.3477E-02 | 0.3844E-02 | 0.4228E-02 | 0.4623E-02 | 0.5023E-02 |  |  |  |  |
| H2O2          | 80. | 0.6168E-06         | 0.7717E-06 | 0.9260E-06                                                               | 0.1017E-05 | 0.1116E-05 | 0.1226E-05 | 0.1347E-05 | 0.1480E-05 | 0.1625E-05 | 0.1780E-05 |  |  |  |  |
| HNO3          | 80. | 0.2952E-07         | 0.3597E-07 | 0.4157E-07                                                               | 0.4435E-07 | 0.4721E-07 | 0.5022E-07 | 0.5345E-07 | 0.5691E-07 | 0.6055E-07 | 0.6439E-07 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 80. | 0.2068E-05         | 0.2651E-05 | 0.3227E-05                                                               | 0.3630E-05 | 0.4075E-05 | 0.4574E-05 | 0.5138E-05 | 0.5775E-05 | 0.6485E-05 | 0.7272E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 80. | 0.4986E-05         | 0.6488E-05 | 0.8122E-05                                                               | 0.9285E-05 | 0.1062E-04 | 0.1213E-04 | 0.1387E-04 | 0.1583E-04 | 0.1805E-04 | 0.2048E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 80. | 0.1709E-06         | 0.2377E-06 | 0.3111E-06                                                               | 0.3775E-06 | 0.4579E-06 | 0.5535E-06 | 0.6711E-06 | 0.8113E-06 | 0.9884E-06 | 0.1197E-05 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 80. | 0.1366E-06         | 0.1744E-06 | 0.2097E-06                                                               | 0.2340E-06 | 0.2602E-06 | 0.2891E-06 | 0.3214E-06 | 0.3578E-06 | 0.3983E-06 | 0.4437E-06 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 80. | 0.5260E-04         | 0.7739E-04 | 0.1046E-03                                                               | 0.1149E-03 | 0.1254E-03 | 0.1361E-03 | 0.1467E-03 | 0.1573E-03 | 0.1676E-03 | 0.1776E-03 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 80. | 0.1748E-04         | 0.2475E-04 | 0.3308E-04                                                               | 0.3678E-04 | 0.4067E-04 | 0.4470E-04 | 0.4885E-04 | 0.5306E-04 | 0.5728E-04 | 0.6144E-04 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 80. | 0.1392E-04         | 0.2071E-04 | 0.2797E-04                                                               | 0.3055E-04 | 0.3316E-04 | 0.3578E-04 | 0.3838E-04 | 0.4094E-04 | 0.4343E-04 | 0.4583E-04 |  |  |  |  |
| MEMALD        | 80. | 0.1812E-03         | 0.2476E-03 | 0.3249E-03                                                               | 0.3643E-03 | 0.4066E-03 | 0.4520E-03 | 0.4997E-03 | 0.5496E-03 | 0.6010E-03 | 0.6530E-03 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 80. | 0.7595E-02         | 0.1122E-01 | 0.1409E-01                                                               | 0.1450E-01 | 0.1488E-01 | 0.1523E-01 | 0.1556E-01 | 0.1586E-01 | 0.1613E-01 | 0.1639E-01 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 80. | 0.5341E-01         | 0.8036E-01 | 0.1033E+00                                                               | 0.1075E+00 | 0.1115E+00 | 0.1153E+00 | 0.1188E+00 | 0.1221E+00 | 0.1252E+00 | 0.1280E+00 |  |  |  |  |
| N2O5          | 80. | 0.4140E-05         | 0.4901E-05 | 0.5550E-05                                                               | 0.5676E-05 | 0.5772E-05 | 0.5838E-05 | 0.5873E-05 | 0.5872E-05 | 0.5826E-05 | 0.5731E-05 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 80. | 0.5058E-06         | 0.6494E-06 | 0.8009E-06                                                               | 0.8986E-06 | 0.1007E-05 | 0.1127E-05 | 0.1260E-05 | 0.1407E-05 | 0.1566E-05 | 0.1737E-05 |  |  |  |  |
| PPA           | 80. | 0.5058E-06         | 0.6494E-06 | 0.8009E-06                                                               | 0.8986E-06 | 0.1007E-05 | 0.1127E-05 | 0.1260E-05 | 0.1407E-05 | 0.1566E-05 | 0.1737E-05 |  |  |  |  |
| oROOH         | 80. | 0.5058E-06         | 0.6494E-06 | 0.8009E-06                                                               | 0.8986E-06 | 0.1007E-05 | 0.1127E-05 | 0.1260E-05 | 0.1407E-05 | 0.1566E-05 | 0.1737E-05 |  |  |  |  |
| obioH         | 80. | 0.5058E-06         | 0.6494E-06 | 0.8009E-06                                                               | 0.8986E-06 | 0.1007E-05 | 0.1127E-05 | 0.1260E-05 | 0.1407E-05 | 0.1566E-05 | 0.1737E-05 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     |                    |            | à suivre...                                                              |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |

| Espèce modèle |                    | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| suite         | angle zénithal (°) | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| PANH          | 80.                | 0.5038E-06                                                               | 0.6494E-06 | 0.8009E-06 | 0.8986E-06 | 0.1007E-05 | 0.1127E-05 | 0.1260E-05 | 0.1407E-05 | 0.1566E-05 | 0.1737E-05 |
| PAN           | 80.                | 0.4935E-07                                                               | 0.5883E-07 | 0.6690E-07 | 0.6991E-07 | 0.7294E-07 | 0.7607E-07 | 0.7933E-07 | 0.8272E-07 | 0.8611E-07 | 0.8944E-07 |
| HONO          | 80.                | 0.2917E-03                                                               | 0.3875E-03 | 0.4987E-03 | 0.5605E-03 | 0.6281E-03 | 0.7014E-03 | 0.7800E-03 | 0.8633E-03 | 0.9501E-03 | 0.1039E-02 |
| O3            | 75.                | 0.1157E-05                                                               | 0.1404E-05 | 0.1586E-05 | 0.1642E-05 | 0.1687E-05 | 0.1732E-05 | 0.1769E-05 | 0.1799E-05 | 0.1823E-05 | 0.1847E-05 |
| NO2           | 75.                | 0.2374E-02                                                               | 0.3207E-02 | 0.4014E-02 | 0.4399E-02 | 0.4788E-02 | 0.5179E-02 | 0.5568E-02 | 0.5954E-02 | 0.6331E-02 | 0.6696E-02 |
| H2O2          | 75.                | 0.1118E-05                                                               | 0.1440E-05 | 0.1743E-05 | 0.1909E-05 | 0.2077E-05 | 0.2249E-05 | 0.2423E-05 | 0.2599E-05 | 0.2776E-05 | 0.2954E-05 |
| HNO3          | 75.                | 0.5991E-07                                                               | 0.7533E-07 | 0.8879E-07 | 0.9534E-07 | 0.1016E-06 | 0.1077E-06 | 0.1135E-06 | 0.1192E-06 | 0.1245E-06 | 0.1296E-06 |
| HCHO-1        | 75.                | 0.3994E-05                                                               | 0.5274E-05 | 0.6336E-05 | 0.7370E-05 | 0.8249E-05 | 0.9176E-05 | 0.1015E-04 | 0.1118E-04 | 0.1224E-04 | 0.1334E-04 |
| HCHO-2        | 75.                | 0.8723E-05                                                               | 0.1168E-04 | 0.1471E-04 | 0.1671E-04 | 0.1887E-04 | 0.2117E-04 | 0.2364E-04 | 0.2624E-04 | 0.2901E-04 | 0.3185E-04 |
| CH3CHO        | 75.                | 0.3801E-06                                                               | 0.5439E-06 | 0.7283E-06 | 0.8907E-06 | 0.1084E-05 | 0.1308E-05 | 0.1574E-05 | 0.1879E-05 | 0.2248E-05 | 0.2664E-05 |
| CH3COE        | 75.                | 0.2998E-06                                                               | 0.3940E-06 | 0.4848E-06 | 0.5450E-06 | 0.6082E-06 | 0.6744E-06 | 0.7440E-06 | 0.8173E-06 | 0.8934E-06 | 0.9734E-06 |
| CH3COY        | 75.                | 0.8839E-04                                                               | 0.1208E-03 | 0.1499E-03 | 0.1603E-03 | 0.1705E-03 | 0.1804E-03 | 0.1899E-03 | 0.1989E-03 | 0.2074E-03 | 0.2154E-03 |
| MGLYOX        | 75.                | 0.2987E-04                                                               | 0.4065E-04 | 0.5074E-04 | 0.5497E-04 | 0.5917E-04 | 0.6332E-04 | 0.6737E-04 | 0.7132E-04 | 0.7511E-04 | 0.7872E-04 |
| GLYOX         | 75.                | 0.2343E-04                                                               | 0.3201E-04 | 0.3953E-04 | 0.4213E-04 | 0.4466E-04 | 0.4711E-04 | 0.4946E-04 | 0.5170E-04 | 0.5383E-04 | 0.5584E-04 |
| MEMALD        | 75.                | 0.3086E-03                                                               | 0.4169E-03 | 0.5218E-03 | 0.5719E-03 | 0.6224E-03 | 0.6733E-03 | 0.7238E-03 | 0.7740E-03 | 0.8230E-03 | 0.8705E-03 |
| NO3-1         | 75.                | 0.1113E-01                                                               | 0.1435E-01 | 0.1658E-01 | 0.1690E-01 | 0.1719E-01 | 0.1746E-01 | 0.1771E-01 | 0.1793E-01 | 0.1814E-01 | 0.1833E-01 |
| NO3-2         | 75.                | 0.8100E-01                                                               | 0.1064E+00 | 0.1251E+00 | 0.1285E+00 | 0.1317E+00 | 0.1347E+00 | 0.1374E+00 | 0.1399E+00 | 0.1422E+00 | 0.1443E+00 |
| N2O5          | 75.                | 0.7424E-05                                                               | 0.9026E-05 | 0.1026E-04 | 0.1046E-04 | 0.1055E-04 | 0.1054E-04 | 0.1042E-04 | 0.1021E-04 | 0.9910E-05 | 0.9521E-05 |
| CH3O2H        | 75.                | 0.9061E-06                                                               | 0.1195E-05 | 0.1480E-05 | 0.1651E-05 | 0.1829E-05 | 0.2014E-05 | 0.2204E-05 | 0.2400E-05 | 0.2598E-05 | 0.2798E-05 |
| PPA           | 75.                | 0.9061E-06                                                               | 0.1195E-05 | 0.1480E-05 | 0.1651E-05 | 0.1829E-05 | 0.2014E-05 | 0.2204E-05 | 0.2400E-05 | 0.2598E-05 | 0.2798E-05 |
| oROOH         | 75.                | 0.9061E-06                                                               | 0.1195E-05 | 0.1480E-05 | 0.1651E-05 | 0.1829E-05 | 0.2014E-05 | 0.2204E-05 | 0.2400E-05 | 0.2598E-05 | 0.2798E-05 |
| obioH         | 75.                | 0.9061E-06                                                               | 0.1195E-05 | 0.1480E-05 | 0.1651E-05 | 0.1829E-05 | 0.2014E-05 | 0.2204E-05 | 0.2400E-05 | 0.2598E-05 | 0.2798E-05 |
| PANH          | 75.                | 0.9061E-06                                                               | 0.1195E-05 | 0.1480E-05 | 0.1651E-05 | 0.1829E-05 | 0.2014E-05 | 0.2204E-05 | 0.2400E-05 | 0.2598E-05 | 0.2798E-05 |
| PAN           | 75.                | 0.9327E-07                                                               | 0.1146E-06 | 0.1321E-06 | 0.1381E-06 | 0.1434E-06 | 0.1480E-06 | 0.1519E-06 | 0.1551E-06 | 0.1576E-06 | 0.1594E-06 |
| HONO          | 75.                | 0.4950E-03                                                               | 0.6628E-03 | 0.8280E-03 | 0.9125E-03 | 0.9985E-03 | 0.1086E-02 | 0.1173E-02 | 0.1260E-02 | 0.1346E-02 | 0.1429E-02 |
| O3            | 70.                | 0.2442E-05                                                               | 0.3027E-05 | 0.3462E-05 | 0.3617E-05 | 0.3743E-05 | 0.3862E-05 | 0.3958E-05 | 0.4035E-05 | 0.4093E-05 | 0.4153E-05 |
| NO2           | 70.                | 0.3400E-02                                                               | 0.4423E-02 | 0.5304E-02 | 0.5716E-02 | 0.6116E-02 | 0.6503E-02 | 0.6876E-02 | 0.7233E-02 | 0.7572E-02 | 0.7892E-02 |
| H2O2          | 70.                | 0.1740E-05                                                               | 0.2237E-05 | 0.2665E-05 | 0.2887E-05 | 0.3100E-05 | 0.3304E-05 | 0.3500E-05 | 0.3688E-05 | 0.3868E-05 | 0.4041E-05 |
| HNO3          | 70.                | 0.1031E-06                                                               | 0.1305E-06 | 0.1529E-06 | 0.1633E-06 | 0.1727E-06 | 0.1810E-06 | 0.1885E-06 | 0.1951E-06 | 0.2008E-06 | 0.2058E-06 |
| à suivre...   |                    | à suivre...                                                              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |            | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |  |  |
|---------------|-----|--------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|--|
| suite         |     | suite              |            | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |  |  |
| HCHO-1        | 70. | 0.6510E-05         | 0.8628E-05 | 0.1058E-04                                                               | 0.1182E-04 | 0.1307E-04 | 0.1432E-04 | 0.1558E-04 | 0.1684E-04 | 0.1809E-04 | 0.1934E-04 |  |  |
| HCHO-2        | 70. | 0.1314E-04         | 0.1750E-04 | 0.2161E-04                                                               | 0.2422E-04 | 0.2692E-04 | 0.2968E-04 | 0.3251E-04 | 0.3537E-04 | 0.3832E-04 | 0.4126E-04 |  |  |
| CH3CHO        | 70. | 0.6985E-06         | 0.1008E-05 | 0.1344E-05                                                               | 0.1634E-05 | 0.1970E-05 | 0.2349E-05 | 0.2785E-05 | 0.3269E-05 | 0.3841E-05 | 0.4466E-05 |  |  |
| CH3COE        | 70. | 0.5430E-06         | 0.7197E-06 | 0.8818E-06                                                               | 0.9854E-06 | 0.1089E-05 | 0.1194E-05 | 0.1298E-05 | 0.1403E-05 | 0.1507E-05 | 0.1612E-05 |  |  |
| CH3COY        | 70. | 0.1216E-03         | 0.1559E-03 | 0.1832E-03                                                               | 0.1930E-03 | 0.2022E-03 | 0.2110E-03 | 0.2192E-03 | 0.2268E-03 | 0.2339E-03 | 0.2404E-03 |  |  |
| MGLYOX        | 70. | 0.4228E-04         | 0.5469E-04 | 0.6500E-04                                                               | 0.6929E-04 | 0.7341E-04 | 0.7734E-04 | 0.8108E-04 | 0.8463E-04 | 0.8795E-04 | 0.9105E-04 |  |  |
| GLYOX         | 70. | 0.3225E-04         | 0.4124E-04 | 0.4832E-04                                                               | 0.5082E-04 | 0.5319E-04 | 0.5544E-04 | 0.5755E-04 | 0.5953E-04 | 0.6138E-04 | 0.6310E-04 |  |  |
| MEMALD        | 70. | 0.4420E-03         | 0.5750E-03 | 0.6895E-03                                                               | 0.7431E-03 | 0.7951E-03 | 0.8454E-03 | 0.8939E-03 | 0.9403E-03 | 0.9844E-03 | 0.1026E-02 |  |  |
| NO3-1         | 70. | 0.1373E-01         | 0.1644E-01 | 0.1820E-01                                                               | 0.1845E-01 | 0.1869E-01 | 0.1890E-01 | 0.1910E-01 | 0.1927E-01 | 0.1943E-01 | 0.1958E-01 |  |  |
| NO3-2         | 70. | 0.1021E+00         | 0.1243E+00 | 0.1393E+00                                                               | 0.1421E+00 | 0.1447E+00 | 0.1471E+00 | 0.1493E+00 | 0.1513E+00 | 0.1531E+00 | 0.1548E+00 |  |  |
| N2O5          | 70. | 0.1142E-04         | 0.1382E-04 | 0.1544E-04                                                               | 0.1559E-04 | 0.1555E-04 | 0.1534E-04 | 0.1496E-04 | 0.1445E-04 | 0.1382E-04 | 0.1308E-04 |  |  |
| CH3O2H        | 70. | 0.1395E-05         | 0.1830E-05 | 0.2224E-05                                                               | 0.2452E-05 | 0.2678E-05 | 0.2901E-05 | 0.3120E-05 | 0.3336E-05 | 0.3546E-05 | 0.3750E-05 |  |  |
| PPA           | 70. | 0.1395E-05         | 0.1830E-05 | 0.2224E-05                                                               | 0.2452E-05 | 0.2678E-05 | 0.2901E-05 | 0.3120E-05 | 0.3336E-05 | 0.3546E-05 | 0.3750E-05 |  |  |
| oROOH         | 70. | 0.1395E-05         | 0.1830E-05 | 0.2224E-05                                                               | 0.2452E-05 | 0.2678E-05 | 0.2901E-05 | 0.3120E-05 | 0.3336E-05 | 0.3546E-05 | 0.3750E-05 |  |  |
| obioH         | 70. | 0.1395E-05         | 0.1830E-05 | 0.2224E-05                                                               | 0.2452E-05 | 0.2678E-05 | 0.2901E-05 | 0.3120E-05 | 0.3336E-05 | 0.3546E-05 | 0.3750E-05 |  |  |
| PANH          | 70. | 0.1395E-05         | 0.1830E-05 | 0.2224E-05                                                               | 0.2452E-05 | 0.2678E-05 | 0.2901E-05 | 0.3120E-05 | 0.3336E-05 | 0.3546E-05 | 0.3750E-05 |  |  |
| PAN           | 70. | 0.1509E-06         | 0.1857E-06 | 0.2115E-06                                                               | 0.2192E-06 | 0.2250E-06 | 0.2290E-06 | 0.2315E-06 | 0.2325E-06 | 0.2322E-06 | 0.2308E-06 |  |  |
| HONO          | 70. | 0.7149E-03         | 0.9315E-03 | 0.1121E-02                                                               | 0.1215E-02 | 0.1306E-02 | 0.1394E-02 | 0.1480E-02 | 0.1562E-02 | 0.1639E-02 | 0.1713E-02 |  |  |
| O3            | 60. | 0.7151E-05         | 0.8849E-05 | 0.1002E-04                                                               | 0.1048E-04 | 0.1084E-04 | 0.1115E-04 | 0.1138E-04 | 0.1155E-04 | 0.1167E-04 | 0.1176E-04 |  |  |
| NO2           | 60. | 0.5263E-02         | 0.6390E-02 | 0.7230E-02                                                               | 0.7635E-02 | 0.8009E-02 | 0.8355E-02 | 0.8674E-02 | 0.8966E-02 | 0.9234E-02 | 0.9478E-02 |  |  |
| H2O2          | 60. | 0.3160E-05         | 0.3920E-05 | 0.4485E-05                                                               | 0.4766E-05 | 0.5015E-05 | 0.5234E-05 | 0.5427E-05 | 0.5598E-05 | 0.5749E-05 | 0.5886E-05 |  |  |
| HNO3          | 60. | 0.2203E-06         | 0.2726E-06 | 0.3099E-06                                                               | 0.3263E-06 | 0.3394E-06 | 0.3496E-06 | 0.3573E-06 | 0.3628E-06 | 0.3663E-06 | 0.3685E-06 |  |  |
| HCHO-1        | 60. | 0.1259E-04         | 0.1618E-04 | 0.1912E-04                                                               | 0.2094E-04 | 0.2266E-04 | 0.2428E-04 | 0.2581E-04 | 0.2725E-04 | 0.2860E-04 | 0.2989E-04 |  |  |
| HCHO-2        | 60. | 0.2252E-04         | 0.2877E-04 | 0.3395E-04                                                               | 0.3722E-04 | 0.4043E-04 | 0.4354E-04 | 0.4659E-04 | 0.4952E-04 | 0.5246E-04 | 0.5526E-04 |  |  |
| CH3CHO        | 60. | 0.1622E-05         | 0.2287E-05 | 0.2952E-05                                                               | 0.3522E-05 | 0.4160E-05 | 0.4849E-05 | 0.5616E-05 | 0.6432E-05 | 0.7374E-05 | 0.8365E-05 |  |  |
| CH3COE        | 60. | 0.1232E-05         | 0.1595E-05 | 0.1893E-05                                                               | 0.2078E-05 | 0.2252E-05 | 0.2415E-05 | 0.2568E-05 | 0.2712E-05 | 0.2847E-05 | 0.2976E-05 |  |  |
| CH3COY        | 60. | 0.1755E-03         | 0.2065E-03 | 0.2279E-03                                                               | 0.2361E-03 | 0.2436E-03 | 0.2504E-03 | 0.2566E-03 | 0.2622E-03 | 0.2673E-03 | 0.2719E-03 |  |  |
| MGLYOX        | 60. | 0.6406E-04         | 0.7673E-04 | 0.8589E-04                                                               | 0.8992E-04 | 0.9363E-04 | 0.9702E-04 | 0.1001E-03 | 0.1030E-03 | 0.1055E-03 | 0.1079E-03 |  |  |
| GLYOX         | 60. | 0.4694E-04         | 0.5526E-04 | 0.6107E-04                                                               | 0.6333E-04 | 0.6545E-04 | 0.6736E-04 | 0.6912E-04 | 0.7072E-04 | 0.7217E-04 | 0.7350E-04 |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |            |                                                                          |            |            |            |            |            |            |            |  |  |

| Espèce modèle |                    | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| suite         | angle zénithal (°) | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| MEMALD        | 60.                | 0.6842E-03                                                               | 0.8307E-03 | 0.9399E-03 | 0.9925E-03 | 0.1041E-02 | 0.1086E-02 | 0.1128E-02 | 0.1166E-02 | 0.1200E-02 | 0.1232E-02 |
| NO3-1         | 60.                | 0.1733E-01                                                               | 0.1917E-01 | 0.2026E-01 | 0.2044E-01 | 0.2061E-01 | 0.2075E-01 | 0.2089E-01 | 0.2101E-01 | 0.2112E-01 | 0.2122E-01 |
| NO3-2         | 60.                | 0.1320E+00                                                               | 0.1478E+00 | 0.1574E+00 | 0.1594E+00 | 0.1613E+00 | 0.1629E+00 | 0.1644E+00 | 0.1658E+00 | 0.1670E+00 | 0.1682E+00 |
| N2O5          | 60.                | 0.2032E-04                                                               | 0.2370E-04 | 0.2545E-04 | 0.2531E-04 | 0.2484E-04 | 0.2408E-04 | 0.2310E-04 | 0.2194E-04 | 0.2064E-04 | 0.1925E-04 |
| CH3O2H        | 60.                | 0.2483E-05                                                               | 0.3134E-05 | 0.3649E-05 | 0.3944E-05 | 0.4219E-05 | 0.4473E-05 | 0.4709E-05 | 0.4927E-05 | 0.5128E-05 | 0.5314E-05 |
| PPA           | 60.                | 0.2483E-05                                                               | 0.3134E-05 | 0.3649E-05 | 0.3944E-05 | 0.4219E-05 | 0.4473E-05 | 0.4709E-05 | 0.4927E-05 | 0.5128E-05 | 0.5314E-05 |
| oROOH         | 60.                | 0.2483E-05                                                               | 0.3134E-05 | 0.3649E-05 | 0.3944E-05 | 0.4219E-05 | 0.4473E-05 | 0.4709E-05 | 0.4927E-05 | 0.5128E-05 | 0.5314E-05 |
| obioH         | 60.                | 0.2483E-05                                                               | 0.3134E-05 | 0.3649E-05 | 0.3944E-05 | 0.4219E-05 | 0.4473E-05 | 0.4709E-05 | 0.4927E-05 | 0.5128E-05 | 0.5314E-05 |
| PANH          | 60.                | 0.2483E-05                                                               | 0.3134E-05 | 0.3649E-05 | 0.3944E-05 | 0.4219E-05 | 0.4473E-05 | 0.4709E-05 | 0.4927E-05 | 0.5128E-05 | 0.5314E-05 |
| PAN           | 60.                | 0.2927E-06                                                               | 0.3495E-06 | 0.3840E-06 | 0.3912E-06 | 0.3940E-06 | 0.3931E-06 | 0.3892E-06 | 0.3829E-06 | 0.3746E-06 | 0.3650E-06 |
| HONO          | 60.                | 0.1128E-02                                                               | 0.1380E-02 | 0.1570E-02 | 0.1665E-02 | 0.1753E-02 | 0.1833E-02 | 0.1907E-02 | 0.1974E-02 | 0.2035E-02 | 0.2090E-02 |
| O3            | 45.                | 0.1860E-04                                                               | 0.2219E-04 | 0.2439E-04 | 0.2535E-04 | 0.2602E-04 | 0.2658E-04 | 0.2692E-04 | 0.2711E-04 | 0.2716E-04 | 0.2717E-04 |
| NO2           | 45.                | 0.7387E-02                                                               | 0.8382E-02 | 0.9031E-02 | 0.9396E-02 | 0.9718E-02 | 0.1000E-01 | 0.1025E-01 | 0.1048E-01 | 0.1067E-01 | 0.1084E-01 |
| H2O2          | 45.                | 0.5241E-05                                                               | 0.6157E-05 | 0.6743E-05 | 0.7047E-05 | 0.7291E-05 | 0.7485E-05 | 0.7637E-05 | 0.7756E-05 | 0.7848E-05 | 0.7921E-05 |
| HNO3          | 45.                | 0.4311E-06                                                               | 0.5086E-06 | 0.5557E-06 | 0.5763E-06 | 0.5907E-06 | 0.5993E-06 | 0.6033E-06 | 0.6037E-06 | 0.6009E-06 | 0.5962E-06 |
| HCHO-1        | 45.                | 0.2196E-04                                                               | 0.2674E-04 | 0.3022E-04 | 0.3248E-04 | 0.3449E-04 | 0.3628E-04 | 0.3787E-04 | 0.3929E-04 | 0.4056E-04 | 0.4171E-04 |
| HCHO-2        | 45.                | 0.3499E-04                                                               | 0.4214E-04 | 0.4744E-04 | 0.5105E-04 | 0.5444E-04 | 0.5759E-04 | 0.6056E-04 | 0.6332E-04 | 0.6603E-04 | 0.6855E-04 |
| CH3CHO        | 45.                | 0.3361E-05                                                               | 0.4497E-05 | 0.5555E-05 | 0.6497E-05 | 0.7518E-05 | 0.8587E-05 | 0.9744E-05 | 0.1094E-04 | 0.1230E-04 | 0.1368E-04 |
| CH3COE        | 45.                | 0.2498E-05                                                               | 0.3073E-05 | 0.3492E-05 | 0.3763E-05 | 0.4003E-05 | 0.4213E-05 | 0.4397E-05 | 0.4560E-05 | 0.4702E-05 | 0.4832E-05 |
| CH3COY        | 45.                | 0.2314E-03                                                               | 0.2535E-03 | 0.2668E-03 | 0.2732E-03 | 0.2789E-03 | 0.2839E-03 | 0.2883E-03 | 0.2922E-03 | 0.2956E-03 | 0.2985E-03 |
| MGLYOX        | 45.                | 0.8856E-04                                                               | 0.9911E-04 | 0.1058E-03 | 0.1094E-03 | 0.1125E-03 | 0.1153E-03 | 0.1177E-03 | 0.1198E-03 | 0.1217E-03 | 0.1233E-03 |
| GLYOX         | 45.                | 0.6314E-04                                                               | 0.6958E-04 | 0.7360E-04 | 0.7564E-04 | 0.7744E-04 | 0.7903E-04 | 0.8042E-04 | 0.8165E-04 | 0.8273E-04 | 0.8368E-04 |
| MEMALD        | 45.                | 0.9603E-03                                                               | 0.1090E-02 | 0.1174E-02 | 0.1221E-02 | 0.1263E-02 | 0.1300E-02 | 0.1333E-02 | 0.1362E-02 | 0.1387E-02 | 0.1409E-02 |
| NO3-1         | 45.                | 0.2070E-01                                                               | 0.2163E-01 | 0.2212E-01 | 0.2224E-01 | 0.2235E-01 | 0.2244E-01 | 0.2253E-01 | 0.2261E-01 | 0.2268E-01 | 0.2274E-01 |
| NO3-2         | 45.                | 0.1603E+00                                                               | 0.1687E+00 | 0.1733E+00 | 0.1746E+00 | 0.1759E+00 | 0.1770E+00 | 0.1789E+00 | 0.1797E+00 | 0.1797E+00 | 0.1804E+00 |
| N2O5          | 45.                | 0.3306E-04                                                               | 0.3658E-04 | 0.3770E-04 | 0.3699E-04 | 0.3583E-04 | 0.3430E-04 | 0.3250E-04 | 0.3051E-04 | 0.2839E-04 | 0.2622E-04 |
| CH3O2H        | 45.                | 0.4037E-05                                                               | 0.4818E-05 | 0.5364E-05 | 0.5700E-05 | 0.5995E-05 | 0.6251E-05 | 0.6475E-05 | 0.6669E-05 | 0.6838E-05 | 0.6987E-05 |
| PPA           | 45.                | 0.4037E-05                                                               | 0.4818E-05 | 0.5364E-05 | 0.5700E-05 | 0.5995E-05 | 0.6251E-05 | 0.6475E-05 | 0.6669E-05 | 0.6838E-05 | 0.6987E-05 |
| oROOH         | 45.                | 0.4037E-05                                                               | 0.4818E-05 | 0.5364E-05 | 0.5700E-05 | 0.5995E-05 | 0.6251E-05 | 0.6475E-05 | 0.6669E-05 | 0.6838E-05 | 0.6987E-05 |
| à suivre...   |                    | à suivre...                                                              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |



| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |            | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |            | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |
| HNO3          | 15. | 0.7591E-06         | 0.8472E-06 | 0.8896E-06                                                               | 0.9117E-06 | 0.9232E-06 | 0.9259E-06 | 0.9217E-06 | 0.9123E-06 | 0.8989E-06 | 0.8832E-06 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 15. | 0.3438E-04         | 0.3945E-04 | 0.4272E-04                                                               | 0.4524E-04 | 0.4736E-04 | 0.4914E-04 | 0.5062E-04 | 0.5187E-04 | 0.5291E-04 | 0.5379E-04 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 15. | 0.4955E-04         | 0.5620E-04 | 0.6063E-04                                                               | 0.6433E-04 | 0.6768E-04 | 0.7067E-04 | 0.7342E-04 | 0.7589E-04 | 0.7828E-04 | 0.8045E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 15. | 0.6105E-05         | 0.7684E-05 | 0.9077E-05                                                               | 0.1044E-04 | 0.1188E-04 | 0.1335E-04 | 0.1491E-04 | 0.1648E-04 | 0.1825E-04 | 0.2002E-04 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 15. | 0.4461E-05         | 0.5170E-05 | 0.5627E-05                                                               | 0.5971E-05 | 0.6257E-05 | 0.6491E-05 | 0.6681E-05 | 0.6835E-05 | 0.6959E-05 | 0.7063E-05 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 15. | 0.2868E-03         | 0.2965E-03 | 0.3005E-03                                                               | 0.3053E-03 | 0.3093E-03 | 0.3128E-03 | 0.3157E-03 | 0.3181E-03 | 0.3202E-03 | 0.3219E-03 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 15. | 0.1146E-03         | 0.1210E-03 | 0.1243E-03                                                               | 0.1274E-03 | 0.1299E-03 | 0.1320E-03 | 0.1338E-03 | 0.1353E-03 | 0.1365E-03 | 0.1375E-03 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 15. | 0.8045E-04         | 0.8404E-04 | 0.8583E-04                                                               | 0.8762E-04 | 0.8912E-04 | 0.9037E-04 | 0.9141E-04 | 0.9228E-04 | 0.9300E-04 | 0.9360E-04 |  |  |  |  |
| MEMALD        | 15. | 0.1249E-02         | 0.1335E-02 | 0.1382E-02                                                               | 0.1422E-02 | 0.1456E-02 | 0.1485E-02 | 0.1508E-02 | 0.1529E-02 | 0.1546E-02 | 0.1560E-02 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 15. | 0.2396E-01         | 0.2396E-01 | 0.2390E-01                                                               | 0.2397E-01 | 0.2403E-01 | 0.2409E-01 | 0.2414E-01 | 0.2419E-01 | 0.2423E-01 | 0.2427E-01 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 15. | 0.1875E+00         | 0.1883E+00 | 0.1880E+00                                                               | 0.1889E+00 | 0.1896E+00 | 0.1903E+00 | 0.1909E+00 | 0.1914E+00 | 0.1919E+00 | 0.1923E+00 |  |  |  |  |
| N2O5          | 15. | 0.4922E-04         | 0.5156E-04 | 0.5116E-04                                                               | 0.4971E-04 | 0.4769E-04 | 0.4525E-04 | 0.4252E-04 | 0.3962E-04 | 0.3662E-04 | 0.3361E-04 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 15. | 0.6001E-05         | 0.6758E-05 | 0.7221E-05                                                               | 0.7572E-05 | 0.7863E-05 | 0.8099E-05 | 0.8291E-05 | 0.8445E-05 | 0.8568E-05 | 0.8668E-05 |  |  |  |  |
| PPA           | 15. | 0.6001E-05         | 0.6758E-05 | 0.7221E-05                                                               | 0.7572E-05 | 0.7863E-05 | 0.8099E-05 | 0.8291E-05 | 0.8445E-05 | 0.8568E-05 | 0.8668E-05 |  |  |  |  |
| oROOH         | 15. | 0.6001E-05         | 0.6758E-05 | 0.7221E-05                                                               | 0.7572E-05 | 0.7863E-05 | 0.8099E-05 | 0.8291E-05 | 0.8445E-05 | 0.8568E-05 | 0.8668E-05 |  |  |  |  |
| obioH         | 15. | 0.6001E-05         | 0.6758E-05 | 0.7221E-05                                                               | 0.7572E-05 | 0.7863E-05 | 0.8099E-05 | 0.8291E-05 | 0.8445E-05 | 0.8568E-05 | 0.8668E-05 |  |  |  |  |
| PANH          | 15. | 0.6001E-05         | 0.6758E-05 | 0.7221E-05                                                               | 0.7572E-05 | 0.7863E-05 | 0.8099E-05 | 0.8291E-05 | 0.8445E-05 | 0.8568E-05 | 0.8668E-05 |  |  |  |  |
| PAN           | 15. | 0.8474E-06         | 0.9087E-06 | 0.9197E-06                                                               | 0.9103E-06 | 0.8913E-06 | 0.8647E-06 | 0.8330E-06 | 0.7982E-06 | 0.7614E-06 | 0.7243E-06 |  |  |  |  |
| HONO          | 15. | 0.2118E-02         | 0.2283E-02 | 0.2372E-02                                                               | 0.2446E-02 | 0.2507E-02 | 0.2558E-02 | 0.2599E-02 | 0.2633E-02 | 0.2660E-02 | 0.2682E-02 |  |  |  |  |
| O3            | 0.  | 0.4486E-04         | 0.5047E-04 | 0.5327E-04                                                               | 0.5490E-04 | 0.5587E-04 | 0.5657E-04 | 0.5682E-04 | 0.5675E-04 | 0.5640E-04 | 0.5596E-04 |  |  |  |  |
| NO2           | 0.  | 0.9875E-02         | 0.1049E-01 | 0.1080E-01                                                               | 0.1110E-01 | 0.1136E-01 | 0.1157E-01 | 0.1175E-01 | 0.1190E-01 | 0.1202E-01 | 0.1213E-01 |  |  |  |  |
| H2O2          | 0.  | 0.8283E-05         | 0.9126E-05 | 0.9552E-05                                                               | 0.9841E-05 | 0.1004E-04 | 0.1017E-04 | 0.1025E-04 | 0.1028E-04 | 0.1029E-04 | 0.1027E-04 |  |  |  |  |
| HNO3          | 0.  | 0.8064E-06         | 0.8940E-06 | 0.9345E-06                                                               | 0.9563E-06 | 0.9674E-06 | 0.9691E-06 | 0.9636E-06 | 0.9528E-06 | 0.9378E-06 | 0.9206E-06 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 0.  | 0.3603E-04         | 0.4106E-04 | 0.4425E-04                                                               | 0.4673E-04 | 0.4890E-04 | 0.5067E-04 | 0.5213E-04 | 0.5355E-04 | 0.5436E-04 | 0.5521E-04 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 0.  | 0.5136E-04         | 0.5786E-04 | 0.6213E-04                                                               | 0.6583E-04 | 0.6917E-04 | 0.7213E-04 | 0.7485E-04 | 0.7728E-04 | 0.7963E-04 | 0.8176E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 0.  | 0.6499E-05         | 0.8122E-05 | 0.9544E-05                                                               | 0.1096E-04 | 0.1245E-04 | 0.1396E-04 | 0.1557E-04 | 0.1719E-04 | 0.1900E-04 | 0.2081E-04 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 0.  | 0.4741E-05         | 0.5456E-05 | 0.5909E-05                                                               | 0.6261E-05 | 0.6550E-05 | 0.6785E-05 | 0.6974E-05 | 0.7126E-05 | 0.7246E-05 | 0.7345E-05 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 0.  | 0.2933E-03         | 0.3014E-03 | 0.3042E-03                                                               | 0.3088E-03 | 0.3127E-03 | 0.3160E-03 | 0.3187E-03 | 0.3210E-03 | 0.3229E-03 | 0.3245E-03 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 0.  | 0.1177E-03         | 0.1236E-03 | 0.1264E-03                                                               | 0.1294E-03 | 0.1319E-03 | 0.1339E-03 | 0.1356E-03 | 0.1370E-03 | 0.1381E-03 | 0.1391E-03 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |            | à suivre...                                                              |            |            |            |            |            |            |            |  |  |  |  |

| Espèce modèle      |    | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|--------------------|----|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| angle zénithal (°) |    | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| suite              |    | suite                                                                    |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| GLYOX              | 0. | 0.8257E-04                                                               | 0.8576E-04 | 0.8725E-04 | 0.8901E-04 | 0.9048E-04 | 0.9169E-04 | 0.9269E-04 | 0.9352E-04 | 0.9420E-04 | 0.9476E-04 |
| MEMALD             | 0. | 0.1284E-02                                                               | 0.1364E-02 | 0.1404E-02 | 0.1443E-02 | 0.1477E-02 | 0.1504E-02 | 0.1527E-02 | 0.1547E-02 | 0.1563E-02 | 0.1577E-02 |
| NO3-1              | 0. | 0.2434E-01                                                               | 0.2424E-01 | 0.2411E-01 | 0.2417E-01 | 0.2423E-01 | 0.2429E-01 | 0.2434E-01 | 0.2438E-01 | 0.2442E-01 | 0.2445E-01 |
| NO3-2              | 0. | 0.1907E+00                                                               | 0.1905E+00 | 0.1897E+00 | 0.1905E+00 | 0.1913E+00 | 0.1919E+00 | 0.1924E+00 | 0.1929E+00 | 0.1934E+00 | 0.1937E+00 |
| N2O5               | 0. | 0.5133E-04                                                               | 0.5343E-04 | 0.5280E-04 | 0.5125E-04 | 0.4912E-04 | 0.4657E-04 | 0.4372E-04 | 0.4071E-04 | 0.3760E-04 | 0.3449E-04 |
| CH3O2H             | 0. | 0.6257E-05                                                               | 0.6999E-05 | 0.7444E-05 | 0.7796E-05 | 0.8085E-05 | 0.8318E-05 | 0.8505E-05 | 0.8654E-05 | 0.8771E-05 | 0.8864E-05 |
| PPA                | 0. | 0.6257E-05                                                               | 0.6999E-05 | 0.7444E-05 | 0.7796E-05 | 0.8085E-05 | 0.8318E-05 | 0.8505E-05 | 0.8654E-05 | 0.8771E-05 | 0.8864E-05 |
| oROOH              | 0. | 0.6257E-05                                                               | 0.6999E-05 | 0.7444E-05 | 0.7796E-05 | 0.8085E-05 | 0.8318E-05 | 0.8505E-05 | 0.8654E-05 | 0.8771E-05 | 0.8864E-05 |
| obioH              | 0. | 0.6257E-05                                                               | 0.6999E-05 | 0.7444E-05 | 0.7796E-05 | 0.8085E-05 | 0.8318E-05 | 0.8505E-05 | 0.8654E-05 | 0.8771E-05 | 0.8864E-05 |
| PANH               | 0. | 0.6257E-05                                                               | 0.6999E-05 | 0.7444E-05 | 0.7796E-05 | 0.8085E-05 | 0.8318E-05 | 0.8505E-05 | 0.8654E-05 | 0.8771E-05 | 0.8864E-05 |
| PAN                | 0. | 0.8925E-06                                                               | 0.9507E-06 | 0.9580E-06 | 0.9471E-06 | 0.9260E-06 | 0.8973E-06 | 0.8635E-06 | 0.8265E-06 | 0.7876E-06 | 0.7485E-06 |
| HONO               | 0. | 0.2179E-02                                                               | 0.2333E-02 | 0.2413E-02 | 0.2485E-02 | 0.2545E-02 | 0.2594E-02 | 0.2633E-02 | 0.2665E-02 | 0.2691E-02 | 0.2711E-02 |



| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| PAN           | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NO3-2         | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NO3-1         | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| MEMALD        | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NO2           | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| MGLYOX        | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCHO-1        | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCHO-2        | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| GLYOX         | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH3CHO        | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH3COY        | 90. | 0.000E+00          | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O3            | 88. | 1.514E-07          | 1.813E-07 | 2.097E-07                                                                | 2.365E-07 | 2.621E-07 | 2.868E-07 | 3.110E-07 | 3.350E-07 | 3.592E-07 | 3.849E-07 |           |           |           |
| N2O5          | 88. | 5.214E-07          | 5.451E-07 | 5.566E-07                                                                | 5.585E-07 | 5.532E-07 | 5.425E-07 | 5.275E-07 | 5.091E-07 | 4.872E-07 | 4.620E-07 |           |           |           |
| HONO          | 88. | 4.253E-05          | 4.664E-05 | 5.086E-05                                                                | 5.552E-05 | 6.105E-05 | 6.792E-05 | 7.663E-05 | 8.756E-05 | 1.008E-04 | 1.158E-04 |           |           |           |
| CH3O2H        | 88. | 9.607E-08          | 1.085E-07 | 1.206E-07                                                                | 1.326E-07 | 1.452E-07 | 1.591E-07 | 1.749E-07 | 1.931E-07 | 2.140E-07 | 2.372E-07 |           |           |           |
| PPA           | 88. | 9.607E-08          | 1.085E-07 | 1.206E-07                                                                | 1.326E-07 | 1.452E-07 | 1.591E-07 | 1.749E-07 | 1.931E-07 | 2.140E-07 | 2.372E-07 |           |           |           |
| oROOH         | 88. | 9.607E-08          | 1.085E-07 | 1.206E-07                                                                | 1.326E-07 | 1.452E-07 | 1.591E-07 | 1.749E-07 | 1.931E-07 | 2.140E-07 | 2.372E-07 |           |           |           |
| obioH         | 88. | 9.607E-08          | 1.085E-07 | 1.206E-07                                                                | 1.326E-07 | 1.452E-07 | 1.591E-07 | 1.749E-07 | 1.931E-07 | 2.140E-07 | 2.372E-07 |           |           |           |
| PANH          | 88. | 9.607E-08          | 1.085E-07 | 1.206E-07                                                                | 1.326E-07 | 1.452E-07 | 1.591E-07 | 1.749E-07 | 1.931E-07 | 2.140E-07 | 2.372E-07 |           |           |           |
| H2O2          | 88. | 1.247E-07          | 1.420E-07 | 1.584E-07                                                                | 1.746E-07 | 1.910E-07 | 2.084E-07 | 2.276E-07 | 2.492E-07 | 2.733E-07 | 2.997E-07 |           |           |           |
| HNO3          | 88. | 7.216E-09          | 8.436E-09 | 9.573E-09                                                                | 1.064E-08 | 1.164E-08 | 1.261E-08 | 1.356E-08 | 1.451E-08 | 1.548E-08 | 1.647E-08 |           |           |           |
| CH3COE        | 88. | 2.339E-08          | 2.748E-08 | 3.126E-08                                                                | 3.475E-08 | 3.800E-08 | 4.106E-08 | 4.394E-08 | 4.671E-08 | 4.941E-08 | 5.213E-08 |           |           |           |
| PAN           | 88. | 1.073E-08          | 1.236E-08 | 1.390E-08                                                                | 1.537E-08 | 1.681E-08 | 1.827E-08 | 1.980E-08 | 2.143E-08 | 2.318E-08 | 2.506E-08 |           |           |           |
| NO3-2         | 88. | 3.163E-02          | 3.559E-02 | 3.954E-02                                                                | 4.342E-02 | 4.721E-02 | 5.085E-02 | 5.430E-02 | 5.750E-02 | 6.039E-02 | 6.302E-02 |           |           |           |
| NO3-1         | 88. | 1.186E-03          | 1.334E-03 | 1.480E-03                                                                | 1.623E-03 | 1.762E-03 | 1.894E-03 | 2.017E-03 | 2.131E-03 | 2.233E-03 | 2.324E-03 |           |           |           |
| MEMALD        | 88. | 3.194E-05          | 3.501E-05 | 3.817E-05                                                                | 4.166E-05 | 4.582E-05 | 5.099E-05 | 5.755E-05 | 6.578E-05 | 7.574E-05 | 8.709E-05 |           |           |           |
| NO2           | 88. | 2.457E-04          | 2.693E-04 | 2.936E-04                                                                | 3.205E-04 | 3.524E-04 | 3.922E-04 | 4.427E-04 | 5.060E-04 | 5.826E-04 | 6.699E-04 |           |           |           |
| MGLYOX        | 88. | 8.029E-06          | 9.009E-06 | 1.012E-05                                                                | 1.142E-05 | 1.296E-05 | 1.482E-05 | 1.703E-05 | 1.963E-05 | 2.257E-05 | 2.574E-05 |           |           |           |
| HCHO-1        | 88. | 4.422E-07          | 5.169E-07 | 5.854E-07                                                                | 6.482E-07 | 7.061E-07 | 7.595E-07 | 8.092E-07 | 8.559E-07 | 9.004E-07 | 9.441E-07 |           |           |           |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |

| Espèce modèle |     |           | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
|---------------|-----|-----------|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| suite         |     | suite     | suite              |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
| HCHO-2        | 88. | 4.815E-07 | 5.543E-07          | 6.222E-07 | 6.865E-07                                                                | 7.488E-07 | 8.109E-07 | 8.746E-07 | 9.416E-07 | 1.013E-06 | 1.088E-06 | 1.167E-06 | 1.246E-06 |  |  |  |
| GLYOX         | 88. | 5.580E-06 | 6.212E-06          | 6.902E-06 | 7.693E-06                                                                | 8.630E-06 | 9.762E-06 | 1.114E-05 | 1.278E-05 | 1.468E-05 | 1.677E-05 | 1.916E-05 | 2.186E-05 |  |  |  |
| CH3CHO        | 88. | 3.004E-08 | 3.569E-08          | 4.097E-08 | 4.590E-08                                                                | 5.053E-08 | 5.491E-08 | 5.908E-08 | 6.312E-08 | 6.708E-08 | 7.116E-08 | 7.544E-08 | 7.996E-08 |  |  |  |
| CH3COY        | 88. | 1.202E-05 | 1.343E-05          | 1.504E-05 | 1.692E-05                                                                | 1.918E-05 | 2.192E-05 | 2.520E-05 | 2.909E-05 | 3.351E-05 | 3.831E-05 | 4.356E-05 | 4.921E-05 |  |  |  |
| O3            | 86. | 3.131E-07 | 3.755E-07          | 4.350E-07 | 4.917E-07                                                                | 5.471E-07 | 6.021E-07 | 6.580E-07 | 7.167E-07 | 7.800E-07 | 8.523E-07 | 9.296E-07 | 1.013E-06 |  |  |  |
| N2O5          | 86. | 1.093E-06 | 1.154E-06          | 1.192E-06 | 1.211E-06                                                                | 1.215E-06 | 1.207E-06 | 1.190E-06 | 1.165E-06 | 1.134E-06 | 1.100E-06 | 1.066E-06 | 1.032E-06 |  |  |  |
| HONO          | 86. | 9.086E-05 | 1.028E-04          | 1.165E-04 | 1.325E-04                                                                | 1.517E-04 | 1.747E-04 | 2.019E-04 | 2.336E-04 | 2.694E-04 | 3.090E-04 | 3.524E-04 | 3.996E-04 |  |  |  |
| CH3O2H        | 86. | 2.026E-07 | 2.328E-07          | 2.639E-07 | 2.971E-07                                                                | 3.336E-07 | 3.745E-07 | 4.208E-07 | 4.733E-07 | 5.324E-07 | 5.984E-07 | 6.716E-07 | 7.516E-07 |  |  |  |
| PPA           | 86. | 2.026E-07 | 2.328E-07          | 2.639E-07 | 2.971E-07                                                                | 3.336E-07 | 3.745E-07 | 4.208E-07 | 4.733E-07 | 5.324E-07 | 5.984E-07 | 6.716E-07 | 7.516E-07 |  |  |  |
| oROOH         | 86. | 2.026E-07 | 2.328E-07          | 2.639E-07 | 2.971E-07                                                                | 3.336E-07 | 3.745E-07 | 4.208E-07 | 4.733E-07 | 5.324E-07 | 5.984E-07 | 6.716E-07 | 7.516E-07 |  |  |  |
| obioH         | 86. | 2.026E-07 | 2.328E-07          | 2.639E-07 | 2.971E-07                                                                | 3.336E-07 | 3.745E-07 | 4.208E-07 | 4.733E-07 | 5.324E-07 | 5.984E-07 | 6.716E-07 | 7.516E-07 |  |  |  |
| PANH          | 86. | 2.026E-07 | 2.328E-07          | 2.639E-07 | 2.971E-07                                                                | 3.336E-07 | 3.745E-07 | 4.208E-07 | 4.733E-07 | 5.324E-07 | 5.984E-07 | 6.716E-07 | 7.516E-07 |  |  |  |
| H2O2          | 86. | 2.621E-07 | 3.024E-07          | 3.430E-07 | 3.850E-07                                                                | 4.301E-07 | 4.795E-07 | 5.344E-07 | 5.962E-07 | 6.656E-07 | 7.436E-07 | 8.324E-07 | 9.264E-07 |  |  |  |
| HNO3          | 86. | 1.500E-08 | 1.760E-08          | 2.005E-08 | 2.241E-08                                                                | 2.472E-08 | 2.705E-08 | 2.947E-08 | 3.207E-08 | 3.494E-08 | 3.824E-08 | 4.204E-08 | 4.624E-08 |  |  |  |
| CH3COE        | 86. | 4.852E-08 | 5.704E-08          | 6.499E-08 | 7.245E-08                                                                | 7.961E-08 | 8.664E-08 | 9.379E-08 | 1.013E-07 | 1.097E-07 | 1.193E-07 | 1.296E-07 | 1.416E-07 |  |  |  |
| PAN           | 86. | 2.243E-08 | 2.606E-08          | 2.961E-08 | 3.316E-08                                                                | 3.681E-08 | 4.066E-08 | 4.483E-08 | 4.944E-08 | 5.458E-08 | 6.041E-08 | 6.704E-08 | 7.444E-08 |  |  |  |
| NO3-2         | 86. | 5.259E-02 | 5.708E-02          | 6.144E-02 | 6.564E-02                                                                | 6.969E-02 | 7.357E-02 | 7.728E-02 | 8.081E-02 | 8.417E-02 | 8.743E-02 | 9.073E-02 | 9.407E-02 |  |  |  |
| NO3-1         | 86. | 1.959E-03 | 2.122E-03          | 2.280E-03 | 2.430E-03                                                                | 2.574E-03 | 2.711E-03 | 2.840E-03 | 2.963E-03 | 3.078E-03 | 3.190E-03 | 3.304E-03 | 3.418E-03 |  |  |  |
| MEMALD        | 86. | 6.824E-05 | 7.721E-05          | 8.744E-05 | 9.952E-05                                                                | 1.140E-04 | 1.313E-04 | 1.518E-04 | 1.756E-04 | 2.027E-04 | 2.325E-04 | 2.652E-04 | 3.016E-04 |  |  |  |
| NO2           | 86. | 5.249E-04 | 5.939E-04          | 6.726E-04 | 7.655E-04                                                                | 8.768E-04 | 1.010E-03 | 1.168E-03 | 1.351E-03 | 1.559E-03 | 1.788E-03 | 2.052E-03 | 2.364E-03 |  |  |  |
| MGLYOX        | 86. | 1.792E-05 | 2.056E-05          | 2.355E-05 | 2.699E-05                                                                | 3.096E-05 | 3.552E-05 | 4.070E-05 | 4.650E-05 | 5.285E-05 | 5.967E-05 | 6.716E-05 | 7.544E-05 |  |  |  |
| HCHO-1        | 86. | 9.176E-07 | 1.073E-06          | 1.217E-06 | 1.351E-06                                                                | 1.478E-06 | 1.602E-06 | 1.727E-06 | 1.860E-06 | 2.007E-06 | 2.178E-06 | 2.376E-06 | 2.604E-06 |  |  |  |
| HCHO-2        | 86. | 1.006E-06 | 1.166E-06          | 1.322E-06 | 1.475E-06                                                                | 1.630E-06 | 1.793E-06 | 1.968E-06 | 2.161E-06 | 2.376E-06 | 2.622E-06 | 2.912E-06 | 3.244E-06 |  |  |  |
| GLYOX         | 86. | 1.224E-05 | 1.397E-05          | 1.594E-05 | 1.821E-05                                                                | 2.086E-05 | 2.394E-05 | 2.749E-05 | 3.152E-05 | 3.601E-05 | 4.087E-05 | 4.612E-05 | 5.182E-05 |  |  |  |
| CH3CHO        | 86. | 6.217E-08 | 7.389E-08          | 8.490E-08 | 9.526E-08                                                                | 1.052E-07 | 1.150E-07 | 1.248E-07 | 1.352E-07 | 1.463E-07 | 1.592E-07 | 1.744E-07 | 1.924E-07 |  |  |  |
| CH3COY        | 86. | 2.676E-05 | 3.063E-05          | 3.506E-05 | 4.019E-05                                                                | 4.616E-05 | 5.305E-05 | 6.092E-05 | 6.978E-05 | 7.953E-05 | 9.000E-05 | 1.016E-04 | 1.144E-04 |  |  |  |
| O3            | 83. | 6.210E-07 | 7.490E-07          | 8.746E-07 | 9.996E-07                                                                | 1.128E-06 | 1.263E-06 | 1.408E-06 | 1.568E-06 | 1.747E-06 | 1.955E-06 | 2.204E-06 | 2.496E-06 |  |  |  |
| N2O5          | 83. | 2.234E-06 | 2.390E-06          | 2.500E-06 | 2.573E-06                                                                | 2.617E-06 | 2.638E-06 | 2.642E-06 | 2.633E-06 | 2.613E-06 | 2.587E-06 | 2.562E-06 | 2.538E-06 |  |  |  |
| HONO          | 83. | 1.934E-04 | 2.248E-04          | 2.595E-04 | 2.980E-04                                                                | 3.405E-04 | 3.869E-04 | 4.371E-04 | 4.906E-04 | 5.466E-04 | 6.043E-04 | 6.656E-04 | 7.312E-04 |  |  |  |
| à suivre...   |     |           | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |             |           |           |           |           |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |             |           |           |           |           |  |  |
| CH3O2H        | 83. | 4.191E-07          | 4.905E-07 | 5.651E-07                                                                | 6.445E-07 | 7.302E-07 | 8.233E-07   | 9.250E-07 | 1.036E-06 | 1.156E-06 | 1.288E-06 |  |  |
| PPA           | 83. | 4.191E-07          | 4.905E-07 | 5.651E-07                                                                | 6.445E-07 | 7.302E-07 | 8.233E-07   | 9.250E-07 | 1.036E-06 | 1.156E-06 | 1.288E-06 |  |  |
| oROOH         | 83. | 4.191E-07          | 4.905E-07 | 5.651E-07                                                                | 6.445E-07 | 7.302E-07 | 8.233E-07   | 9.250E-07 | 1.036E-06 | 1.156E-06 | 1.288E-06 |  |  |
| obioH         | 83. | 4.191E-07          | 4.905E-07 | 5.651E-07                                                                | 6.445E-07 | 7.302E-07 | 8.233E-07   | 9.250E-07 | 1.036E-06 | 1.156E-06 | 1.288E-06 |  |  |
| PANH          | 83. | 4.191E-07          | 4.905E-07 | 5.651E-07                                                                | 6.445E-07 | 7.302E-07 | 8.233E-07   | 9.250E-07 | 1.036E-06 | 1.156E-06 | 1.288E-06 |  |  |
| H2O2          | 83. | 5.382E-07          | 6.310E-07 | 7.266E-07                                                                | 8.272E-07 | 9.350E-07 | 1.052E-06   | 1.180E-06 | 1.321E-06 | 1.475E-06 | 1.646E-06 |  |  |
| HNO3          | 83. | 3.008E-08          | 3.561E-08 | 4.107E-08                                                                | 4.658E-08 | 5.235E-08 | 5.854E-08   | 6.534E-08 | 7.296E-08 | 8.156E-08 | 9.149E-08 |  |  |
| CH3COE        | 83. | 9.677E-08          | 1.147E-07 | 1.321E-07                                                                | 1.496E-07 | 1.678E-07 | 1.874E-07   | 2.089E-07 | 2.331E-07 | 2.607E-07 | 2.930E-07 |  |  |
| PAN           | 83. | 4.556E-08          | 5.362E-08 | 6.177E-08                                                                | 7.018E-08 | 7.909E-08 | 8.873E-08   | 9.930E-08 | 1.110E-07 | 1.241E-07 | 1.388E-07 |  |  |
| NO3-2         | 83. | 7.595E-02          | 8.025E-02 | 8.432E-02                                                                | 8.816E-02 | 9.180E-02 | 9.523E-02   | 9.846E-02 | 1.015E-01 | 1.044E-01 | 1.072E-01 |  |  |
| NO3-1         | 83. | 2.802E-03          | 2.954E-03 | 3.097E-03                                                                | 3.230E-03 | 3.356E-03 | 3.474E-03   | 3.584E-03 | 3.687E-03 | 3.784E-03 | 3.878E-03 |  |  |
| MEMALD        | 83. | 1.453E-04          | 1.688E-04 | 1.949E-04                                                                | 2.239E-04 | 2.558E-04 | 2.908E-04   | 3.285E-04 | 3.687E-04 | 4.107E-04 | 4.541E-04 |  |  |
| NO2           | 83. | 1.117E-03          | 1.299E-03 | 1.499E-03                                                                | 1.722E-03 | 1.968E-03 | 2.237E-03   | 2.527E-03 | 2.836E-03 | 3.160E-03 | 3.493E-03 |  |  |
| MGLYOX        | 83. | 3.771E-05          | 4.347E-05 | 4.973E-05                                                                | 5.652E-05 | 6.385E-05 | 7.169E-05   | 8.000E-05 | 8.869E-05 | 9.765E-05 | 1.068E-04 |  |  |
| HCHO-1        | 83. | 1.831E-06          | 2.160E-06 | 2.479E-06                                                                | 2.800E-06 | 3.134E-06 | 3.494E-06   | 3.895E-06 | 4.350E-06 | 4.872E-06 | 5.483E-06 |  |  |
| HCHO-2        | 83. | 2.040E-06          | 2.395E-06 | 2.752E-06                                                                | 3.119E-06 | 3.509E-06 | 3.931E-06   | 4.397E-06 | 4.918E-06 | 5.501E-06 | 6.164E-06 |  |  |
| GLYOX         | 83. | 2.584E-05          | 2.988E-05 | 3.430E-05                                                                | 3.914E-05 | 4.440E-05 | 5.008E-05   | 5.614E-05 | 6.254E-05 | 6.920E-05 | 7.602E-05 |  |  |
| CH3CHO        | 83. | 1.234E-07          | 1.476E-07 | 1.712E-07                                                                | 1.947E-07 | 2.189E-07 | 2.446E-07   | 2.726E-07 | 3.038E-07 | 3.392E-07 | 3.804E-07 |  |  |
| CH3COY        | 83. | 5.646E-05          | 6.509E-05 | 7.451E-05                                                                | 8.479E-05 | 9.592E-05 | 1.079E-04   | 1.205E-04 | 1.338E-04 | 1.474E-04 | 1.612E-04 |  |  |
| O3            | 80. | 1.037E-06          | 1.263E-06 | 1.490E-06                                                                | 1.722E-06 | 1.965E-06 | 2.224E-06   | 2.503E-06 | 2.807E-06 | 3.144E-06 | 3.532E-06 |  |  |
| N2O5          | 80. | 3.731E-06          | 4.021E-06 | 4.236E-06                                                                | 4.387E-06 | 4.488E-06 | 4.546E-06   | 4.568E-06 | 4.557E-06 | 4.515E-06 | 4.453E-06 |  |  |
| HONO          | 80. | 3.206E-04          | 3.707E-04 | 4.233E-04                                                                | 4.785E-04 | 5.359E-04 | 5.952E-04   | 6.559E-04 | 7.175E-04 | 7.790E-04 | 8.399E-04 |  |  |
| CH3O2H        | 80. | 6.983E-07          | 8.199E-07 | 9.452E-07                                                                | 1.076E-06 | 1.213E-06 | 1.357E-06   | 1.510E-06 | 1.670E-06 | 1.839E-06 | 2.017E-06 |  |  |
| PPA           | 80. | 6.983E-07          | 8.199E-07 | 9.452E-07                                                                | 1.076E-06 | 1.213E-06 | 1.357E-06   | 1.510E-06 | 1.670E-06 | 1.839E-06 | 2.017E-06 |  |  |
| oROOH         | 80. | 6.983E-07          | 8.199E-07 | 9.452E-07                                                                | 1.076E-06 | 1.213E-06 | 1.357E-06   | 1.510E-06 | 1.670E-06 | 1.839E-06 | 2.017E-06 |  |  |
| obioH         | 80. | 6.983E-07          | 8.199E-07 | 9.452E-07                                                                | 1.076E-06 | 1.213E-06 | 1.357E-06   | 1.510E-06 | 1.670E-06 | 1.839E-06 | 2.017E-06 |  |  |
| PANH          | 80. | 6.983E-07          | 8.199E-07 | 9.452E-07                                                                | 1.076E-06 | 1.213E-06 | 1.357E-06   | 1.510E-06 | 1.670E-06 | 1.839E-06 | 2.017E-06 |  |  |
| H2O2          | 80. | 8.980E-07          | 1.059E-06 | 1.223E-06                                                                | 1.395E-06 | 1.575E-06 | 1.766E-06   | 1.969E-06 | 2.185E-06 | 2.414E-06 | 2.659E-06 |  |  |
| HNO3          | 80. | 5.035E-08          | 6.029E-08 | 7.036E-08                                                                | 8.076E-08 | 9.173E-08 | 1.035E-07   | 1.162E-07 | 1.300E-07 | 1.450E-07 | 1.618E-07 |  |  |
| à suivre...   |     |                    |           |                                                                          |           |           | à suivre... |           |           |           |           |  |  |

| Espèce modèle |                    |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |             |           |           |           |           |           |  |  |
|---------------|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| suite         | angle zénithal (°) | suite     | suite                                                                    |           |           |             |           |           |           |           |           |  |  |
| CH3COE        | 80.                | 1.622E-07 | 1.947E-07                                                                | 2.276E-07 | 2.615E-07 | 2.973E-07   | 3.358E-07 | 3.776E-07 | 4.233E-07 | 4.733E-07 | 5.293E-07 |  |  |
| PAN           | 80.                | 7.613E-08 | 9.037E-08                                                                | 1.049E-07 | 1.199E-07 | 1.358E-07   | 1.527E-07 | 1.708E-07 | 1.903E-07 | 2.112E-07 | 2.341E-07 |  |  |
| NO3-2         | 80.                | 9.144E-02 | 9.526E-02                                                                | 9.882E-02 | 1.021E-01 | 1.052E-01   | 1.081E-01 | 1.108E-01 | 1.133E-01 | 1.157E-01 | 1.179E-01 |  |  |
| NO3-1         | 80.                | 3.351E-03 | 3.483E-03                                                                | 3.606E-03 | 3.719E-03 | 3.824E-03   | 3.921E-03 | 4.012E-03 | 4.096E-03 | 4.175E-03 | 4.250E-03 |  |  |
| MEMALD        | 80.                | 2.408E-04 | 2.784E-04                                                                | 3.179E-04 | 3.593E-04 | 4.024E-04   | 4.469E-04 | 4.924E-04 | 5.385E-04 | 5.846E-04 | 6.302E-04 |  |  |
| NO2           | 80.                | 1.852E-03 | 2.142E-03                                                                | 2.445E-03 | 2.764E-03 | 3.095E-03   | 3.438E-03 | 3.788E-03 | 4.142E-03 | 4.497E-03 | 4.848E-03 |  |  |
| MGLYOX        | 80.                | 5.999E-05 | 6.838E-05                                                                | 7.709E-05 | 8.610E-05 | 9.536E-05   | 1.048E-04 | 1.144E-04 | 1.240E-04 | 1.335E-04 | 1.428E-04 |  |  |
| HCHO-1        | 80.                | 3.073E-06 | 3.676E-06                                                                | 4.286E-06 | 4.917E-06 | 5.587E-06   | 6.309E-06 | 7.094E-06 | 7.953E-06 | 8.893E-06 | 9.935E-06 |  |  |
| HCHO-2        | 80.                | 3.412E-06 | 4.046E-06                                                                | 4.693E-06 | 5.364E-06 | 6.074E-06   | 6.832E-06 | 7.647E-06 | 8.527E-06 | 9.473E-06 | 1.050E-05 |  |  |
| GLYOX         | 80.                | 4.178E-05 | 4.792E-05                                                                | 5.432E-05 | 6.098E-05 | 6.787E-05   | 7.494E-05 | 8.214E-05 | 8.941E-05 | 9.667E-05 | 1.038E-04 |  |  |
| CH3CHO        | 80.                | 2.065E-07 | 2.500E-07                                                                | 2.938E-07 | 3.386E-07 | 3.859E-07   | 4.364E-07 | 4.911E-07 | 5.510E-07 | 6.170E-07 | 6.920E-07 |  |  |
| CH3COY        | 80.                | 9.005E-05 | 1.027E-04                                                                | 1.158E-04 | 1.293E-04 | 1.433E-04   | 1.576E-04 | 1.719E-04 | 1.863E-04 | 2.005E-04 | 2.144E-04 |  |  |
| O3            | 75.                | 2.060E-06 | 2.538E-06                                                                | 3.022E-06 | 3.515E-06 | 4.028E-06   | 4.564E-06 | 5.131E-06 | 5.737E-06 | 6.393E-06 | 7.139E-06 |  |  |
| N2O5          | 75.                | 6.845E-06 | 7.399E-06                                                                | 7.799E-06 | 8.064E-06 | 8.215E-06   | 8.265E-06 | 8.226E-06 | 8.109E-06 | 7.924E-06 | 7.691E-06 |  |  |
| HONO          | 75.                | 5.357E-04 | 6.065E-04                                                                | 6.765E-04 | 7.455E-04 | 8.133E-04   | 8.796E-04 | 9.439E-04 | 1.006E-03 | 1.065E-03 | 1.122E-03 |  |  |
| CH3O2H        | 75.                | 1.246E-06 | 1.454E-06                                                                | 1.662E-06 | 1.870E-06 | 2.079E-06   | 2.289E-06 | 2.501E-06 | 2.713E-06 | 2.927E-06 | 3.144E-06 |  |  |
| PPA           | 75.                | 1.246E-06 | 1.454E-06                                                                | 1.662E-06 | 1.870E-06 | 2.079E-06   | 2.289E-06 | 2.501E-06 | 2.713E-06 | 2.927E-06 | 3.144E-06 |  |  |
| oROOH         | 75.                | 1.246E-06 | 1.454E-06                                                                | 1.662E-06 | 1.870E-06 | 2.079E-06   | 2.289E-06 | 2.501E-06 | 2.713E-06 | 2.927E-06 | 3.144E-06 |  |  |
| obioH         | 75.                | 1.246E-06 | 1.454E-06                                                                | 1.662E-06 | 1.870E-06 | 2.079E-06   | 2.289E-06 | 2.501E-06 | 2.713E-06 | 2.927E-06 | 3.144E-06 |  |  |
| PANH          | 75.                | 1.246E-06 | 1.454E-06                                                                | 1.662E-06 | 1.870E-06 | 2.079E-06   | 2.289E-06 | 2.501E-06 | 2.713E-06 | 2.927E-06 | 3.144E-06 |  |  |
| H2O2          | 75.                | 1.629E-06 | 1.916E-06                                                                | 2.203E-06 | 2.490E-06 | 2.780E-06   | 3.073E-06 | 3.370E-06 | 3.670E-06 | 3.974E-06 | 4.286E-06 |  |  |
| HNO3          | 75.                | 9.658E-08 | 1.165E-07                                                                | 1.365E-07 | 1.567E-07 | 1.773E-07   | 1.985E-07 | 2.205E-07 | 2.432E-07 | 2.668E-07 | 2.921E-07 |  |  |
| CH3COE        | 75.                | 3.146E-07 | 3.810E-07                                                                | 4.478E-07 | 5.153E-07 | 5.844E-07   | 6.556E-07 | 7.292E-07 | 8.055E-07 | 8.850E-07 | 9.700E-07 |  |  |
| PAN           | 75.                | 1.417E-07 | 1.686E-07                                                                | 1.956E-07 | 2.227E-07 | 2.502E-07   | 2.783E-07 | 3.069E-07 | 3.363E-07 | 3.664E-07 | 3.979E-07 |  |  |
| NO3-2         | 75.                | 1.078E-01 | 1.109E-01                                                                | 1.138E-01 | 1.164E-01 | 1.188E-01   | 1.210E-01 | 1.231E-01 | 1.250E-01 | 1.267E-01 | 1.284E-01 |  |  |
| NO3-1         | 75.                | 3.922E-03 | 4.027E-03                                                                | 4.123E-03 | 4.211E-03 | 4.291E-03   | 4.365E-03 | 4.434E-03 | 4.496E-03 | 4.555E-03 | 4.610E-03 |  |  |
| MEMALD        | 75.                | 4.021E-04 | 4.550E-04                                                                | 5.074E-04 | 5.591E-04 | 6.098E-04   | 6.593E-04 | 7.073E-04 | 7.537E-04 | 7.981E-04 | 8.403E-04 |  |  |
| NO2           | 75.                | 3.093E-03 | 3.500E-03                                                                | 3.903E-03 | 4.300E-03 | 4.691E-03   | 5.071E-03 | 5.441E-03 | 5.798E-03 | 6.139E-03 | 6.464E-03 |  |  |
| MGLYOX        | 75.                | 9.519E-05 | 1.063E-04                                                                | 1.172E-04 | 1.279E-04 | 1.384E-04   | 1.486E-04 | 1.584E-04 | 1.679E-04 | 1.769E-04 | 1.855E-04 |  |  |
| à suivre...   |                    |           |                                                                          |           |           | à suivre... |           |           |           |           |           |  |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 75. | 5.931E-06          | 7.153E-06 | 8.378E-06                                                                | 9.615E-06 | 1.088E-05 | 1.217E-05 | 1.349E-05 | 1.485E-05 | 1.625E-05 | 1.771E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 75. | 6.363E-06          | 7.566E-06 | 8.768E-06                                                                | 9.977E-06 | 1.120E-05 | 1.245E-05 | 1.371E-05 | 1.500E-05 | 1.631E-05 | 1.766E-05 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 75. | 6.786E-05          | 7.631E-05 | 8.464E-05                                                                | 9.284E-05 | 1.009E-04 | 1.087E-04 | 1.163E-04 | 1.237E-04 | 1.307E-04 | 1.375E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 75. | 4.070E-07          | 4.979E-07 | 5.897E-07                                                                | 6.829E-07 | 7.791E-07 | 8.790E-07 | 9.836E-07 | 1.094E-06 | 1.211E-06 | 1.341E-06 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 75. | 1.428E-04          | 1.592E-04 | 1.754E-04                                                                | 1.913E-04 | 2.067E-04 | 2.217E-04 | 2.361E-04 | 2.498E-04 | 2.629E-04 | 2.753E-04 |  |  |  |  |
| O3            | 70. | 3.554E-06          | 4.387E-06 | 5.219E-06                                                                | 6.051E-06 | 6.895E-06 | 7.756E-06 | 8.642E-06 | 9.565E-06 | 1.054E-05 | 1.163E-05 |  |  |  |  |
| N2O5          | 70. | 1.037E-05          | 1.116E-05 | 1.169E-05                                                                | 1.200E-05 | 1.212E-05 | 1.207E-05 | 1.188E-05 | 1.157E-05 | 1.117E-05 | 1.071E-05 |  |  |  |  |
| HONO          | 70. | 7.246E-04          | 8.061E-04 | 8.837E-04                                                                | 9.574E-04 | 1.027E-03 | 1.093E-03 | 1.155E-03 | 1.213E-03 | 1.267E-03 | 1.317E-03 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 70. | 1.828E-06          | 2.114E-06 | 2.391E-06                                                                | 2.658E-06 | 2.917E-06 | 3.168E-06 | 3.412E-06 | 3.649E-06 | 3.880E-06 | 4.109E-06 |  |  |  |  |
| PPA           | 70. | 1.828E-06          | 2.114E-06 | 2.391E-06                                                                | 2.658E-06 | 2.917E-06 | 3.168E-06 | 3.412E-06 | 3.649E-06 | 3.880E-06 | 4.109E-06 |  |  |  |  |
| oROOH         | 70. | 1.828E-06          | 2.114E-06 | 2.391E-06                                                                | 2.658E-06 | 2.917E-06 | 3.168E-06 | 3.412E-06 | 3.649E-06 | 3.880E-06 | 4.109E-06 |  |  |  |  |
| obioH         | 70. | 1.828E-06          | 2.114E-06 | 2.391E-06                                                                | 2.658E-06 | 2.917E-06 | 3.168E-06 | 3.412E-06 | 3.649E-06 | 3.880E-06 | 4.109E-06 |  |  |  |  |
| PANH          | 70. | 1.828E-06          | 2.114E-06 | 2.391E-06                                                                | 2.658E-06 | 2.917E-06 | 3.168E-06 | 3.412E-06 | 3.649E-06 | 3.880E-06 | 4.109E-06 |  |  |  |  |
| H2O2          | 70. | 2.437E-06          | 2.843E-06 | 3.236E-06                                                                | 3.617E-06 | 3.987E-06 | 4.347E-06 | 4.699E-06 | 5.042E-06 | 5.379E-06 | 5.715E-06 |  |  |  |  |
| HNO3          | 70. | 1.547E-07          | 1.858E-07 | 2.161E-07                                                                | 2.459E-07 | 2.753E-07 | 3.045E-07 | 3.335E-07 | 3.626E-07 | 3.919E-07 | 4.225E-07 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 70. | 5.089E-07          | 6.133E-07 | 7.156E-07                                                                | 8.157E-07 | 9.146E-07 | 1.013E-06 | 1.110E-06 | 1.208E-06 | 1.306E-06 | 1.409E-06 |  |  |  |  |
| PAN           | 70. | 2.187E-07          | 2.586E-07 | 2.974E-07                                                                | 3.352E-07 | 3.722E-07 | 4.086E-07 | 4.444E-07 | 4.798E-07 | 5.149E-07 | 5.508E-07 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 70. | 1.182E-01          | 1.208E-01 | 1.232E-01                                                                | 1.254E-01 | 1.273E-01 | 1.291E-01 | 1.308E-01 | 1.323E-01 | 1.337E-01 | 1.350E-01 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 70. | 4.283E-03          | 4.370E-03 | 4.448E-03                                                                | 4.519E-03 | 4.584E-03 | 4.644E-03 | 4.698E-03 | 4.747E-03 | 4.793E-03 | 4.836E-03 |  |  |  |  |
| MEMALD        | 70. | 5.433E-04          | 6.042E-04 | 6.621E-04                                                                | 7.171E-04 | 7.692E-04 | 8.183E-04 | 8.644E-04 | 9.076E-04 | 9.479E-04 | 9.852E-04 |  |  |  |  |
| NO2           | 70. | 4.180E-03          | 4.648E-03 | 5.093E-03                                                                | 5.516E-03 | 5.917E-03 | 6.294E-03 | 6.649E-03 | 6.982E-03 | 7.291E-03 | 7.579E-03 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 70. | 1.250E-04          | 1.375E-04 | 1.493E-04                                                                | 1.605E-04 | 1.712E-04 | 1.812E-04 | 1.906E-04 | 1.994E-04 | 2.076E-04 | 2.153E-04 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 70. | 9.428E-06          | 1.129E-05 | 1.309E-05                                                                | 1.485E-05 | 1.656E-05 | 1.824E-05 | 1.989E-05 | 2.152E-05 | 2.312E-05 | 2.473E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 70. | 9.756E-06          | 1.151E-05 | 1.320E-05                                                                | 1.484E-05 | 1.643E-05 | 1.799E-05 | 1.950E-05 | 2.097E-05 | 2.242E-05 | 2.384E-05 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 70. | 9.051E-05          | 1.002E-04 | 1.094E-04                                                                | 1.182E-04 | 1.265E-04 | 1.343E-04 | 1.417E-04 | 1.486E-04 | 1.551E-04 | 1.611E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 70. | 6.828E-07          | 8.343E-07 | 9.843E-07                                                                | 1.133E-06 | 1.282E-06 | 1.432E-06 | 1.584E-06 | 1.740E-06 | 1.902E-06 | 2.077E-06 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 70. | 1.867E-04          | 2.048E-04 | 2.220E-04                                                                | 2.382E-04 | 2.535E-04 | 2.678E-04 | 2.813E-04 | 2.938E-04 | 3.054E-04 | 3.160E-04 |  |  |  |  |
| O3            | 60. | 7.698E-06          | 9.393E-06 | 1.102E-05                                                                | 1.256E-05 | 1.406E-05 | 1.551E-05 | 1.694E-05 | 1.837E-05 | 1.981E-05 | 2.140E-05 |  |  |  |  |
| N2O5          | 60. | 1.740E-05          | 1.849E-05 | 1.911E-05                                                                | 1.933E-05 | 1.922E-05 | 1.885E-05 | 1.826E-05 | 1.751E-05 | 1.664E-05 | 1.571E-05 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
| HONO          | 60. | 1.013E-03          | 1.103E-03 | 1.184E-03                                                                | 1.257E-03 | 1.324E-03 | 1.384E-03 | 1.438E-03 | 1.487E-03 | 1.530E-03 | 1.570E-03 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 60. | 2.925E-06          | 3.328E-06 | 3.698E-06                                                                | 4.038E-06 | 4.351E-06 | 4.639E-06 | 4.906E-06 | 5.153E-06 | 5.384E-06 | 5.604E-06 |  |  |  |  |
| PPA           | 60. | 2.925E-06          | 3.328E-06 | 3.698E-06                                                                | 4.038E-06 | 4.351E-06 | 4.639E-06 | 4.906E-06 | 5.153E-06 | 5.384E-06 | 5.604E-06 |  |  |  |  |
| oROOH         | 60. | 2.925E-06          | 3.328E-06 | 3.698E-06                                                                | 4.038E-06 | 4.351E-06 | 4.639E-06 | 4.906E-06 | 5.153E-06 | 5.384E-06 | 5.604E-06 |  |  |  |  |
| obioH         | 60. | 2.925E-06          | 3.328E-06 | 3.698E-06                                                                | 4.038E-06 | 4.351E-06 | 4.639E-06 | 4.906E-06 | 5.153E-06 | 5.384E-06 | 5.604E-06 |  |  |  |  |
| PANH          | 60. | 2.925E-06          | 3.328E-06 | 3.698E-06                                                                | 4.038E-06 | 4.351E-06 | 4.639E-06 | 4.906E-06 | 5.153E-06 | 5.384E-06 | 5.604E-06 |  |  |  |  |
| H2O2          | 60. | 4.010E-06          | 4.601E-06 | 5.145E-06                                                                | 5.644E-06 | 6.105E-06 | 6.530E-06 | 6.924E-06 | 7.291E-06 | 7.635E-06 | 7.966E-06 |  |  |  |  |
| HNO3          | 60. | 2.854E-07          | 3.372E-07 | 3.856E-07                                                                | 4.305E-07 | 4.727E-07 | 5.124E-07 | 5.500E-07 | 5.860E-07 | 6.208E-07 | 6.560E-07 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 60. | 9.467E-07          | 1.121E-06 | 1.284E-06                                                                | 1.434E-06 | 1.576E-06 | 1.709E-06 | 1.834E-06 | 1.954E-06 | 2.069E-06 | 2.185E-06 |  |  |  |  |
| PAN           | 60. | 3.791E-07          | 4.411E-07 | 4.985E-07                                                                | 5.515E-07 | 6.008E-07 | 6.468E-07 | 6.898E-07 | 7.304E-07 | 7.690E-07 | 8.071E-07 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 60. | 1.314E-01          | 1.334E-01 | 1.352E-01                                                                | 1.367E-01 | 1.382E-01 | 1.395E-01 | 1.407E-01 | 1.417E-01 | 1.427E-01 | 1.436E-01 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 60. | 4.738E-03          | 4.803E-03 | 4.860E-03                                                                | 4.912E-03 | 4.959E-03 | 5.001E-03 | 5.039E-03 | 5.075E-03 | 5.107E-03 | 5.137E-03 |  |  |  |  |
| MEMALD        | 60. | 7.587E-04          | 8.253E-04 | 8.857E-04                                                                | 9.404E-04 | 9.899E-04 | 1.035E-03 | 1.075E-03 | 1.111E-03 | 1.144E-03 | 1.173E-03 |  |  |  |  |
| NO2           | 60. | 5.836E-03          | 6.348E-03 | 6.813E-03                                                                | 7.234E-03 | 7.614E-03 | 7.958E-03 | 8.268E-03 | 8.547E-03 | 8.797E-03 | 9.023E-03 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 60. | 1.699E-04          | 1.834E-04 | 1.957E-04                                                                | 2.068E-04 | 2.170E-04 | 2.261E-04 | 2.344E-04 | 2.419E-04 | 2.486E-04 | 2.548E-04 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 60. | 1.669E-05          | 1.954E-05 | 2.217E-05                                                                | 2.459E-05 | 2.681E-05 | 2.887E-05 | 3.077E-05 | 3.254E-05 | 3.419E-05 | 3.578E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 60. | 1.643E-05          | 1.899E-05 | 2.133E-05                                                                | 2.348E-05 | 2.545E-05 | 2.725E-05 | 2.891E-05 | 3.045E-05 | 3.187E-05 | 3.321E-05 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 60. | 1.252E-04          | 1.360E-04 | 1.457E-04                                                                | 1.546E-04 | 1.626E-04 | 1.698E-04 | 1.764E-04 | 1.823E-04 | 1.877E-04 | 1.925E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 60. | 1.383E-06          | 1.666E-06 | 1.934E-06                                                                | 2.187E-06 | 2.428E-06 | 2.659E-06 | 2.881E-06 | 3.099E-06 | 3.315E-06 | 3.542E-06 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 60. | 2.511E-04          | 2.699E-04 | 2.870E-04                                                                | 3.025E-04 | 3.165E-04 | 3.291E-04 | 3.405E-04 | 3.507E-04 | 3.598E-04 | 3.680E-04 |  |  |  |  |
| O3            | 45. | 1.505E-05          | 1.799E-05 | 2.070E-05                                                                | 2.316E-05 | 2.545E-05 | 2.760E-05 | 2.965E-05 | 3.166E-05 | 3.369E-05 | 3.597E-05 |  |  |  |  |
| N2O5          | 45. | 2.623E-05          | 2.747E-05 | 2.799E-05                                                                | 2.792E-05 | 2.738E-05 | 2.650E-05 | 2.535E-05 | 2.402E-05 | 2.257E-05 | 2.106E-05 |  |  |  |  |
| HONO          | 45. | 1.293E-03          | 1.383E-03 | 1.462E-03                                                                | 1.531E-03 | 1.590E-03 | 1.642E-03 | 1.686E-03 | 1.725E-03 | 1.758E-03 | 1.787E-03 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 45. | 4.240E-06          | 4.745E-06 | 5.188E-06                                                                | 5.575E-06 | 5.915E-06 | 6.213E-06 | 6.476E-06 | 6.709E-06 | 6.917E-06 | 7.111E-06 |  |  |  |  |
| PPA           | 45. | 4.240E-06          | 4.745E-06 | 5.188E-06                                                                | 5.575E-06 | 5.915E-06 | 6.213E-06 | 6.476E-06 | 6.709E-06 | 6.917E-06 | 7.111E-06 |  |  |  |  |
| oROOH         | 45. | 4.240E-06          | 4.745E-06 | 5.188E-06                                                                | 5.575E-06 | 5.915E-06 | 6.213E-06 | 6.476E-06 | 6.709E-06 | 6.917E-06 | 7.111E-06 |  |  |  |  |
| obioH         | 45. | 4.240E-06          | 4.745E-06 | 5.188E-06                                                                | 5.575E-06 | 5.915E-06 | 6.213E-06 | 6.476E-06 | 6.709E-06 | 6.917E-06 | 7.111E-06 |  |  |  |  |
| PANH          | 45. | 4.240E-06          | 4.745E-06 | 5.188E-06                                                                | 5.575E-06 | 5.915E-06 | 6.213E-06 | 6.476E-06 | 6.709E-06 | 6.917E-06 | 7.111E-06 |  |  |  |  |
| H2O2          | 45. | 5.947E-06          | 6.703E-06 | 7.366E-06                                                                | 7.947E-06 | 8.457E-06 | 8.905E-06 | 9.301E-06 | 9.652E-06 | 9.967E-06 | 1.026E-05 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |



| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 30. | 2.401E-04          | 2.538E-04 | 2.655E-04                                                                | 2.755E-04 | 2.840E-04 | 2.912E-04 | 2.974E-04 | 3.026E-04 | 3.071E-04 | 3.111E-04 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 30. | 3.216E-05          | 3.631E-05 | 3.985E-05                                                                | 4.284E-05 | 4.539E-05 | 4.754E-05 | 4.937E-05 | 5.093E-05 | 5.227E-05 | 5.347E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 30. | 2.978E-05          | 3.327E-05 | 3.625E-05                                                                | 3.875E-05 | 4.087E-05 | 4.265E-05 | 4.416E-05 | 4.542E-05 | 4.650E-05 | 4.743E-05 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 30. | 1.800E-04          | 1.910E-04 | 2.004E-04                                                                | 2.084E-04 | 2.152E-04 | 2.210E-04 | 2.258E-04 | 2.300E-04 | 2.335E-04 | 2.365E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 30. | 3.435E-06          | 3.993E-06 | 4.484E-06                                                                | 4.912E-06 | 5.290E-06 | 5.625E-06 | 5.926E-06 | 6.201E-06 | 6.460E-06 | 6.726E-06 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 30. | 3.472E-04          | 3.649E-04 | 3.801E-04                                                                | 3.930E-04 | 4.040E-04 | 4.133E-04 | 4.213E-04 | 4.280E-04 | 4.337E-04 | 4.386E-04 |  |  |  |  |
| O3            | 15. | 2.650E-05          | 3.117E-05 | 3.542E-05                                                                | 3.922E-05 | 4.271E-05 | 4.596E-05 | 4.905E-05 | 5.209E-05 | 5.523E-05 | 5.892E-05 |  |  |  |  |
| N2O5          | 15. | 3.601E-05          | 3.721E-05 | 3.745E-05                                                                | 3.694E-05 | 3.588E-05 | 3.440E-05 | 3.263E-05 | 3.068E-05 | 2.862E-05 | 2.656E-05 |  |  |  |  |
| HONO          | 15. | 1.547E-03          | 1.635E-03 | 1.709E-03                                                                | 1.771E-03 | 1.823E-03 | 1.866E-03 | 1.902E-03 | 1.931E-03 | 1.956E-03 | 1.976E-03 |  |  |  |  |
| CH3O2H        | 15. | 5.650E-06          | 6.230E-06 | 6.721E-06                                                                | 7.134E-06 | 7.480E-06 | 7.772E-06 | 8.017E-06 | 8.226E-06 | 8.405E-06 | 8.567E-06 |  |  |  |  |
| PPA           | 15. | 5.650E-06          | 6.230E-06 | 6.721E-06                                                                | 7.134E-06 | 7.480E-06 | 7.772E-06 | 8.017E-06 | 8.226E-06 | 8.405E-06 | 8.567E-06 |  |  |  |  |
| oROOH         | 15. | 5.650E-06          | 6.230E-06 | 6.721E-06                                                                | 7.134E-06 | 7.480E-06 | 7.772E-06 | 8.017E-06 | 8.226E-06 | 8.405E-06 | 8.567E-06 |  |  |  |  |
| obioH         | 15. | 5.650E-06          | 6.230E-06 | 6.721E-06                                                                | 7.134E-06 | 7.480E-06 | 7.772E-06 | 8.017E-06 | 8.226E-06 | 8.405E-06 | 8.567E-06 |  |  |  |  |
| PANH          | 15. | 5.650E-06          | 6.230E-06 | 6.721E-06                                                                | 7.134E-06 | 7.480E-06 | 7.772E-06 | 8.017E-06 | 8.226E-06 | 8.405E-06 | 8.567E-06 |  |  |  |  |
| H2O2          | 15. | 8.057E-06          | 8.938E-06 | 9.685E-06                                                                | 1.031E-05 | 1.084E-05 | 1.128E-05 | 1.166E-05 | 1.197E-05 | 1.225E-05 | 1.250E-05 |  |  |  |  |
| HNO3          | 15. | 7.048E-07          | 8.022E-07 | 8.864E-07                                                                | 9.584E-07 | 1.021E-06 | 1.075E-06 | 1.123E-06 | 1.166E-06 | 1.206E-06 | 1.247E-06 |  |  |  |  |
| CH3COE        | 15. | 2.322E-06          | 2.640E-06 | 2.913E-06                                                                | 3.144E-06 | 3.343E-06 | 3.513E-06 | 3.660E-06 | 3.789E-06 | 3.906E-06 | 4.020E-06 |  |  |  |  |
| PAN           | 15. | 8.391E-07          | 9.433E-07 | 1.033E-06                                                                | 1.108E-06 | 1.173E-06 | 1.229E-06 | 1.277E-06 | 1.320E-06 | 1.358E-06 | 1.396E-06 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 15. | 1.544E-01          | 1.555E-01 | 1.565E-01                                                                | 1.573E-01 | 1.581E-01 | 1.587E-01 | 1.593E-01 | 1.599E-01 | 1.604E-01 | 1.608E-01 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 15. | 5.536E-03          | 5.571E-03 | 5.601E-03                                                                | 5.629E-03 | 5.653E-03 | 5.674E-03 | 5.693E-03 | 5.710E-03 | 5.726E-03 | 5.740E-03 |  |  |  |  |
| MEMALD        | 15. | 1.157E-03          | 1.222E-03 | 1.277E-03                                                                | 1.323E-03 | 1.362E-03 | 1.394E-03 | 1.420E-03 | 1.443E-03 | 1.461E-03 | 1.476E-03 |  |  |  |  |
| NO2           | 15. | 8.900E-03          | 9.402E-03 | 9.825E-03                                                                | 1.018E-02 | 1.047E-02 | 1.072E-02 | 1.093E-02 | 1.110E-02 | 1.124E-02 | 1.135E-02 |  |  |  |  |
| MGLYOX        | 15. | 2.546E-04          | 2.682E-04 | 2.797E-04                                                                | 2.894E-04 | 2.975E-04 | 3.043E-04 | 3.101E-04 | 3.149E-04 | 3.190E-04 | 3.225E-04 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 15. | 3.582E-05          | 4.017E-05 | 4.383E-05                                                                | 4.688E-05 | 4.943E-05 | 5.156E-05 | 5.333E-05 | 5.481E-05 | 5.606E-05 | 5.716E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 15. | 3.281E-05          | 3.644E-05 | 3.948E-05                                                                | 4.201E-05 | 4.411E-05 | 4.584E-05 | 4.728E-05 | 4.846E-05 | 4.945E-05 | 5.028E-05 |  |  |  |  |
| GLYOX         | 15. | 1.912E-04          | 2.022E-04 | 2.114E-04                                                                | 2.192E-04 | 2.257E-04 | 2.311E-04 | 2.356E-04 | 2.394E-04 | 2.425E-04 | 2.452E-04 |  |  |  |  |
| CH3CHO        | 15. | 4.027E-06          | 4.647E-06 | 5.186E-06                                                                | 5.650E-06 | 6.055E-06 | 6.409E-06 | 6.723E-06 | 7.007E-06 | 7.273E-06 | 7.547E-06 |  |  |  |  |
| CH3COY        | 15. | 3.664E-04          | 3.837E-04 | 3.984E-04                                                                | 4.107E-04 | 4.211E-04 | 4.298E-04 | 4.371E-04 | 4.432E-04 | 4.483E-04 | 4.526E-04 |  |  |  |  |
| O3            | 0.  | 2.823E-05          | 3.315E-05 | 3.763E-05                                                                | 4.165E-05 | 4.533E-05 | 4.875E-05 | 5.200E-05 | 5.521E-05 | 5.852E-05 | 6.243E-05 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |



| Espèce modèle |                    | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|---------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| suite         | angle zénithal (°) | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| N2O5          | 0.                 | 3.720E-05                                                                | 3.838E-05 | 3.859E-05 | 3.803E-05 | 3.689E-05 | 3.534E-05 | 3.350E-05 | 3.148E-05 | 2.935E-05 | 2.722E-05 |
| HONO          | 0.                 | 1.576E-03                                                                | 1.663E-03 | 1.736E-03 | 1.798E-03 | 1.848E-03 | 1.891E-03 | 1.925E-03 | 1.954E-03 | 1.978E-03 | 1.997E-03 |
| CH3O2H        | 0.                 | 5.819E-06                                                                | 6.407E-06 | 6.903E-06 | 7.317E-06 | 7.664E-06 | 7.954E-06 | 8.197E-06 | 8.403E-06 | 8.578E-06 | 8.737E-06 |
| PPA           | 0.                 | 5.819E-06                                                                | 6.407E-06 | 6.903E-06 | 7.317E-06 | 7.664E-06 | 7.954E-06 | 8.197E-06 | 8.403E-06 | 8.578E-06 | 8.737E-06 |
| oROOH         | 0.                 | 5.819E-06                                                                | 6.407E-06 | 6.903E-06 | 7.317E-06 | 7.664E-06 | 7.954E-06 | 8.197E-06 | 8.403E-06 | 8.578E-06 | 8.737E-06 |
| obioH         | 0.                 | 5.819E-06                                                                | 6.407E-06 | 6.903E-06 | 7.317E-06 | 7.664E-06 | 7.954E-06 | 8.197E-06 | 8.403E-06 | 8.578E-06 | 8.737E-06 |
| PANH          | 0.                 | 5.819E-06                                                                | 6.407E-06 | 6.903E-06 | 7.317E-06 | 7.664E-06 | 7.954E-06 | 8.197E-06 | 8.403E-06 | 8.578E-06 | 8.737E-06 |
| H2O2          | 0.                 | 8.312E-06                                                                | 9.207E-06 | 9.961E-06 | 1.059E-05 | 1.112E-05 | 1.156E-05 | 1.193E-05 | 1.225E-05 | 1.252E-05 | 1.276E-05 |
| HNO3          | 0.                 | 7.352E-07                                                                | 8.354E-07 | 9.217E-07 | 9.954E-07 | 1.059E-06 | 1.114E-06 | 1.163E-06 | 1.206E-06 | 1.247E-06 | 1.288E-06 |
| CH3COE        | 0.                 | 2.419E-06                                                                | 2.745E-06 | 3.023E-06 | 3.258E-06 | 3.459E-06 | 3.630E-06 | 3.778E-06 | 3.908E-06 | 4.024E-06 | 4.138E-06 |
| PAN           | 0.                 | 8.706E-07                                                                | 9.771E-07 | 1.068E-06 | 1.145E-06 | 1.211E-06 | 1.267E-06 | 1.315E-06 | 1.358E-06 | 1.397E-06 | 1.435E-06 |
| NO3-2         | 0.                 | 1.557E-01                                                                | 1.568E-01 | 1.577E-01 | 1.585E-01 | 1.593E-01 | 1.599E-01 | 1.605E-01 | 1.610E-01 | 1.614E-01 | 1.619E-01 |
| NO3-1         | 0.                 | 5.583E-03                                                                | 5.616E-03 | 5.645E-03 | 5.671E-03 | 5.694E-03 | 5.715E-03 | 5.733E-03 | 5.750E-03 | 5.765E-03 | 5.778E-03 |
| MEMALD        | 0.                 | 1.178E-03                                                                | 1.243E-03 | 1.298E-03 | 1.343E-03 | 1.381E-03 | 1.412E-03 | 1.438E-03 | 1.460E-03 | 1.477E-03 | 1.492E-03 |
| NO2           | 0.                 | 9.064E-03                                                                | 9.563E-03 | 9.982E-03 | 1.033E-02 | 1.062E-02 | 1.086E-02 | 1.106E-02 | 1.123E-02 | 1.136E-02 | 1.148E-02 |
| MGLYOX        | 0.                 | 2.593E-04                                                                | 2.728E-04 | 2.842E-04 | 2.938E-04 | 3.018E-04 | 3.085E-04 | 3.141E-04 | 3.188E-04 | 3.228E-04 | 3.262E-04 |
| HCHO-1        | 0.                 | 3.701E-05                                                                | 4.142E-05 | 4.511E-05 | 4.818E-05 | 5.073E-05 | 5.285E-05 | 5.459E-05 | 5.605E-05 | 5.727E-05 | 5.834E-05 |
| HCHO-2        | 0.                 | 3.380E-05                                                                | 3.746E-05 | 4.052E-05 | 4.305E-05 | 4.514E-05 | 4.686E-05 | 4.827E-05 | 4.943E-05 | 5.038E-05 | 5.118E-05 |
| GLYOX         | 0.                 | 1.948E-04                                                                | 2.058E-04 | 2.149E-04 | 2.226E-04 | 2.290E-04 | 2.343E-04 | 2.387E-04 | 2.424E-04 | 2.454E-04 | 2.480E-04 |
| CH3CHO        | 0.                 | 4.230E-06                                                                | 4.870E-06 | 5.425E-06 | 5.901E-06 | 6.314E-06 | 6.674E-06 | 6.992E-06 | 7.280E-06 | 7.548E-06 | 7.824E-06 |
| CH3COY        | 0.                 | 3.725E-04                                                                | 3.897E-04 | 4.042E-04 | 4.164E-04 | 4.266E-04 | 4.351E-04 | 4.421E-04 | 4.480E-04 | 4.530E-04 | 4.571E-04 |

| Espèce modèle |                    | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |
|---------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>suite</i>  | angle zénithal (°) | <i>suite</i>                                                             |           |           |           |           |           |           |           |
| AFG2          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| AFG1          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| BALD          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| XOOH          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| COOH          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H2O2          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO3          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO4          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| RNO3          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| MEK           | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| PAN2          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| PBZN          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| MAPAN         | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| PAN           | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NO3-2         | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NO3-1         | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NO2           | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| MVK           | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| MGLY          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| IPRD          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| MACR          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCHO-1        | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCHO-2        | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| GLY-07R       | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| GLY-07M       | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CCHO          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| RCHO          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| BACL          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| ACET          | 90.                | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| à suivre...   |                    | à suivre...                                                              |           |           |           |           |           |           |           |

| Éspèce modèle |                    |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|---------------|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| suite         | angle zénithal (°) | suite     | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| PRD2          | 90.                | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NPHE          | 90.                | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NPHE-2        | 90.                | 0.000E+00 | 0.000E+00                                                                | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O3-1          | 88.                | 1.514E-07 | 1.813E-07                                                                | 2.097E-07 | 2.365E-07 | 2.621E-07 | 2.868E-07 | 3.110E-07 | 3.350E-07 | 3.592E-07 | 3.849E-07 |           |           |
| HONO          | 88.                | 4.253E-05 | 4.664E-05                                                                | 5.086E-05 | 5.552E-05 | 6.105E-05 | 6.792E-05 | 7.663E-05 | 8.756E-05 | 1.008E-04 | 1.158E-04 |           |           |
| AFG2          | 88.                | 1.183E-04 | 1.323E-04                                                                | 1.468E-04 | 1.624E-04 | 1.801E-04 | 2.008E-04 | 2.255E-04 | 2.550E-04 | 2.890E-04 | 3.266E-04 |           |           |
| AFG1          | 88.                | 1.183E-04 | 1.323E-04                                                                | 1.468E-04 | 1.624E-04 | 1.801E-04 | 2.008E-04 | 2.255E-04 | 2.550E-04 | 2.890E-04 | 3.266E-04 |           |           |
| BALD          | 88.                | 1.006E-06 | 1.116E-06                                                                | 1.226E-06 | 1.342E-06 | 1.473E-06 | 1.628E-06 | 1.817E-06 | 2.049E-06 | 2.323E-06 | 2.634E-06 |           |           |
| XOOH          | 88.                | 9.607E-08 | 1.085E-07                                                                | 1.206E-07 | 1.326E-07 | 1.452E-07 | 1.591E-07 | 1.749E-07 | 1.931E-07 | 2.140E-07 | 2.372E-07 |           |           |
| COOH          | 88.                | 9.607E-08 | 1.085E-07                                                                | 1.206E-07 | 1.326E-07 | 1.452E-07 | 1.591E-07 | 1.749E-07 | 1.931E-07 | 2.140E-07 | 2.372E-07 |           |           |
| H2O2          | 88.                | 1.247E-07 | 1.420E-07                                                                | 1.584E-07 | 1.746E-07 | 1.910E-07 | 2.084E-07 | 2.276E-07 | 2.492E-07 | 2.733E-07 | 2.997E-07 |           |           |
| HNO3          | 88.                | 7.216E-09 | 8.436E-09                                                                | 9.573E-09 | 1.064E-08 | 1.164E-08 | 1.261E-08 | 1.356E-08 | 1.451E-08 | 1.548E-08 | 1.647E-08 |           |           |
| HNO4          | 88.                | 9.028E-08 | 1.043E-07                                                                | 1.174E-07 | 1.298E-07 | 1.420E-07 | 1.542E-07 | 1.667E-07 | 1.799E-07 | 1.940E-07 | 2.090E-07 |           |           |
| RNO3          | 88.                | 3.307E-08 | 3.884E-08                                                                | 4.416E-08 | 4.907E-08 | 5.362E-08 | 5.785E-08 | 6.182E-08 | 6.558E-08 | 6.920E-08 | 7.281E-08 |           |           |
| MEK           | 88.                | 2.339E-08 | 2.748E-08                                                                | 3.126E-08 | 3.475E-08 | 3.800E-08 | 4.106E-08 | 4.394E-08 | 4.671E-08 | 4.941E-08 | 5.213E-08 |           |           |
| PAN2          | 88.                | 1.073E-08 | 1.236E-08                                                                | 1.390E-08 | 1.537E-08 | 1.681E-08 | 1.827E-08 | 1.980E-08 | 2.143E-08 | 2.318E-08 | 2.506E-08 |           |           |
| PBZN          | 88.                | 1.073E-08 | 1.236E-08                                                                | 1.390E-08 | 1.537E-08 | 1.681E-08 | 1.827E-08 | 1.980E-08 | 2.143E-08 | 2.318E-08 | 2.506E-08 |           |           |
| MAPAN         | 88.                | 1.073E-08 | 1.236E-08                                                                | 1.390E-08 | 1.537E-08 | 1.681E-08 | 1.827E-08 | 1.980E-08 | 2.143E-08 | 2.318E-08 | 2.506E-08 |           |           |
| PAN           | 88.                | 1.073E-08 | 1.236E-08                                                                | 1.390E-08 | 1.537E-08 | 1.681E-08 | 1.827E-08 | 1.980E-08 | 2.143E-08 | 2.318E-08 | 2.506E-08 |           |           |
| NO3-2         | 88.                | 3.163E-02 | 3.559E-02                                                                | 3.954E-02 | 4.342E-02 | 4.721E-02 | 5.085E-02 | 5.430E-02 | 5.750E-02 | 6.039E-02 | 6.302E-02 |           |           |
| NO3-1         | 88.                | 1.186E-03 | 1.334E-03                                                                | 1.480E-03 | 1.623E-03 | 1.762E-03 | 1.894E-03 | 2.017E-03 | 2.131E-03 | 2.233E-03 | 2.324E-03 |           |           |
| NO2           | 88.                | 2.457E-04 | 2.693E-04                                                                | 2.936E-04 | 3.205E-04 | 3.524E-04 | 3.922E-04 | 4.427E-04 | 5.060E-04 | 5.826E-04 | 6.699E-04 |           |           |
| MVK           | 88.                | 1.198E-08 | 1.384E-08                                                                | 1.558E-08 | 1.721E-08 | 1.878E-08 | 2.034E-08 | 2.191E-08 | 2.353E-08 | 2.523E-08 | 2.702E-08 |           |           |
| MGLY          | 88.                | 8.029E-06 | 9.009E-06                                                                | 1.012E-05 | 1.142E-05 | 1.296E-05 | 1.482E-05 | 1.703E-05 | 1.963E-05 | 2.257E-05 | 2.574E-05 |           |           |
| IPRD          | 88.                | 3.411E-08 | 3.923E-08                                                                | 4.403E-08 | 4.860E-08 | 5.308E-08 | 5.760E-08 | 6.230E-08 | 6.732E-08 | 7.269E-08 | 7.842E-08 |           |           |
| MACR          | 88.                | 3.411E-08 | 3.923E-08                                                                | 4.403E-08 | 4.860E-08 | 5.308E-08 | 5.760E-08 | 6.230E-08 | 6.732E-08 | 7.269E-08 | 7.842E-08 |           |           |
| HCHO-1        | 88.                | 4.422E-07 | 5.169E-07                                                                | 5.854E-07 | 6.482E-07 | 7.061E-07 | 7.595E-07 | 8.092E-07 | 8.559E-07 | 9.004E-07 | 9.441E-07 |           |           |
| HCHO-2        | 88.                | 4.815E-07 | 5.543E-07                                                                | 6.222E-07 | 6.865E-07 | 7.488E-07 | 8.109E-07 | 8.746E-07 | 9.416E-07 | 1.013E-06 | 1.088E-06 |           |           |
| GLY-07R       | 88.                | 5.580E-06 | 6.212E-06                                                                | 6.902E-06 | 7.693E-06 | 8.630E-06 | 9.762E-06 | 1.114E-05 | 1.278E-05 | 1.468E-05 | 1.677E-05 |           |           |
| à suivre...   |                    |           | à suivre...                                                              |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
| GLY-07M       | 88. | 1.642E-06          | 1.822E-06 | 2.002E-06                                                                | 2.193E-06 | 2.410E-06 | 2.667E-06 | 2.981E-06 | 3.365E-06 | 3.821E-06 | 4.335E-06 |  |  |  |  |
| CCHO          | 88. | 3.004E-08          | 3.569E-08 | 4.097E-08                                                                | 4.590E-08 | 5.053E-08 | 5.491E-08 | 5.908E-08 | 6.312E-08 | 6.708E-08 | 7.116E-08 |  |  |  |  |
| RCHO          | 88. | 1.569E-07          | 1.847E-07 | 2.104E-07                                                                | 2.342E-07 | 2.563E-07 | 2.769E-07 | 2.963E-07 | 3.148E-07 | 3.326E-07 | 3.506E-07 |  |  |  |  |
| BACL          | 88. | 1.202E-05          | 1.343E-05 | 1.504E-05                                                                | 1.692E-05 | 1.918E-05 | 2.192E-05 | 2.520E-05 | 2.909E-05 | 3.351E-05 | 3.831E-05 |  |  |  |  |
| ACET          | 88. | 6.696E-08          | 7.850E-08 | 8.917E-08                                                                | 9.905E-08 | 1.083E-07 | 1.169E-07 | 1.252E-07 | 1.332E-07 | 1.410E-07 | 1.489E-07 |  |  |  |  |
| PRD2          | 88. | 6.497E-10          | 7.631E-10 | 8.680E-10                                                                | 9.650E-10 | 1.055E-09 | 1.140E-09 | 1.220E-09 | 1.297E-09 | 1.372E-09 | 1.448E-09 |  |  |  |  |
| NPHE          | 88. | 5.382E-07          | 5.966E-07 | 6.604E-07                                                                | 7.337E-07 | 8.211E-07 | 9.279E-07 | 1.059E-06 | 1.217E-06 | 1.401E-06 | 1.605E-06 |  |  |  |  |
| NPHE-2        | 88. | 5.382E-06          | 5.966E-06 | 6.604E-06                                                                | 7.337E-06 | 8.211E-06 | 9.279E-06 | 1.059E-05 | 1.217E-05 | 1.401E-05 | 1.605E-05 |  |  |  |  |
| O3-1          | 86. | 3.131E-07          | 3.755E-07 | 4.350E-07                                                                | 4.917E-07 | 5.471E-07 | 6.021E-07 | 6.580E-07 | 7.167E-07 | 7.800E-07 | 8.523E-07 |  |  |  |  |
| HONO          | 86. | 9.086E-05          | 1.028E-04 | 1.165E-04                                                                | 1.325E-04 | 1.517E-04 | 1.747E-04 | 2.019E-04 | 2.336E-04 | 2.694E-04 | 3.090E-04 |  |  |  |  |
| AFG2          | 86. | 2.548E-04          | 2.914E-04 | 3.314E-04                                                                | 3.763E-04 | 4.276E-04 | 4.867E-04 | 5.545E-04 | 6.317E-04 | 7.181E-04 | 8.130E-04 |  |  |  |  |
| AFG1          | 86. | 2.548E-04          | 2.914E-04 | 3.314E-04                                                                | 3.763E-04 | 4.276E-04 | 4.867E-04 | 5.545E-04 | 6.317E-04 | 7.181E-04 | 8.130E-04 |  |  |  |  |
| BALD          | 86. | 2.139E-06          | 2.434E-06 | 2.757E-06                                                                | 3.124E-06 | 3.549E-06 | 4.046E-06 | 4.626E-06 | 5.295E-06 | 6.052E-06 | 6.891E-06 |  |  |  |  |
| XOOH          | 86. | 2.026E-07          | 2.328E-07 | 2.639E-07                                                                | 2.971E-07 | 3.336E-07 | 3.745E-07 | 4.208E-07 | 4.733E-07 | 5.324E-07 | 5.984E-07 |  |  |  |  |
| COOH          | 86. | 2.026E-07          | 2.328E-07 | 2.639E-07                                                                | 2.971E-07 | 3.336E-07 | 3.745E-07 | 4.208E-07 | 4.733E-07 | 5.324E-07 | 5.984E-07 |  |  |  |  |
| H2O2          | 86. | 2.621E-07          | 3.024E-07 | 3.430E-07                                                                | 3.850E-07 | 4.301E-07 | 4.795E-07 | 5.344E-07 | 5.962E-07 | 6.656E-07 | 7.436E-07 |  |  |  |  |
| HNO3          | 86. | 1.500E-08          | 1.760E-08 | 2.005E-08                                                                | 2.241E-08 | 2.472E-08 | 2.705E-08 | 2.947E-08 | 3.207E-08 | 3.494E-08 | 3.824E-08 |  |  |  |  |
| HNO4          | 86. | 1.886E-07          | 2.194E-07 | 2.493E-07                                                                | 2.789E-07 | 3.090E-07 | 3.406E-07 | 3.746E-07 | 4.119E-07 | 4.535E-07 | 5.008E-07 |  |  |  |  |
| RNO3          | 86. | 6.857E-08          | 8.056E-08 | 9.171E-08                                                                | 1.021E-07 | 1.120E-07 | 1.217E-07 | 1.315E-07 | 1.418E-07 | 1.532E-07 | 1.664E-07 |  |  |  |  |
| MEK           | 86. | 4.852E-08          | 5.704E-08 | 6.499E-08                                                                | 7.245E-08 | 7.961E-08 | 8.664E-08 | 9.379E-08 | 1.013E-07 | 1.097E-07 | 1.193E-07 |  |  |  |  |
| PAN2          | 86. | 2.243E-08          | 2.606E-08 | 2.961E-08                                                                | 3.316E-08 | 3.681E-08 | 4.066E-08 | 4.483E-08 | 4.944E-08 | 5.458E-08 | 6.041E-08 |  |  |  |  |
| PBZN          | 86. | 2.243E-08          | 2.606E-08 | 2.961E-08                                                                | 3.316E-08 | 3.681E-08 | 4.066E-08 | 4.483E-08 | 4.944E-08 | 5.458E-08 | 6.041E-08 |  |  |  |  |
| MAPAN         | 86. | 2.243E-08          | 2.606E-08 | 2.961E-08                                                                | 3.316E-08 | 3.681E-08 | 4.066E-08 | 4.483E-08 | 4.944E-08 | 5.458E-08 | 6.041E-08 |  |  |  |  |
| PAN           | 86. | 2.243E-08          | 2.606E-08 | 2.961E-08                                                                | 3.316E-08 | 3.681E-08 | 4.066E-08 | 4.483E-08 | 4.944E-08 | 5.458E-08 | 6.041E-08 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 86. | 5.259E-02          | 5.708E-02 | 6.144E-02                                                                | 6.564E-02 | 6.969E-02 | 7.357E-02 | 7.728E-02 | 8.081E-02 | 8.417E-02 | 8.743E-02 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 86. | 1.959E-03          | 2.122E-03 | 2.280E-03                                                                | 2.430E-03 | 2.574E-03 | 2.711E-03 | 2.840E-03 | 2.963E-03 | 3.078E-03 | 3.190E-03 |  |  |  |  |
| NO2           | 86. | 5.249E-04          | 5.939E-04 | 6.726E-04                                                                | 7.655E-04 | 8.768E-04 | 1.010E-03 | 1.168E-03 | 1.351E-03 | 1.559E-03 | 1.788E-03 |  |  |  |  |
| MVK           | 86. | 2.499E-08          | 2.905E-08 | 3.295E-08                                                                | 3.677E-08 | 4.060E-08 | 4.458E-08 | 4.881E-08 | 5.345E-08 | 5.862E-08 | 6.452E-08 |  |  |  |  |
| MGLY          | 86. | 1.792E-05          | 2.056E-05 | 2.355E-05                                                                | 2.699E-05 | 3.096E-05 | 3.552E-05 | 4.070E-05 | 4.650E-05 | 5.285E-05 | 5.967E-05 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |
| IPRD          | 86. | 7.133E-08          | 8.272E-08 | 9.381E-08                                                                | 1.049E-07 | 1.162E-07 | 1.282E-07 | 1.411E-07 | 1.555E-07 | 1.715E-07 | 1.897E-07 |  |  |
| MACR          | 86. | 7.133E-08          | 8.272E-08 | 9.381E-08                                                                | 1.049E-07 | 1.162E-07 | 1.282E-07 | 1.411E-07 | 1.555E-07 | 1.715E-07 | 1.897E-07 |  |  |
| HCHO-1        | 86. | 9.176E-07          | 1.073E-06 | 1.217E-06                                                                | 1.351E-06 | 1.478E-06 | 1.602E-06 | 1.727E-06 | 1.860E-06 | 2.007E-06 | 2.178E-06 |  |  |
| HCHO-2        | 86. | 1.006E-06          | 1.166E-06 | 1.322E-06                                                                | 1.475E-06 | 1.630E-06 | 1.793E-06 | 1.968E-06 | 2.161E-06 | 2.376E-06 | 2.622E-06 |  |  |
| GLY-07R       | 86. | 1.224E-05          | 1.397E-05 | 1.594E-05                                                                | 1.821E-05 | 2.086E-05 | 2.394E-05 | 2.749E-05 | 3.152E-05 | 3.601E-05 | 4.087E-05 |  |  |
| GLY-07M       | 86. | 3.494E-06          | 3.978E-06 | 4.508E-06                                                                | 5.111E-06 | 5.811E-06 | 6.630E-06 | 7.585E-06 | 8.687E-06 | 9.932E-06 | 1.131E-05 |  |  |
| CCHO          | 86. | 6.217E-08          | 7.389E-08 | 8.490E-08                                                                | 9.526E-08 | 1.052E-07 | 1.150E-07 | 1.248E-07 | 1.352E-07 | 1.463E-07 | 1.592E-07 |  |  |
| RCHO          | 86. | 3.253E-07          | 3.830E-07 | 4.368E-07                                                                | 4.871E-07 | 5.351E-07 | 5.821E-07 | 6.296E-07 | 6.796E-07 | 7.344E-07 | 7.979E-07 |  |  |
| BACL          | 86. | 2.676E-05          | 3.063E-05 | 3.506E-05                                                                | 4.019E-05 | 4.616E-05 | 5.305E-05 | 6.092E-05 | 6.978E-05 | 7.953E-05 | 9.000E-05 |  |  |
| ACET          | 86. | 1.390E-07          | 1.631E-07 | 1.857E-07                                                                | 2.070E-07 | 2.274E-07 | 2.476E-07 | 2.683E-07 | 2.902E-07 | 3.143E-07 | 3.421E-07 |  |  |
| PRD2          | 86. | 1.348E-09          | 1.584E-09 | 1.805E-09                                                                | 2.012E-09 | 2.211E-09 | 2.406E-09 | 2.605E-09 | 2.815E-09 | 3.045E-09 | 3.312E-09 |  |  |
| NPHE          | 86. | 1.177E-06          | 1.341E-06 | 1.528E-06                                                                | 1.746E-06 | 2.002E-06 | 2.303E-06 | 2.652E-06 | 3.050E-06 | 3.494E-06 | 3.977E-06 |  |  |
| NPHE-2        | 86. | 1.177E-05          | 1.341E-05 | 1.528E-05                                                                | 1.746E-05 | 2.002E-05 | 2.303E-05 | 2.652E-05 | 3.050E-05 | 3.494E-05 | 3.977E-05 |  |  |
| O3-1          | 83. | 6.210E-07          | 7.490E-07 | 8.746E-07                                                                | 9.996E-07 | 1.128E-06 | 1.263E-06 | 1.408E-06 | 1.568E-06 | 1.747E-06 | 1.955E-06 |  |  |
| HONO          | 83. | 1.934E-04          | 2.248E-04 | 2.595E-04                                                                | 2.980E-04 | 3.405E-04 | 3.869E-04 | 4.371E-04 | 4.906E-04 | 5.466E-04 | 6.043E-04 |  |  |
| AFG2          | 83. | 5.342E-04          | 6.209E-04 | 7.141E-04                                                                | 8.150E-04 | 9.246E-04 | 1.043E-03 | 1.172E-03 | 1.309E-03 | 1.454E-03 | 1.607E-03 |  |  |
| AFG1          | 83. | 5.342E-04          | 6.209E-04 | 7.141E-04                                                                | 8.150E-04 | 9.246E-04 | 1.043E-03 | 1.172E-03 | 1.309E-03 | 1.454E-03 | 1.607E-03 |  |  |
| BALD          | 83. | 4.503E-06          | 5.246E-06 | 6.050E-06                                                                | 6.929E-06 | 7.890E-06 | 8.940E-06 | 1.008E-05 | 1.130E-05 | 1.260E-05 | 1.397E-05 |  |  |
| XOOH          | 83. | 4.191E-07          | 4.905E-07 | 5.651E-07                                                                | 6.445E-07 | 7.302E-07 | 8.233E-07 | 9.250E-07 | 1.036E-06 | 1.156E-06 | 1.288E-06 |  |  |
| COOH          | 83. | 4.191E-07          | 4.905E-07 | 5.651E-07                                                                | 6.445E-07 | 7.302E-07 | 8.233E-07 | 9.250E-07 | 1.036E-06 | 1.156E-06 | 1.288E-06 |  |  |
| H2O2          | 83. | 5.382E-07          | 6.310E-07 | 7.266E-07                                                                | 8.272E-07 | 9.350E-07 | 1.052E-06 | 1.180E-06 | 1.321E-06 | 1.475E-06 | 1.646E-06 |  |  |
| HNO3          | 83. | 3.008E-08          | 3.561E-08 | 4.107E-08                                                                | 4.658E-08 | 5.235E-08 | 5.854E-08 | 6.534E-08 | 7.296E-08 | 8.156E-08 | 9.149E-08 |  |  |
| HNO4          | 83. | 3.821E-07          | 4.500E-07 | 5.183E-07                                                                | 5.884E-07 | 6.627E-07 | 7.429E-07 | 8.310E-07 | 9.290E-07 | 1.038E-06 | 1.162E-06 |  |  |
| RNO3          | 83. | 1.366E-07          | 1.618E-07 | 1.863E-07                                                                | 2.108E-07 | 2.362E-07 | 2.636E-07 | 2.938E-07 | 3.279E-07 | 3.669E-07 | 4.125E-07 |  |  |
| MEK           | 83. | 9.677E-08          | 1.147E-07 | 1.321E-07                                                                | 1.496E-07 | 1.678E-07 | 1.874E-07 | 2.089E-07 | 2.331E-07 | 2.607E-07 | 2.930E-07 |  |  |
| PAN2          | 83. | 4.556E-08          | 5.362E-08 | 6.177E-08                                                                | 7.018E-08 | 7.909E-08 | 8.873E-08 | 9.930E-08 | 1.110E-07 | 1.241E-07 | 1.388E-07 |  |  |
| PBZN          | 83. | 4.556E-08          | 5.362E-08 | 6.177E-08                                                                | 7.018E-08 | 7.909E-08 | 8.873E-08 | 9.930E-08 | 1.110E-07 | 1.241E-07 | 1.388E-07 |  |  |
| MAPAN         | 83. | 4.556E-08          | 5.362E-08 | 6.177E-08                                                                | 7.018E-08 | 7.909E-08 | 8.873E-08 | 9.930E-08 | 1.110E-07 | 1.241E-07 | 1.388E-07 |  |  |
| PAN           | 83. | 4.556E-08          | 5.362E-08 | 6.177E-08                                                                | 7.018E-08 | 7.909E-08 | 8.873E-08 | 9.930E-08 | 1.110E-07 | 1.241E-07 | 1.388E-07 |  |  |
| à suivre...   |     |                    |           | à suivre...                                                              |           |           |           |           |           |           |           |  |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
| NO3-2         | 83. | 7.595E-02          | 8.025E-02 | 8.432E-02                                                                | 8.816E-02 | 9.180E-02 | 9.523E-02 | 9.846E-02 | 1.015E-01 | 1.044E-01 | 1.072E-01 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 83. | 2.802E-03          | 2.954E-03 | 3.097E-03                                                                | 3.230E-03 | 3.356E-03 | 3.474E-03 | 3.584E-03 | 3.687E-03 | 3.784E-03 | 3.878E-03 |  |  |  |  |
| NO2           | 83. | 1.117E-03          | 1.299E-03 | 1.499E-03                                                                | 1.722E-03 | 1.968E-03 | 2.237E-03 | 2.527E-03 | 2.836E-03 | 3.160E-03 | 3.493E-03 |  |  |  |  |
| MVK           | 83. | 5.051E-08          | 5.942E-08 | 6.832E-08                                                                | 7.743E-08 | 8.706E-08 | 9.748E-08 | 1.090E-07 | 1.218E-07 | 1.363E-07 | 1.527E-07 |  |  |  |  |
| MGLY          | 83. | 3.771E-05          | 4.347E-05 | 4.973E-05                                                                | 5.652E-05 | 6.385E-05 | 7.169E-05 | 8.000E-05 | 8.869E-05 | 9.765E-05 | 1.068E-04 |  |  |  |  |
| IPRD          | 83. | 1.449E-07          | 1.703E-07 | 1.958E-07                                                                | 2.223E-07 | 2.503E-07 | 2.807E-07 | 3.141E-07 | 3.513E-07 | 3.928E-07 | 4.397E-07 |  |  |  |  |
| MACR          | 83. | 1.449E-07          | 1.703E-07 | 1.958E-07                                                                | 2.223E-07 | 2.503E-07 | 2.807E-07 | 3.141E-07 | 3.513E-07 | 3.928E-07 | 4.397E-07 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 83. | 1.831E-06          | 2.160E-06 | 2.479E-06                                                                | 2.800E-06 | 3.134E-06 | 3.494E-06 | 3.895E-06 | 4.350E-06 | 4.872E-06 | 5.483E-06 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 83. | 2.040E-06          | 2.395E-06 | 2.752E-06                                                                | 3.119E-06 | 3.509E-06 | 3.931E-06 | 4.397E-06 | 4.918E-06 | 5.501E-06 | 6.164E-06 |  |  |  |  |
| GLY-07R       | 83. | 2.584E-05          | 2.988E-05 | 3.430E-05                                                                | 3.914E-05 | 4.440E-05 | 5.008E-05 | 5.614E-05 | 6.254E-05 | 6.920E-05 | 7.602E-05 |  |  |  |  |
| GLY-07M       | 83. | 7.358E-06          | 8.572E-06 | 9.888E-06                                                                | 1.133E-05 | 1.290E-05 | 1.462E-05 | 1.647E-05 | 1.847E-05 | 2.059E-05 | 2.282E-05 |  |  |  |  |
| CCHO          | 83. | 1.234E-07          | 1.476E-07 | 1.712E-07                                                                | 1.947E-07 | 2.189E-07 | 2.446E-07 | 2.726E-07 | 3.038E-07 | 3.392E-07 | 3.804E-07 |  |  |  |  |
| RCHO          | 83. | 6.477E-07          | 7.685E-07 | 8.861E-07                                                                | 1.004E-06 | 1.126E-06 | 1.256E-06 | 1.400E-06 | 1.562E-06 | 1.747E-06 | 1.963E-06 |  |  |  |  |
| BACL          | 83. | 5.646E-05          | 6.509E-05 | 7.451E-05                                                                | 8.479E-05 | 9.592E-05 | 1.079E-04 | 1.205E-04 | 1.338E-04 | 1.474E-04 | 1.612E-04 |  |  |  |  |
| ACET          | 83. | 2.775E-07          | 3.285E-07 | 3.783E-07                                                                | 4.283E-07 | 4.805E-07 | 5.364E-07 | 5.982E-07 | 6.678E-07 | 7.470E-07 | 8.393E-07 |  |  |  |  |
| PRD2          | 83. | 2.687E-09          | 3.184E-09 | 3.670E-09                                                                | 4.156E-09 | 4.661E-09 | 5.203E-09 | 5.801E-09 | 6.474E-09 | 7.241E-09 | 8.137E-09 |  |  |  |  |
| NPHE          | 83. | 2.493E-06          | 2.884E-06 | 3.313E-06                                                                | 3.785E-06 | 4.301E-06 | 4.859E-06 | 5.456E-06 | 6.085E-06 | 6.739E-06 | 7.407E-06 |  |  |  |  |
| NPHE-2        | 83. | 2.493E-05          | 2.884E-05 | 3.313E-05                                                                | 3.785E-05 | 4.301E-05 | 4.859E-05 | 5.456E-05 | 6.085E-05 | 6.739E-05 | 7.407E-05 |  |  |  |  |
| O3-1          | 80. | 1.037E-06          | 1.263E-06 | 1.490E-06                                                                | 1.722E-06 | 1.965E-06 | 2.224E-06 | 2.503E-06 | 2.807E-06 | 3.144E-06 | 3.532E-06 |  |  |  |  |
| HONO          | 80. | 3.206E-04          | 3.707E-04 | 4.233E-04                                                                | 4.785E-04 | 5.359E-04 | 5.952E-04 | 6.559E-04 | 7.175E-04 | 7.790E-04 | 8.399E-04 |  |  |  |  |
| AFG2          | 80. | 8.760E-04          | 1.015E-03 | 1.159E-03                                                                | 1.309E-03 | 1.466E-03 | 1.628E-03 | 1.797E-03 | 1.970E-03 | 2.147E-03 | 2.328E-03 |  |  |  |  |
| AFG1          | 80. | 8.760E-04          | 1.015E-03 | 1.159E-03                                                                | 1.309E-03 | 1.466E-03 | 1.628E-03 | 1.797E-03 | 1.970E-03 | 2.147E-03 | 2.328E-03 |  |  |  |  |
| BALD          | 80. | 7.480E-06          | 8.699E-06 | 9.969E-06                                                                | 1.130E-05 | 1.268E-05 | 1.413E-05 | 1.563E-05 | 1.717E-05 | 1.875E-05 | 2.035E-05 |  |  |  |  |
| XOOH          | 80. | 6.983E-07          | 8.199E-07 | 9.452E-07                                                                | 1.076E-06 | 1.213E-06 | 1.357E-06 | 1.510E-06 | 1.670E-06 | 1.839E-06 | 2.017E-06 |  |  |  |  |
| COOH          | 80. | 6.983E-07          | 8.199E-07 | 9.452E-07                                                                | 1.076E-06 | 1.213E-06 | 1.357E-06 | 1.510E-06 | 1.670E-06 | 1.839E-06 | 2.017E-06 |  |  |  |  |
| H2O2          | 80. | 8.980E-07          | 1.059E-06 | 1.223E-06                                                                | 1.395E-06 | 1.575E-06 | 1.766E-06 | 1.969E-06 | 2.185E-06 | 2.414E-06 | 2.659E-06 |  |  |  |  |
| HNO3          | 80. | 5.035E-08          | 6.029E-08 | 7.036E-08                                                                | 8.076E-08 | 9.173E-08 | 1.035E-07 | 1.162E-07 | 1.300E-07 | 1.450E-07 | 1.618E-07 |  |  |  |  |
| HNO4          | 80. | 6.389E-07          | 7.593E-07 | 8.820E-07                                                                | 1.009E-06 | 1.143E-06 | 1.286E-06 | 1.440E-06 | 1.605E-06 | 1.784E-06 | 1.979E-06 |  |  |  |  |
| RNO3          | 80. | 2.291E-07          | 2.749E-07 | 3.213E-07                                                                | 3.692E-07 | 4.198E-07 | 4.743E-07 | 5.334E-07 | 5.982E-07 | 6.692E-07 | 7.485E-07 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |



| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
| COOH          | 75. | 1.246E-06          | 1.454E-06 | 1.662E-06                                                                | 1.870E-06 | 2.079E-06 | 2.289E-06 | 2.501E-06 | 2.713E-06 | 2.927E-06 | 3.144E-06 | 3.144E-06 |  |  |  |
| H2O2          | 75. | 1.629E-06          | 1.916E-06 | 2.203E-06                                                                | 2.490E-06 | 2.780E-06 | 3.073E-06 | 3.370E-06 | 3.670E-06 | 3.974E-06 | 4.286E-06 | 4.286E-06 |  |  |  |
| HNO3          | 75. | 9.658E-08          | 1.165E-07 | 1.365E-07                                                                | 1.567E-07 | 1.773E-07 | 1.985E-07 | 2.205E-07 | 2.432E-07 | 2.668E-07 | 2.921E-07 | 2.921E-07 |  |  |  |
| HNO4          | 75. | 1.195E-06          | 1.425E-06 | 1.655E-06                                                                | 1.887E-06 | 2.123E-06 | 2.363E-06 | 2.609E-06 | 2.862E-06 | 3.120E-06 | 3.392E-06 | 3.392E-06 |  |  |  |
| RNO3          | 75. | 4.449E-07          | 5.388E-07 | 6.331E-07                                                                | 7.285E-07 | 8.262E-07 | 9.267E-07 | 1.030E-06 | 1.138E-06 | 1.250E-06 | 1.369E-06 | 1.369E-06 |  |  |  |
| MEK           | 75. | 3.146E-07          | 3.810E-07 | 4.478E-07                                                                | 5.153E-07 | 5.844E-07 | 6.556E-07 | 7.292E-07 | 8.055E-07 | 8.850E-07 | 9.700E-07 | 9.700E-07 |  |  |  |
| PAN2          | 75. | 1.417E-07          | 1.686E-07 | 1.956E-07                                                                | 2.227E-07 | 2.502E-07 | 2.783E-07 | 3.069E-07 | 3.363E-07 | 3.664E-07 | 3.979E-07 | 3.979E-07 |  |  |  |
| PBZN          | 75. | 1.417E-07          | 1.686E-07 | 1.956E-07                                                                | 2.227E-07 | 2.502E-07 | 2.783E-07 | 3.069E-07 | 3.363E-07 | 3.664E-07 | 3.979E-07 | 3.979E-07 |  |  |  |
| MAPAN         | 75. | 1.417E-07          | 1.686E-07 | 1.956E-07                                                                | 2.227E-07 | 2.502E-07 | 2.783E-07 | 3.069E-07 | 3.363E-07 | 3.664E-07 | 3.979E-07 | 3.979E-07 |  |  |  |
| PAN           | 75. | 1.417E-07          | 1.686E-07 | 1.956E-07                                                                | 2.227E-07 | 2.502E-07 | 2.783E-07 | 3.069E-07 | 3.363E-07 | 3.664E-07 | 3.979E-07 | 3.979E-07 |  |  |  |
| NO3-2         | 75. | 1.078E-01          | 1.109E-01 | 1.138E-01                                                                | 1.164E-01 | 1.188E-01 | 1.210E-01 | 1.231E-01 | 1.250E-01 | 1.267E-01 | 1.284E-01 | 1.284E-01 |  |  |  |
| NO3-1         | 75. | 3.922E-03          | 4.027E-03 | 4.123E-03                                                                | 4.211E-03 | 4.291E-03 | 4.365E-03 | 4.434E-03 | 4.496E-03 | 4.555E-03 | 4.610E-03 | 4.610E-03 |  |  |  |
| NO2           | 75. | 3.093E-03          | 3.500E-03 | 3.903E-03                                                                | 4.300E-03 | 4.691E-03 | 5.071E-03 | 5.441E-03 | 5.798E-03 | 6.139E-03 | 6.464E-03 | 6.464E-03 |  |  |  |
| MVK           | 75. | 1.588E-07          | 1.895E-07 | 2.202E-07                                                                | 2.511E-07 | 2.825E-07 | 3.145E-07 | 3.471E-07 | 3.805E-07 | 4.146E-07 | 4.501E-07 | 4.501E-07 |  |  |  |
| MGLY          | 75. | 9.519E-05          | 1.063E-04 | 1.172E-04                                                                | 1.279E-04 | 1.384E-04 | 1.486E-04 | 1.584E-04 | 1.679E-04 | 1.769E-04 | 1.855E-04 | 1.855E-04 |  |  |  |
| IPRD          | 75. | 4.502E-07          | 5.347E-07 | 6.193E-07                                                                | 7.043E-07 | 7.905E-07 | 8.781E-07 | 9.673E-07 | 1.058E-06 | 1.151E-06 | 1.247E-06 | 1.247E-06 |  |  |  |
| MACR          | 75. | 4.502E-07          | 5.347E-07 | 6.193E-07                                                                | 7.043E-07 | 7.905E-07 | 8.781E-07 | 9.673E-07 | 1.058E-06 | 1.151E-06 | 1.247E-06 | 1.247E-06 |  |  |  |
| HCHO-1        | 75. | 5.931E-06          | 7.153E-06 | 8.378E-06                                                                | 9.615E-06 | 1.088E-05 | 1.217E-05 | 1.349E-05 | 1.485E-05 | 1.625E-05 | 1.771E-05 | 1.771E-05 |  |  |  |
| HCHO-2        | 75. | 6.363E-06          | 7.566E-06 | 8.768E-06                                                                | 9.977E-06 | 1.120E-05 | 1.245E-05 | 1.371E-05 | 1.500E-05 | 1.631E-05 | 1.766E-05 | 1.766E-05 |  |  |  |
| GLY-07R       | 75. | 6.786E-05          | 7.631E-05 | 8.464E-05                                                                | 9.284E-05 | 1.009E-04 | 1.087E-04 | 1.163E-04 | 1.237E-04 | 1.307E-04 | 1.375E-04 | 1.375E-04 |  |  |  |
| GLY-07M       | 75. | 2.089E-05          | 2.392E-05 | 2.694E-05                                                                | 2.993E-05 | 3.289E-05 | 3.583E-05 | 3.873E-05 | 4.159E-05 | 4.439E-05 | 4.715E-05 | 4.715E-05 |  |  |  |
| OCHO          | 75. | 4.070E-07          | 4.979E-07 | 5.897E-07                                                                | 6.829E-07 | 7.791E-07 | 8.790E-07 | 9.836E-07 | 1.094E-06 | 1.211E-06 | 1.341E-06 | 1.341E-06 |  |  |  |
| RCHO          | 75. | 2.114E-06          | 2.565E-06 | 3.019E-06                                                                | 3.478E-06 | 3.949E-06 | 4.434E-06 | 4.936E-06 | 5.459E-06 | 6.004E-06 | 6.590E-06 | 6.590E-06 |  |  |  |
| BACL          | 75. | 1.428E-04          | 1.592E-04 | 1.754E-04                                                                | 1.913E-04 | 2.067E-04 | 2.217E-04 | 2.361E-04 | 2.498E-04 | 2.629E-04 | 2.753E-04 | 2.753E-04 |  |  |  |
| ACET          | 75. | 8.991E-07          | 1.087E-06 | 1.276E-06                                                                | 1.467E-06 | 1.662E-06 | 1.863E-06 | 2.070E-06 | 2.285E-06 | 2.507E-06 | 2.745E-06 | 2.745E-06 |  |  |  |
| PRD2          | 75. | 8.737E-09          | 1.058E-08 | 1.244E-08                                                                | 1.431E-08 | 1.623E-08 | 1.821E-08 | 2.025E-08 | 2.237E-08 | 2.458E-08 | 2.694E-08 | 2.694E-08 |  |  |  |
| NPHE          | 75. | 6.564E-06          | 7.371E-06 | 8.167E-06                                                                | 8.950E-06 | 9.715E-06 | 1.046E-05 | 1.118E-05 | 1.187E-05 | 1.253E-05 | 1.316E-05 | 1.316E-05 |  |  |  |
| NPHE-2        | 75. | 6.564E-05          | 7.371E-05 | 8.167E-05                                                                | 8.950E-05 | 9.715E-05 | 1.046E-04 | 1.118E-04 | 1.187E-04 | 1.253E-04 | 1.316E-04 | 1.316E-04 |  |  |  |
| O3-1          | 70. | 3.554E-06          | 4.387E-06 | 5.219E-06                                                                | 6.051E-06 | 6.895E-06 | 7.756E-06 | 8.642E-06 | 9.565E-06 | 1.054E-05 | 1.163E-05 | 1.163E-05 |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |



| Espèce modèle |                    |             | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |  |
|---------------|--------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| suite         | angle zénithal (°) | suite       | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |  |
| HONO          | 70.                | 7.246E-04   | 8.061E-04                                                                | 8.837E-04 | 9.574E-04 | 1.027E-03 | 1.093E-03 | 1.155E-03 | 1.213E-03 | 1.267E-03 | 1.317E-03 |  |
| AFG2          | 70.                | 2.061E-03   | 2.328E-03                                                                | 2.583E-03 | 2.828E-03 | 3.063E-03 | 3.288E-03 | 3.503E-03 | 3.709E-03 | 3.905E-03 | 4.095E-03 |  |
| AFG1          | 70.                | 2.061E-03   | 2.328E-03                                                                | 2.583E-03 | 2.828E-03 | 3.063E-03 | 3.288E-03 | 3.503E-03 | 3.709E-03 | 3.905E-03 | 4.095E-03 |  |
| BALD          | 70.                | 1.790E-05   | 2.023E-05                                                                | 2.246E-05 | 2.460E-05 | 2.664E-05 | 2.860E-05 | 3.046E-05 | 3.223E-05 | 3.392E-05 | 3.553E-05 |  |
| XOOH          | 70.                | 1.828E-06   | 2.114E-06                                                                | 2.391E-06 | 2.658E-06 | 2.917E-06 | 3.168E-06 | 3.412E-06 | 3.649E-06 | 3.880E-06 | 4.109E-06 |  |
| COOH          | 70.                | 1.828E-06   | 2.114E-06                                                                | 2.391E-06 | 2.658E-06 | 2.917E-06 | 3.168E-06 | 3.412E-06 | 3.649E-06 | 3.880E-06 | 4.109E-06 |  |
| H2O2          | 70.                | 2.437E-06   | 2.843E-06                                                                | 3.236E-06 | 3.617E-06 | 3.987E-06 | 4.347E-06 | 4.699E-06 | 5.042E-06 | 5.379E-06 | 5.715E-06 |  |
| HNO3          | 70.                | 1.547E-07   | 1.858E-07                                                                | 2.161E-07 | 2.459E-07 | 2.753E-07 | 3.045E-07 | 3.335E-07 | 3.626E-07 | 3.919E-07 | 4.225E-07 |  |
| HNO4          | 70.                | 1.854E-06   | 2.197E-06                                                                | 2.531E-06 | 2.856E-06 | 3.174E-06 | 3.487E-06 | 3.796E-06 | 4.101E-06 | 4.404E-06 | 4.713E-06 |  |
| RNO3          | 70.                | 7.185E-07   | 8.656E-07                                                                | 1.009E-06 | 1.150E-06 | 1.289E-06 | 1.426E-06 | 1.562E-06 | 1.698E-06 | 1.834E-06 | 1.976E-06 |  |
| MEK           | 70.                | 5.089E-07   | 6.133E-07                                                                | 7.156E-07 | 8.157E-07 | 9.146E-07 | 1.013E-06 | 1.110E-06 | 1.208E-06 | 1.306E-06 | 1.409E-06 |  |
| PAN2          | 70.                | 2.187E-07   | 2.586E-07                                                                | 2.974E-07 | 3.352E-07 | 3.722E-07 | 4.086E-07 | 4.444E-07 | 4.798E-07 | 5.149E-07 | 5.508E-07 |  |
| PBZN          | 70.                | 2.187E-07   | 2.586E-07                                                                | 2.974E-07 | 3.352E-07 | 3.722E-07 | 4.086E-07 | 4.444E-07 | 4.798E-07 | 5.149E-07 | 5.508E-07 |  |
| MAPAN         | 70.                | 2.187E-07   | 2.586E-07                                                                | 2.974E-07 | 3.352E-07 | 3.722E-07 | 4.086E-07 | 4.444E-07 | 4.798E-07 | 5.149E-07 | 5.508E-07 |  |
| PAN           | 70.                | 2.187E-07   | 2.586E-07                                                                | 2.974E-07 | 3.352E-07 | 3.722E-07 | 4.086E-07 | 4.444E-07 | 4.798E-07 | 5.149E-07 | 5.508E-07 |  |
| NO3-2         | 70.                | 1.182E-01   | 1.208E-01                                                                | 1.232E-01 | 1.254E-01 | 1.273E-01 | 1.291E-01 | 1.308E-01 | 1.323E-01 | 1.337E-01 | 1.350E-01 |  |
| NO3-1         | 70.                | 4.283E-03   | 4.370E-03                                                                | 4.448E-03 | 4.519E-03 | 4.584E-03 | 4.644E-03 | 4.698E-03 | 4.747E-03 | 4.793E-03 | 4.836E-03 |  |
| NO2           | 70.                | 4.180E-03   | 4.648E-03                                                                | 5.093E-03 | 5.516E-03 | 5.917E-03 | 6.294E-03 | 6.649E-03 | 6.982E-03 | 7.291E-03 | 7.579E-03 |  |
| MVK           | 70.                | 2.460E-07   | 2.915E-07                                                                | 3.355E-07 | 3.783E-07 | 4.201E-07 | 4.609E-07 | 5.009E-07 | 5.403E-07 | 5.789E-07 | 6.178E-07 |  |
| MGLY          | 70.                | 1.250E-04   | 1.375E-04                                                                | 1.493E-04 | 1.605E-04 | 1.712E-04 | 1.812E-04 | 1.906E-04 | 1.994E-04 | 2.076E-04 | 2.153E-04 |  |
| IPRD          | 70.                | 6.897E-07   | 8.132E-07                                                                | 9.328E-07 | 1.049E-06 | 1.162E-06 | 1.272E-06 | 1.380E-06 | 1.486E-06 | 1.590E-06 | 1.694E-06 |  |
| MACR          | 70.                | 6.897E-07   | 8.132E-07                                                                | 9.328E-07 | 1.049E-06 | 1.162E-06 | 1.272E-06 | 1.380E-06 | 1.486E-06 | 1.590E-06 | 1.694E-06 |  |
| HCHO-1        | 70.                | 9.428E-06   | 1.129E-05                                                                | 1.309E-05 | 1.485E-05 | 1.656E-05 | 1.824E-05 | 1.989E-05 | 2.152E-05 | 2.312E-05 | 2.473E-05 |  |
| HCHO-2        | 70.                | 9.756E-06   | 1.151E-05                                                                | 1.320E-05 | 1.484E-05 | 1.643E-05 | 1.799E-05 | 1.950E-05 | 2.097E-05 | 2.242E-05 | 2.384E-05 |  |
| GLY-07R       | 70.                | 9.051E-05   | 1.002E-04                                                                | 1.094E-04 | 1.182E-04 | 1.265E-04 | 1.343E-04 | 1.417E-04 | 1.486E-04 | 1.551E-04 | 1.611E-04 |  |
| GLY-07M       | 70.                | 2.916E-05   | 3.296E-05                                                                | 3.660E-05 | 4.009E-05 | 4.343E-05 | 4.663E-05 | 4.969E-05 | 5.262E-05 | 5.541E-05 | 5.811E-05 |  |
| CCHO          | 70.                | 6.828E-07   | 8.343E-07                                                                | 9.843E-07 | 1.133E-06 | 1.282E-06 | 1.432E-06 | 1.584E-06 | 1.740E-06 | 1.902E-06 | 2.077E-06 |  |
| RCHO          | 70.                | 3.439E-06   | 4.155E-06                                                                | 4.856E-06 | 5.544E-06 | 6.225E-06 | 6.901E-06 | 7.576E-06 | 8.253E-06 | 8.938E-06 | 9.655E-06 |  |
| BACL          | 70.                | 1.867E-04   | 2.048E-04                                                                | 2.220E-04 | 2.382E-04 | 2.535E-04 | 2.678E-04 | 2.813E-04 | 2.938E-04 | 3.054E-04 | 3.160E-04 |  |
| à suivre...   |                    | à suivre... |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |           |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
| ACET          | 70. | 1.447E-06          | 1.740E-06 | 2.027E-06                                                                | 2.307E-06 | 2.584E-06 | 2.858E-06 | 3.129E-06 | 3.401E-06 | 3.673E-06 | 3.956E-06 |  |  |  |  |
| PRD2          | 70. | 1.413E-08          | 1.703E-08 | 1.987E-08                                                                | 2.265E-08 | 2.540E-08 | 2.812E-08 | 3.083E-08 | 3.355E-08 | 3.628E-08 | 3.913E-08 |  |  |  |  |
| NPHE          | 70. | 8.718E-06          | 9.627E-06 | 1.049E-05                                                                | 1.131E-05 | 1.208E-05 | 1.281E-05 | 1.349E-05 | 1.413E-05 | 1.472E-05 | 1.527E-05 |  |  |  |  |
| NPHE-2        | 70. | 8.718E-05          | 9.627E-05 | 1.049E-04                                                                | 1.131E-04 | 1.208E-04 | 1.281E-04 | 1.349E-04 | 1.413E-04 | 1.472E-04 | 1.527E-04 |  |  |  |  |
| O3-1          | 60. | 7.698E-06          | 9.393E-06 | 1.102E-05                                                                | 1.256E-05 | 1.406E-05 | 1.551E-05 | 1.694E-05 | 1.837E-05 | 1.981E-05 | 2.140E-05 |  |  |  |  |
| HONO          | 60. | 1.013E-03          | 1.103E-03 | 1.184E-03                                                                | 1.257E-03 | 1.324E-03 | 1.384E-03 | 1.438E-03 | 1.487E-03 | 1.530E-03 | 1.570E-03 |  |  |  |  |
| AFG2          | 60. | 3.047E-03          | 3.383E-03 | 3.690E-03                                                                | 3.971E-03 | 4.227E-03 | 4.461E-03 | 4.675E-03 | 4.871E-03 | 5.051E-03 | 5.220E-03 |  |  |  |  |
| AFG1          | 60. | 3.047E-03          | 3.383E-03 | 3.690E-03                                                                | 3.971E-03 | 4.227E-03 | 4.461E-03 | 4.675E-03 | 4.871E-03 | 5.051E-03 | 5.220E-03 |  |  |  |  |
| BALD          | 60. | 2.640E-05          | 2.928E-05 | 3.190E-05                                                                | 3.429E-05 | 3.646E-05 | 3.844E-05 | 4.024E-05 | 4.188E-05 | 4.338E-05 | 4.477E-05 |  |  |  |  |
| XOOH          | 60. | 2.925E-06          | 3.328E-06 | 3.698E-06                                                                | 4.038E-06 | 4.351E-06 | 4.639E-06 | 4.906E-06 | 5.153E-06 | 5.384E-06 | 5.604E-06 |  |  |  |  |
| COOH          | 60. | 2.925E-06          | 3.328E-06 | 3.698E-06                                                                | 4.038E-06 | 4.351E-06 | 4.639E-06 | 4.906E-06 | 5.153E-06 | 5.384E-06 | 5.604E-06 |  |  |  |  |
| H2O2          | 60. | 4.010E-06          | 4.601E-06 | 5.145E-06                                                                | 5.644E-06 | 6.105E-06 | 6.530E-06 | 6.924E-06 | 7.291E-06 | 7.635E-06 | 7.966E-06 |  |  |  |  |
| HNO3          | 60. | 2.854E-07          | 3.372E-07 | 3.856E-07                                                                | 4.305E-07 | 4.727E-07 | 5.124E-07 | 5.500E-07 | 5.860E-07 | 6.208E-07 | 6.560E-07 |  |  |  |  |
| HNO4          | 60. | 3.234E-06          | 3.769E-06 | 4.265E-06                                                                | 4.722E-06 | 5.148E-06 | 5.545E-06 | 5.916E-06 | 6.266E-06 | 6.599E-06 | 6.927E-06 |  |  |  |  |
| RNO3          | 60. | 1.327E-06          | 1.569E-06 | 1.794E-06                                                                | 2.003E-06 | 2.198E-06 | 2.381E-06 | 2.553E-06 | 2.717E-06 | 2.873E-06 | 3.030E-06 |  |  |  |  |
| MEK           | 60. | 9.467E-07          | 1.121E-06 | 1.284E-06                                                                | 1.434E-06 | 1.576E-06 | 1.709E-06 | 1.834E-06 | 1.954E-06 | 2.069E-06 | 2.185E-06 |  |  |  |  |
| PAN2          | 60. | 3.791E-07          | 4.411E-07 | 4.985E-07                                                                | 5.515E-07 | 6.008E-07 | 6.468E-07 | 6.898E-07 | 7.304E-07 | 7.690E-07 | 8.071E-07 |  |  |  |  |
| PBZN          | 60. | 3.791E-07          | 4.411E-07 | 4.985E-07                                                                | 5.515E-07 | 6.008E-07 | 6.468E-07 | 6.898E-07 | 7.304E-07 | 7.690E-07 | 8.071E-07 |  |  |  |  |
| MAPAN         | 60. | 3.791E-07          | 4.411E-07 | 4.985E-07                                                                | 5.515E-07 | 6.008E-07 | 6.468E-07 | 6.898E-07 | 7.304E-07 | 7.690E-07 | 8.071E-07 |  |  |  |  |
| PAN           | 60. | 3.791E-07          | 4.411E-07 | 4.985E-07                                                                | 5.515E-07 | 6.008E-07 | 6.468E-07 | 6.898E-07 | 7.304E-07 | 7.690E-07 | 8.071E-07 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 60. | 1.314E-01          | 1.334E-01 | 1.352E-01                                                                | 1.367E-01 | 1.382E-01 | 1.395E-01 | 1.407E-01 | 1.417E-01 | 1.427E-01 | 1.436E-01 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 60. | 4.738E-03          | 4.803E-03 | 4.860E-03                                                                | 4.912E-03 | 4.959E-03 | 5.001E-03 | 5.039E-03 | 5.075E-03 | 5.107E-03 | 5.137E-03 |  |  |  |  |
| NO2           | 60. | 5.836E-03          | 6.348E-03 | 6.813E-03                                                                | 7.234E-03 | 7.614E-03 | 7.958E-03 | 8.268E-03 | 8.547E-03 | 8.797E-03 | 9.023E-03 |  |  |  |  |
| MVK           | 60. | 4.233E-07          | 4.920E-07 | 5.552E-07                                                                | 6.132E-07 | 6.667E-07 | 7.162E-07 | 7.621E-07 | 8.048E-07 | 8.448E-07 | 8.833E-07 |  |  |  |  |
| MGLY          | 60. | 1.699E-04          | 1.834E-04 | 1.957E-04                                                                | 2.068E-04 | 2.170E-04 | 2.261E-04 | 2.344E-04 | 2.419E-04 | 2.486E-04 | 2.548E-04 |  |  |  |  |
| IPRD          | 60. | 1.169E-06          | 1.353E-06 | 1.523E-06                                                                | 1.678E-06 | 1.821E-06 | 1.954E-06 | 2.076E-06 | 2.190E-06 | 2.297E-06 | 2.399E-06 |  |  |  |  |
| MACR          | 60. | 1.169E-06          | 1.353E-06 | 1.523E-06                                                                | 1.678E-06 | 1.821E-06 | 1.954E-06 | 2.076E-06 | 2.190E-06 | 2.297E-06 | 2.399E-06 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 60. | 1.669E-05          | 1.954E-05 | 2.217E-05                                                                | 2.459E-05 | 2.681E-05 | 2.887E-05 | 3.077E-05 | 3.254E-05 | 3.419E-05 | 3.578E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 60. | 1.643E-05          | 1.899E-05 | 2.133E-05                                                                | 2.348E-05 | 2.545E-05 | 2.725E-05 | 2.891E-05 | 3.045E-05 | 3.187E-05 | 3.321E-05 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| suite         |     | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |  |  |
| GLY-07R       | 60. | 1.252E-04          | 1.360E-04 | 1.457E-04                                                                | 1.546E-04 | 1.626E-04 | 1.698E-04 | 1.764E-04 | 1.823E-04 | 1.877E-04 | 1.925E-04 |  |  |
| GLY-07M       | 60. | 4.319E-05          | 4.795E-05 | 5.230E-05                                                                | 5.628E-05 | 5.991E-05 | 6.324E-05 | 6.628E-05 | 6.907E-05 | 7.164E-05 | 7.405E-05 |  |  |
| CCHO          | 60. | 1.383E-06          | 1.666E-06 | 1.934E-06                                                                | 2.187E-06 | 2.428E-06 | 2.659E-06 | 2.881E-06 | 3.099E-06 | 3.315E-06 | 3.542E-06 |  |  |
| RCHO          | 60. | 6.474E-06          | 7.686E-06 | 8.817E-06                                                                | 9.870E-06 | 1.086E-05 | 1.179E-05 | 1.267E-05 | 1.351E-05 | 1.433E-05 | 1.515E-05 |  |  |
| BACL          | 60. | 2.511E-04          | 2.699E-04 | 2.870E-04                                                                | 3.025E-04 | 3.165E-04 | 3.291E-04 | 3.405E-04 | 3.507E-04 | 3.598E-04 | 3.680E-04 |  |  |
| ACET          | 60. | 2.663E-06          | 3.146E-06 | 3.595E-06                                                                | 4.011E-06 | 4.401E-06 | 4.766E-06 | 5.110E-06 | 5.436E-06 | 5.750E-06 | 6.064E-06 |  |  |
| PRD2          | 60. | 2.629E-08          | 3.113E-08 | 3.565E-08                                                                | 3.984E-08 | 4.376E-08 | 4.745E-08 | 5.094E-08 | 5.426E-08 | 5.746E-08 | 6.069E-08 |  |  |
| NPHE          | 60. | 1.194E-05          | 1.292E-05 | 1.380E-05                                                                | 1.460E-05 | 1.532E-05 | 1.597E-05 | 1.655E-05 | 1.708E-05 | 1.756E-05 | 1.798E-05 |  |  |
| NPHE-2        | 60. | 1.194E-04          | 1.292E-04 | 1.380E-04                                                                | 1.460E-04 | 1.532E-04 | 1.597E-04 | 1.655E-04 | 1.708E-04 | 1.756E-04 | 1.798E-04 |  |  |
| O3-1          | 45. | 1.505E-05          | 1.799E-05 | 2.070E-05                                                                | 2.316E-05 | 2.545E-05 | 2.760E-05 | 2.965E-05 | 3.166E-05 | 3.369E-05 | 3.597E-05 |  |  |
| HONO          | 45. | 1.293E-03          | 1.383E-03 | 1.462E-03                                                                | 1.531E-03 | 1.590E-03 | 1.642E-03 | 1.686E-03 | 1.725E-03 | 1.758E-03 | 1.787E-03 |  |  |
| AFG2          | 45. | 4.125E-03          | 4.512E-03 | 4.851E-03                                                                | 5.146E-03 | 5.404E-03 | 5.630E-03 | 5.827E-03 | 6.000E-03 | 6.152E-03 | 6.290E-03 |  |  |
| AFG1          | 45. | 4.125E-03          | 4.512E-03 | 4.851E-03                                                                | 5.146E-03 | 5.404E-03 | 5.630E-03 | 5.827E-03 | 6.000E-03 | 6.152E-03 | 6.290E-03 |  |  |
| BALD          | 45. | 3.544E-05          | 3.867E-05 | 4.149E-05                                                                | 4.394E-05 | 4.607E-05 | 4.793E-05 | 4.954E-05 | 5.095E-05 | 5.219E-05 | 5.330E-05 |  |  |
| XOOH          | 45. | 4.240E-06          | 4.745E-06 | 5.188E-06                                                                | 5.575E-06 | 5.915E-06 | 6.213E-06 | 6.476E-06 | 6.709E-06 | 6.917E-06 | 7.111E-06 |  |  |
| COOH          | 45. | 4.240E-06          | 4.745E-06 | 5.188E-06                                                                | 5.575E-06 | 5.915E-06 | 6.213E-06 | 6.476E-06 | 6.709E-06 | 6.917E-06 | 7.111E-06 |  |  |
| H2O2          | 45. | 5.947E-06          | 6.703E-06 | 7.366E-06                                                                | 7.947E-06 | 8.457E-06 | 8.905E-06 | 9.301E-06 | 9.652E-06 | 9.967E-06 | 1.026E-05 |  |  |
| HNO3          | 45. | 4.722E-07          | 5.469E-07 | 6.135E-07                                                                | 6.726E-07 | 7.254E-07 | 7.730E-07 | 8.160E-07 | 8.556E-07 | 8.928E-07 | 9.301E-07 |  |  |
| HNO4          | 45. | 5.061E-06          | 5.788E-06 | 6.431E-06                                                                | 6.997E-06 | 7.498E-06 | 7.943E-06 | 8.341E-06 | 8.701E-06 | 9.031E-06 | 9.352E-06 |  |  |
| RNO3          | 45. | 2.175E-06          | 2.516E-06 | 2.819E-06                                                                | 3.086E-06 | 3.324E-06 | 3.536E-06 | 3.727E-06 | 3.900E-06 | 4.060E-06 | 4.218E-06 |  |  |
| MEK           | 45. | 1.567E-06          | 1.816E-06 | 2.038E-06                                                                | 2.234E-06 | 2.409E-06 | 2.565E-06 | 2.705E-06 | 2.833E-06 | 2.952E-06 | 3.069E-06 |  |  |
| PAN2          | 45. | 5.912E-07          | 6.753E-07 | 7.498E-07                                                                | 8.153E-07 | 8.734E-07 | 9.251E-07 | 9.714E-07 | 1.013E-06 | 1.052E-06 | 1.089E-06 |  |  |
| PBZN          | 45. | 5.912E-07          | 6.753E-07 | 7.498E-07                                                                | 8.153E-07 | 8.734E-07 | 9.251E-07 | 9.714E-07 | 1.013E-06 | 1.052E-06 | 1.089E-06 |  |  |
| MAPAN         | 45. | 5.912E-07          | 6.753E-07 | 7.498E-07                                                                | 8.153E-07 | 8.734E-07 | 9.251E-07 | 9.714E-07 | 1.013E-06 | 1.052E-06 | 1.089E-06 |  |  |
| PAN           | 45. | 5.912E-07          | 6.753E-07 | 7.498E-07                                                                | 8.153E-07 | 8.734E-07 | 9.251E-07 | 9.714E-07 | 1.013E-06 | 1.052E-06 | 1.089E-06 |  |  |
| NO3-2         | 45. | 1.432E-01          | 1.447E-01 | 1.460E-01                                                                | 1.471E-01 | 1.482E-01 | 1.491E-01 | 1.500E-01 | 1.507E-01 | 1.514E-01 | 1.520E-01 |  |  |
| NO3-1         | 45. | 5.146E-03          | 5.193E-03 | 5.235E-03                                                                | 5.273E-03 | 5.306E-03 | 5.336E-03 | 5.364E-03 | 5.388E-03 | 5.411E-03 | 5.431E-03 |  |  |
| NO2           | 45. | 7.438E-03          | 7.956E-03 | 8.407E-03                                                                | 8.799E-03 | 9.139E-03 | 9.435E-03 | 9.690E-03 | 9.912E-03 | 1.010E-02 | 1.027E-02 |  |  |
| MVK           | 45. | 6.463E-07          | 7.354E-07 | 8.136E-07                                                                | 8.819E-07 | 9.417E-07 | 9.942E-07 | 1.040E-06 | 1.081E-06 | 1.118E-06 | 1.151E-06 |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |

| Espèce modèle |                    |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
|---------------|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| suite         | angle zénithal (°) | suite     | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
| MGLY          | 45.                | 2.137E-04 | 2.275E-04                                                                | 2.395E-04 | 2.500E-04 | 2.592E-04 | 2.672E-04 | 2.741E-04 | 2.802E-04 | 2.856E-04 | 2.903E-04 |  |  |  |
| IPRD          | 45.                | 1.766E-06 | 2.003E-06                                                                | 2.211E-06 | 2.392E-06 | 2.551E-06 | 2.691E-06 | 2.813E-06 | 2.921E-06 | 3.018E-06 | 3.107E-06 |  |  |  |
| MACR          | 45.                | 1.766E-06 | 2.003E-06                                                                | 2.211E-06 | 2.392E-06 | 2.551E-06 | 2.691E-06 | 2.813E-06 | 2.921E-06 | 3.018E-06 | 3.107E-06 |  |  |  |
| HCHO-1        | 45.                | 2.586E-05 | 2.959E-05                                                                | 3.285E-05 | 3.570E-05 | 3.818E-05 | 4.036E-05 | 4.227E-05 | 4.395E-05 | 4.544E-05 | 4.682E-05 |  |  |  |
| HCHO-2        | 45.                | 2.445E-05 | 2.766E-05                                                                | 3.046E-05 | 3.289E-05 | 3.500E-05 | 3.684E-05 | 3.845E-05 | 3.985E-05 | 4.108E-05 | 4.219E-05 |  |  |  |
| GLY-07R       | 45.                | 1.594E-04 | 1.705E-04                                                                | 1.801E-04 | 1.885E-04 | 1.959E-04 | 2.022E-04 | 2.077E-04 | 2.126E-04 | 2.167E-04 | 2.204E-04 |  |  |  |
| GLY-07M       | 45.                | 5.854E-05 | 6.402E-05                                                                | 6.882E-05 | 7.302E-05 | 7.669E-05 | 7.989E-05 | 8.271E-05 | 8.518E-05 | 8.738E-05 | 8.937E-05 |  |  |  |
| OCHO          | 45.                | 2.511E-06 | 2.960E-06                                                                | 3.365E-06 | 3.727E-06 | 4.056E-06 | 4.356E-06 | 4.632E-06 | 4.890E-06 | 5.136E-06 | 5.390E-06 |  |  |  |
| RCHO          | 45.                | 1.084E-05 | 1.260E-05                                                                | 1.416E-05 | 1.553E-05 | 1.676E-05 | 1.786E-05 | 1.885E-05 | 1.976E-05 | 2.059E-05 | 2.141E-05 |  |  |  |
| BACL          | 45.                | 3.117E-04 | 3.301E-04                                                                | 3.461E-04 | 3.601E-04 | 3.722E-04 | 3.828E-04 | 3.920E-04 | 3.999E-04 | 4.068E-04 | 4.129E-04 |  |  |  |
| ACET          | 45.                | 4.358E-06 | 5.039E-06                                                                | 5.644E-06 | 6.177E-06 | 6.651E-06 | 7.074E-06 | 7.453E-06 | 7.797E-06 | 8.115E-06 | 8.425E-06 |  |  |  |
| PRD2          | 45.                | 4.352E-08 | 5.045E-08                                                                | 5.660E-08 | 6.204E-08 | 6.689E-08 | 7.123E-08 | 7.513E-08 | 7.869E-08 | 8.198E-08 | 8.523E-08 |  |  |  |
| NPHE          | 45.                | 1.502E-05 | 1.599E-05                                                                | 1.683E-05 | 1.756E-05 | 1.820E-05 | 1.875E-05 | 1.923E-05 | 1.964E-05 | 2.000E-05 | 2.032E-05 |  |  |  |
| NPHE-2        | 45.                | 1.502E-04 | 1.599E-04                                                                | 1.683E-04 | 1.756E-04 | 1.820E-04 | 1.875E-04 | 1.923E-04 | 1.964E-04 | 2.000E-04 | 2.032E-04 |  |  |  |
| O3-1          | 30.                | 2.176E-05 | 2.572E-05                                                                | 2.932E-05 | 3.256E-05 | 3.554E-05 | 3.832E-05 | 4.095E-05 | 4.355E-05 | 4.620E-05 | 4.929E-05 |  |  |  |
| HONO          | 30.                | 1.458E-03 | 1.547E-03                                                                | 1.623E-03 | 1.687E-03 | 1.742E-03 | 1.788E-03 | 1.827E-03 | 1.859E-03 | 1.887E-03 | 1.910E-03 |  |  |  |
| AFG2          | 30.                | 4.816E-03 | 5.226E-03                                                                | 5.575E-03 | 5.872E-03 | 6.124E-03 | 6.339E-03 | 6.521E-03 | 6.676E-03 | 6.810E-03 | 6.927E-03 |  |  |  |
| AFG1          | 30.                | 4.816E-03 | 5.226E-03                                                                | 5.575E-03 | 5.872E-03 | 6.124E-03 | 6.339E-03 | 6.521E-03 | 6.676E-03 | 6.810E-03 | 6.927E-03 |  |  |  |
| BALD          | 30.                | 4.111E-05 | 4.447E-05                                                                | 4.734E-05 | 4.977E-05 | 5.183E-05 | 5.358E-05 | 5.506E-05 | 5.631E-05 | 5.739E-05 | 5.833E-05 |  |  |  |
| XOOH          | 30.                | 5.132E-06 | 5.687E-06                                                                | 6.163E-06 | 6.568E-06 | 6.914E-06 | 7.209E-06 | 7.461E-06 | 7.679E-06 | 7.868E-06 | 8.042E-06 |  |  |  |
| COOH          | 30.                | 5.132E-06 | 5.687E-06                                                                | 6.163E-06 | 6.568E-06 | 6.914E-06 | 7.209E-06 | 7.461E-06 | 7.679E-06 | 7.868E-06 | 8.042E-06 |  |  |  |
| H2O2          | 30.                | 7.278E-06 | 8.118E-06                                                                | 8.838E-06 | 9.451E-06 | 9.974E-06 | 1.042E-05 | 1.080E-05 | 1.113E-05 | 1.142E-05 | 1.169E-05 |  |  |  |
| HNO3          | 30.                | 6.152E-07 | 7.043E-07                                                                | 7.821E-07 | 8.494E-07 | 9.083E-07 | 9.600E-07 | 1.006E-06 | 1.047E-06 | 1.086E-06 | 1.125E-06 |  |  |  |
| HNO4          | 30.                | 6.388E-06 | 7.225E-06                                                                | 7.949E-06 | 8.570E-06 | 9.107E-06 | 9.572E-06 | 9.978E-06 | 1.034E-05 | 1.066E-05 | 1.098E-05 |  |  |  |
| RNO3          | 30.                | 2.807E-06 | 3.207E-06                                                                | 3.554E-06 | 3.852E-06 | 4.110E-06 | 4.335E-06 | 4.532E-06 | 4.707E-06 | 4.867E-06 | 5.024E-06 |  |  |  |
| MEK           | 30.                | 2.035E-06 | 2.329E-06                                                                | 2.584E-06 | 2.803E-06 | 2.993E-06 | 3.159E-06 | 3.304E-06 | 3.433E-06 | 3.551E-06 | 3.666E-06 |  |  |  |
| PAN2          | 30.                | 7.454E-07 | 8.425E-07                                                                | 9.264E-07 | 9.986E-07 | 1.061E-06 | 1.115E-06 | 1.163E-06 | 1.205E-06 | 1.243E-06 | 1.281E-06 |  |  |  |
| PBZN          | 30.                | 7.454E-07 | 8.425E-07                                                                | 9.264E-07 | 9.986E-07 | 1.061E-06 | 1.115E-06 | 1.163E-06 | 1.205E-06 | 1.243E-06 | 1.281E-06 |  |  |  |
| MAPAN         | 30.                | 7.454E-07 | 8.425E-07                                                                | 9.264E-07 | 9.986E-07 | 1.061E-06 | 1.115E-06 | 1.163E-06 | 1.205E-06 | 1.243E-06 | 1.281E-06 |  |  |  |
| à suivre...   |                    |           | à suivre...                                                              |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |

| Espèce modèle |                    |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |  |
|---------------|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| suite         | angle zénithal (°) | suite     | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |  |
| PAN           | 30.                | 7.454E-07 | 8.425E-07                                                                | 9.264E-07 | 9.986E-07 | 1.061E-06 | 1.115E-06 | 1.163E-06 | 1.205E-06 | 1.243E-06 | 1.281E-06 |  |
| NO3-2         | 30.                | 1.503E-01 | 1.516E-01                                                                | 1.527E-01 | 1.536E-01 | 1.545E-01 | 1.552E-01 | 1.559E-01 | 1.565E-01 | 1.570E-01 | 1.575E-01 |  |
| NO3-1         | 30.                | 5.395E-03 | 5.434E-03                                                                | 5.468E-03 | 5.499E-03 | 5.526E-03 | 5.550E-03 | 5.572E-03 | 5.591E-03 | 5.609E-03 | 5.626E-03 |  |
| NO2           | 30.                | 8.386E-03 | 8.895E-03                                                                | 9.329E-03 | 9.697E-03 | 1.001E-02 | 1.027E-02 | 1.050E-02 | 1.068E-02 | 1.084E-02 | 1.098E-02 |  |
| MVK           | 30.                | 7.998E-07 | 8.992E-07                                                                | 9.841E-07 | 1.056E-06 | 1.117E-06 | 1.170E-06 | 1.214E-06 | 1.252E-06 | 1.285E-06 | 1.314E-06 |  |
| MGLY          | 30.                | 2.401E-04 | 2.538E-04                                                                | 2.655E-04 | 2.755E-04 | 2.840E-04 | 2.912E-04 | 2.974E-04 | 3.026E-04 | 3.071E-04 | 3.111E-04 |  |
| IPRD          | 30.                | 2.175E-06 | 2.438E-06                                                                | 2.663E-06 | 2.854E-06 | 3.016E-06 | 3.154E-06 | 3.271E-06 | 3.372E-06 | 3.459E-06 | 3.537E-06 |  |
| MACR          | 30.                | 2.175E-06 | 2.438E-06                                                                | 2.663E-06 | 2.854E-06 | 3.016E-06 | 3.154E-06 | 3.271E-06 | 3.372E-06 | 3.459E-06 | 3.537E-06 |  |
| HCHO-1        | 30.                | 3.216E-05 | 3.631E-05                                                                | 3.985E-05 | 4.284E-05 | 4.539E-05 | 4.754E-05 | 4.937E-05 | 5.093E-05 | 5.227E-05 | 5.347E-05 |  |
| HCHO-2        | 30.                | 2.978E-05 | 3.327E-05                                                                | 3.625E-05 | 3.875E-05 | 4.087E-05 | 4.265E-05 | 4.416E-05 | 4.542E-05 | 4.650E-05 | 4.743E-05 |  |
| GLY-07R       | 30.                | 1.800E-04 | 1.910E-04                                                                | 2.004E-04 | 2.084E-04 | 2.152E-04 | 2.210E-04 | 2.258E-04 | 2.300E-04 | 2.335E-04 | 2.365E-04 |  |
| GLY-07M       | 30.                | 6.842E-05 | 7.423E-05                                                                | 7.919E-05 | 8.342E-05 | 8.702E-05 | 9.008E-05 | 9.269E-05 | 9.492E-05 | 9.685E-05 | 9.856E-05 |  |
| CCHO          | 30.                | 3.435E-06 | 3.993E-06                                                                | 4.484E-06 | 4.912E-06 | 5.290E-06 | 5.625E-06 | 5.926E-06 | 6.201E-06 | 6.460E-06 | 6.726E-06 |  |
| RCHO          | 30.                | 1.415E-05 | 1.622E-05                                                                | 1.801E-05 | 1.955E-05 | 2.089E-05 | 2.204E-05 | 2.305E-05 | 2.395E-05 | 2.475E-05 | 2.552E-05 |  |
| BACL          | 30.                | 3.472E-04 | 3.649E-04                                                                | 3.801E-04 | 3.930E-04 | 4.040E-04 | 4.133E-04 | 4.213E-04 | 4.280E-04 | 4.337E-04 | 4.386E-04 |  |
| ACET          | 30.                | 5.620E-06 | 6.417E-06                                                                | 7.106E-06 | 7.698E-06 | 8.211E-06 | 8.655E-06 | 9.043E-06 | 9.386E-06 | 9.697E-06 | 9.998E-06 |  |
| PRD2          | 30.                | 5.651E-08 | 6.467E-08                                                                | 7.175E-08 | 7.784E-08 | 8.313E-08 | 8.773E-08 | 9.176E-08 | 9.535E-08 | 9.861E-08 | 1.018E-07 |  |
| NPHE          | 30.                | 1.683E-05 | 1.777E-05                                                                | 1.858E-05 | 1.926E-05 | 1.984E-05 | 2.033E-05 | 2.074E-05 | 2.109E-05 | 2.139E-05 | 2.164E-05 |  |
| NPHE-2        | 30.                | 1.683E-04 | 1.777E-04                                                                | 1.858E-04 | 1.926E-04 | 1.984E-04 | 2.033E-04 | 2.074E-04 | 2.109E-04 | 2.139E-04 | 2.164E-04 |  |
| O3-1          | 15.                | 2.650E-05 | 3.117E-05                                                                | 3.542E-05 | 3.922E-05 | 4.271E-05 | 4.596E-05 | 4.905E-05 | 5.209E-05 | 5.523E-05 | 5.892E-05 |  |
| HONO          | 15.                | 1.547E-03 | 1.635E-03                                                                | 1.709E-03 | 1.771E-03 | 1.823E-03 | 1.866E-03 | 1.902E-03 | 1.931E-03 | 1.956E-03 | 1.976E-03 |  |
| AFG2          | 15.                | 5.207E-03 | 5.626E-03                                                                | 5.979E-03 | 6.275E-03 | 6.523E-03 | 6.730E-03 | 6.904E-03 | 7.049E-03 | 7.172E-03 | 7.279E-03 |  |
| AFG1          | 15.                | 5.207E-03 | 5.626E-03                                                                | 5.979E-03 | 6.275E-03 | 6.523E-03 | 6.730E-03 | 6.904E-03 | 7.049E-03 | 7.172E-03 | 7.279E-03 |  |
| BALD          | 15.                | 4.428E-05 | 4.770E-05                                                                | 5.058E-05 | 5.299E-05 | 5.501E-05 | 5.669E-05 | 5.809E-05 | 5.927E-05 | 6.026E-05 | 6.112E-05 |  |
| XOOH          | 15.                | 5.650E-06 | 6.230E-06                                                                | 6.721E-06 | 7.134E-06 | 7.480E-06 | 7.772E-06 | 8.017E-06 | 8.226E-06 | 8.405E-06 | 8.567E-06 |  |
| COOH          | 15.                | 5.650E-06 | 6.230E-06                                                                | 6.721E-06 | 7.134E-06 | 7.480E-06 | 7.772E-06 | 8.017E-06 | 8.226E-06 | 8.405E-06 | 8.567E-06 |  |
| H2O2          | 15.                | 8.057E-06 | 8.938E-06                                                                | 9.685E-06 | 1.031E-05 | 1.084E-05 | 1.128E-05 | 1.166E-05 | 1.197E-05 | 1.225E-05 | 1.250E-05 |  |
| HNO3          | 15.                | 7.048E-07 | 8.022E-07                                                                | 8.864E-07 | 9.584E-07 | 1.021E-06 | 1.075E-06 | 1.123E-06 | 1.166E-06 | 1.206E-06 | 1.247E-06 |  |
| HNO4          | 15.                | 7.191E-06 | 8.089E-06                                                                | 8.857E-06 | 9.508E-06 | 1.006E-05 | 1.054E-05 | 1.095E-05 | 1.131E-05 | 1.164E-05 | 1.196E-05 |  |
| à suivre...   |                    |           | à suivre...                                                              |           |           |           |           |           |           |           |           |  |

| Espèce modèle |     | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
|---------------|-----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| suite         |     | suite              |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |
| RNO3          | 15. | 3.194E-06          | 3.627E-06 | 3.997E-06                                                                | 4.312E-06 | 4.581E-06 | 4.813E-06 | 5.013E-06 | 5.190E-06 | 5.350E-06 | 5.507E-06 |  |  |  |  |
| MEK           | 15. | 2.322E-06          | 2.640E-06 | 2.913E-06                                                                | 3.144E-06 | 3.343E-06 | 3.513E-06 | 3.660E-06 | 3.789E-06 | 3.906E-06 | 4.020E-06 |  |  |  |  |
| PAN2          | 15. | 8.391E-07          | 9.433E-07 | 1.033E-06                                                                | 1.108E-06 | 1.173E-06 | 1.229E-06 | 1.277E-06 | 1.320E-06 | 1.358E-06 | 1.396E-06 |  |  |  |  |
| PBZN          | 15. | 8.391E-07          | 9.433E-07 | 1.033E-06                                                                | 1.108E-06 | 1.173E-06 | 1.229E-06 | 1.277E-06 | 1.320E-06 | 1.358E-06 | 1.396E-06 |  |  |  |  |
| MAPAN         | 15. | 8.391E-07          | 9.433E-07 | 1.033E-06                                                                | 1.108E-06 | 1.173E-06 | 1.229E-06 | 1.277E-06 | 1.320E-06 | 1.358E-06 | 1.396E-06 |  |  |  |  |
| PAN           | 15. | 8.391E-07          | 9.433E-07 | 1.033E-06                                                                | 1.108E-06 | 1.173E-06 | 1.229E-06 | 1.277E-06 | 1.320E-06 | 1.358E-06 | 1.396E-06 |  |  |  |  |
| NO3-2         | 15. | 1.544E-01          | 1.555E-01 | 1.565E-01                                                                | 1.573E-01 | 1.581E-01 | 1.587E-01 | 1.593E-01 | 1.599E-01 | 1.604E-01 | 1.608E-01 |  |  |  |  |
| NO3-1         | 15. | 5.536E-03          | 5.571E-03 | 5.601E-03                                                                | 5.629E-03 | 5.653E-03 | 5.674E-03 | 5.693E-03 | 5.710E-03 | 5.726E-03 | 5.740E-03 |  |  |  |  |
| NO2           | 15. | 8.900E-03          | 9.402E-03 | 9.825E-03                                                                | 1.018E-02 | 1.047E-02 | 1.072E-02 | 1.093E-02 | 1.110E-02 | 1.124E-02 | 1.135E-02 |  |  |  |  |
| MVK           | 15. | 8.892E-07          | 9.935E-07 | 1.081E-06                                                                | 1.155E-06 | 1.216E-06 | 1.268E-06 | 1.311E-06 | 1.347E-06 | 1.378E-06 | 1.405E-06 |  |  |  |  |
| MGLY          | 15. | 2.546E-04          | 2.682E-04 | 2.797E-04                                                                | 2.894E-04 | 2.975E-04 | 3.043E-04 | 3.101E-04 | 3.149E-04 | 3.190E-04 | 3.225E-04 |  |  |  |  |
| IPRD          | 15. | 2.412E-06          | 2.688E-06 | 2.921E-06                                                                | 3.115E-06 | 3.278E-06 | 3.414E-06 | 3.527E-06 | 3.623E-06 | 3.704E-06 | 3.775E-06 |  |  |  |  |
| MACR          | 15. | 2.412E-06          | 2.688E-06 | 2.921E-06                                                                | 3.115E-06 | 3.278E-06 | 3.414E-06 | 3.527E-06 | 3.623E-06 | 3.704E-06 | 3.775E-06 |  |  |  |  |
| HCHO-1        | 15. | 3.582E-05          | 4.017E-05 | 4.383E-05                                                                | 4.688E-05 | 4.943E-05 | 5.156E-05 | 5.333E-05 | 5.481E-05 | 5.606E-05 | 5.716E-05 |  |  |  |  |
| HCHO-2        | 15. | 3.281E-05          | 3.644E-05 | 3.948E-05                                                                | 4.201E-05 | 4.411E-05 | 4.584E-05 | 4.728E-05 | 4.846E-05 | 4.945E-05 | 5.028E-05 |  |  |  |  |
| GLY-07R       | 15. | 1.912E-04          | 2.022E-04 | 2.114E-04                                                                | 2.192E-04 | 2.257E-04 | 2.311E-04 | 2.356E-04 | 2.394E-04 | 2.425E-04 | 2.452E-04 |  |  |  |  |
| GLY-07M       | 15. | 7.402E-05          | 7.997E-05 | 8.500E-05                                                                | 8.922E-05 | 9.276E-05 | 9.573E-05 | 9.822E-05 | 1.003E-04 | 1.021E-04 | 1.037E-04 |  |  |  |  |
| OCHO          | 15. | 4.027E-06          | 4.647E-06 | 5.186E-06                                                                | 5.650E-06 | 6.055E-06 | 6.409E-06 | 6.723E-06 | 7.007E-06 | 7.273E-06 | 7.547E-06 |  |  |  |  |
| RCHO          | 15. | 1.618E-05          | 1.841E-05 | 2.032E-05                                                                | 2.194E-05 | 2.331E-05 | 2.449E-05 | 2.550E-05 | 2.638E-05 | 2.716E-05 | 2.790E-05 |  |  |  |  |
| BACL          | 15. | 3.664E-04          | 3.837E-04 | 3.984E-04                                                                | 4.107E-04 | 4.211E-04 | 4.298E-04 | 4.371E-04 | 4.432E-04 | 4.483E-04 | 4.526E-04 |  |  |  |  |
| ACET          | 15. | 6.390E-06          | 7.248E-06 | 7.982E-06                                                                | 8.605E-06 | 9.135E-06 | 9.589E-06 | 9.980E-06 | 1.032E-05 | 1.063E-05 | 1.092E-05 |  |  |  |  |
| PRD2          | 15. | 6.450E-08          | 7.333E-08 | 8.090E-08                                                                | 8.733E-08 | 9.283E-08 | 9.755E-08 | 1.016E-07 | 1.052E-07 | 1.085E-07 | 1.117E-07 |  |  |  |  |
| NPHE          | 15. | 1.781E-05          | 1.874E-05 | 1.951E-05                                                                | 2.017E-05 | 2.072E-05 | 2.117E-05 | 2.155E-05 | 2.187E-05 | 2.213E-05 | 2.235E-05 |  |  |  |  |
| NPHE-2        | 15. | 1.781E-04          | 1.874E-04 | 1.951E-04                                                                | 2.017E-04 | 2.072E-04 | 2.117E-04 | 2.155E-04 | 2.187E-04 | 2.213E-04 | 2.235E-04 |  |  |  |  |
| O3-1          | 0.  | 2.823E-05          | 3.315E-05 | 3.763E-05                                                                | 4.165E-05 | 4.533E-05 | 4.875E-05 | 5.200E-05 | 5.521E-05 | 5.852E-05 | 6.243E-05 |  |  |  |  |
| HONO          | 0.  | 1.576E-03          | 1.663E-03 | 1.736E-03                                                                | 1.798E-03 | 1.848E-03 | 1.891E-03 | 1.925E-03 | 1.954E-03 | 1.978E-03 | 1.997E-03 |  |  |  |  |
| AFG2          | 0.  | 5.333E-03          | 5.755E-03 | 6.109E-03                                                                | 6.405E-03 | 6.651E-03 | 6.856E-03 | 7.026E-03 | 7.168E-03 | 7.288E-03 | 7.391E-03 |  |  |  |  |
| AFG1          | 0.  | 5.333E-03          | 5.755E-03 | 6.109E-03                                                                | 6.405E-03 | 6.651E-03 | 6.856E-03 | 7.026E-03 | 7.168E-03 | 7.288E-03 | 7.391E-03 |  |  |  |  |
| à suivre...   |     | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |  |

| Espèce modèle |    | angle zénithal (°) |           | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
|---------------|----|--------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| suite         |    | suite              |           | suite                                                                    |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |
| BALD          | 0. | 4.531E-05          | 4.874E-05 | 5.162E-05                                                                | 5.403E-05 | 5.603E-05 | 5.769E-05 | 5.907E-05 | 6.022E-05 | 6.118E-05 | 6.202E-05 | 6.202E-05 |  |  |  |
| XOOH          | 0. | 5.819E-06          | 6.407E-06 | 6.903E-06                                                                | 7.317E-06 | 7.664E-06 | 7.954E-06 | 8.197E-06 | 8.403E-06 | 8.578E-06 | 8.737E-06 | 8.737E-06 |  |  |  |
| COOH          | 0. | 5.819E-06          | 6.407E-06 | 6.903E-06                                                                | 7.317E-06 | 7.664E-06 | 7.954E-06 | 8.197E-06 | 8.403E-06 | 8.578E-06 | 8.737E-06 | 8.737E-06 |  |  |  |
| H2O2          | 0. | 8.312E-06          | 9.207E-06 | 9.961E-06                                                                | 1.059E-05 | 1.112E-05 | 1.156E-05 | 1.193E-05 | 1.225E-05 | 1.252E-05 | 1.276E-05 | 1.276E-05 |  |  |  |
| HNO3          | 0. | 7.352E-07          | 8.354E-07 | 9.217E-07                                                                | 9.954E-07 | 1.059E-06 | 1.114E-06 | 1.163E-06 | 1.206E-06 | 1.247E-06 | 1.288E-06 | 1.288E-06 |  |  |  |
| HNO4          | 0. | 7.460E-06          | 8.377E-06 | 9.159E-06                                                                | 9.820E-06 | 1.038E-05 | 1.086E-05 | 1.127E-05 | 1.164E-05 | 1.196E-05 | 1.228E-05 | 1.228E-05 |  |  |  |
| RNO3          | 0. | 3.325E-06          | 3.767E-06 | 4.145E-06                                                                | 4.465E-06 | 4.738E-06 | 4.972E-06 | 5.174E-06 | 5.351E-06 | 5.511E-06 | 5.669E-06 | 5.669E-06 |  |  |  |
| MEK           | 0. | 2.419E-06          | 2.745E-06 | 3.023E-06                                                                | 3.258E-06 | 3.459E-06 | 3.630E-06 | 3.778E-06 | 3.908E-06 | 4.024E-06 | 4.138E-06 | 4.138E-06 |  |  |  |
| PAN2          | 0. | 8.706E-07          | 9.771E-07 | 1.068E-06                                                                | 1.145E-06 | 1.211E-06 | 1.267E-06 | 1.315E-06 | 1.358E-06 | 1.397E-06 | 1.435E-06 | 1.435E-06 |  |  |  |
| PBZN          | 0. | 8.706E-07          | 9.771E-07 | 1.068E-06                                                                | 1.145E-06 | 1.211E-06 | 1.267E-06 | 1.315E-06 | 1.358E-06 | 1.397E-06 | 1.435E-06 | 1.435E-06 |  |  |  |
| MAPAN         | 0. | 8.706E-07          | 9.771E-07 | 1.068E-06                                                                | 1.145E-06 | 1.211E-06 | 1.267E-06 | 1.315E-06 | 1.358E-06 | 1.397E-06 | 1.435E-06 | 1.435E-06 |  |  |  |
| PAN           | 0. | 8.706E-07          | 9.771E-07 | 1.068E-06                                                                | 1.145E-06 | 1.211E-06 | 1.267E-06 | 1.315E-06 | 1.358E-06 | 1.397E-06 | 1.435E-06 | 1.435E-06 |  |  |  |
| NO3-2         | 0. | 1.557E-01          | 1.568E-01 | 1.577E-01                                                                | 1.585E-01 | 1.593E-01 | 1.599E-01 | 1.605E-01 | 1.610E-01 | 1.614E-01 | 1.619E-01 | 1.619E-01 |  |  |  |
| NO3-1         | 0. | 5.583E-03          | 5.616E-03 | 5.645E-03                                                                | 5.671E-03 | 5.694E-03 | 5.715E-03 | 5.733E-03 | 5.750E-03 | 5.765E-03 | 5.778E-03 | 5.778E-03 |  |  |  |
| NO2           | 0. | 9.064E-03          | 9.563E-03 | 9.982E-03                                                                | 1.033E-02 | 1.062E-02 | 1.086E-02 | 1.106E-02 | 1.123E-02 | 1.136E-02 | 1.148E-02 | 1.148E-02 |  |  |  |
| MVK           | 0. | 9.185E-07          | 1.024E-06 | 1.113E-06                                                                | 1.187E-06 | 1.248E-06 | 1.300E-06 | 1.342E-06 | 1.378E-06 | 1.408E-06 | 1.434E-06 | 1.434E-06 |  |  |  |
| MGLY          | 0. | 2.593E-04          | 2.728E-04 | 2.842E-04                                                                | 2.938E-04 | 3.018E-04 | 3.085E-04 | 3.141E-04 | 3.188E-04 | 3.228E-04 | 3.262E-04 | 3.262E-04 |  |  |  |
| IPRD          | 0. | 2.490E-06          | 2.769E-06 | 3.004E-06                                                                | 3.199E-06 | 3.362E-06 | 3.497E-06 | 3.609E-06 | 3.703E-06 | 3.782E-06 | 3.852E-06 | 3.852E-06 |  |  |  |
| MACR          | 0. | 2.490E-06          | 2.769E-06 | 3.004E-06                                                                | 3.199E-06 | 3.362E-06 | 3.497E-06 | 3.609E-06 | 3.703E-06 | 3.782E-06 | 3.852E-06 | 3.852E-06 |  |  |  |
| HCHO-1        | 0. | 3.701E-05          | 4.142E-05 | 4.511E-05                                                                | 4.818E-05 | 5.073E-05 | 5.285E-05 | 5.459E-05 | 5.605E-05 | 5.727E-05 | 5.834E-05 | 5.834E-05 |  |  |  |
| HCHO-2        | 0. | 3.380E-05          | 3.746E-05 | 4.052E-05                                                                | 4.305E-05 | 4.514E-05 | 4.686E-05 | 4.827E-05 | 4.943E-05 | 5.038E-05 | 5.118E-05 | 5.118E-05 |  |  |  |
| GLY-07R       | 0. | 1.948E-04          | 2.058E-04 | 2.149E-04                                                                | 2.226E-04 | 2.290E-04 | 2.343E-04 | 2.387E-04 | 2.424E-04 | 2.454E-04 | 2.480E-04 | 2.480E-04 |  |  |  |
| GLY-07M       | 0. | 7.584E-05          | 8.183E-05 | 8.687E-05                                                                | 9.109E-05 | 9.461E-05 | 9.754E-05 | 9.999E-05 | 1.020E-04 | 1.038E-04 | 1.053E-04 | 1.053E-04 |  |  |  |
| CCHO          | 0. | 4.230E-06          | 4.870E-06 | 5.425E-06                                                                | 5.901E-06 | 6.314E-06 | 6.674E-06 | 6.992E-06 | 7.280E-06 | 7.548E-06 | 7.824E-06 | 7.824E-06 |  |  |  |
| RCHO          | 0. | 1.685E-05          | 1.914E-05 | 2.108E-05                                                                | 2.272E-05 | 2.411E-05 | 2.529E-05 | 2.630E-05 | 2.717E-05 | 2.794E-05 | 2.867E-05 | 2.867E-05 |  |  |  |
| BACL          | 0. | 3.725E-04          | 3.897E-04 | 4.042E-04                                                                | 4.164E-04 | 4.266E-04 | 4.351E-04 | 4.421E-04 | 4.480E-04 | 4.530E-04 | 4.571E-04 | 4.571E-04 |  |  |  |
| ACET          | 0. | 6.648E-06          | 7.526E-06 | 8.274E-06                                                                | 8.905E-06 | 9.442E-06 | 9.898E-06 | 1.029E-05 | 1.063E-05 | 1.094E-05 | 1.123E-05 | 1.123E-05 |  |  |  |
| PRD2          | 0. | 6.718E-08          | 7.622E-08 | 8.395E-08                                                                | 9.048E-08 | 9.605E-08 | 1.008E-07 | 1.049E-07 | 1.085E-07 | 1.118E-07 | 1.149E-07 | 1.149E-07 |  |  |  |
| NPHE          | 0. | 1.812E-05          | 1.904E-05 | 1.981E-05                                                                | 2.046E-05 | 2.100E-05 | 2.144E-05 | 2.181E-05 | 2.212E-05 | 2.237E-05 | 2.258E-05 | 2.258E-05 |  |  |  |
| à suivre...   |    | à suivre...        |           |                                                                          |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |  |

| Éspèce modèle | angle zénithal (°) | Fréquences de photolyse (s <sup>-1</sup> ) en fonction de l'altitude (m) |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|---------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|               | <i>suite</i>       | <i>suite</i>                                                             |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| NPHE-2        | 0.                 | 1.812E-04                                                                | 1.904E-04 | 1.981E-04 | 2.046E-04 | 2.100E-04 | 2.144E-04 | 2.181E-04 | 2.212E-04 | 2.237E-04 | 2.258E-04 |



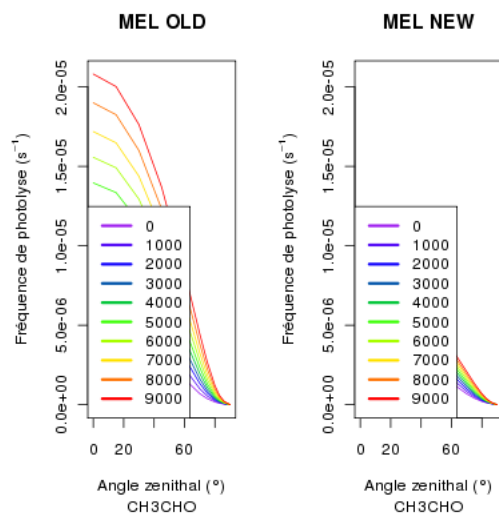


FIGURE E.1 – Fréquences de photolyse du  $\text{CH}_3\text{CHO}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

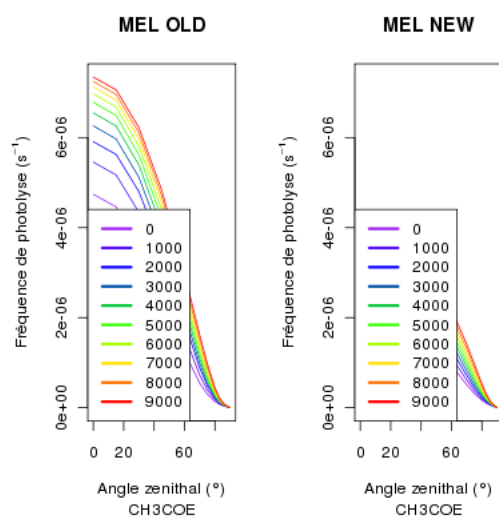


FIGURE E.2 – Fréquences de photolyse du  $\text{CH}_3\text{COE}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

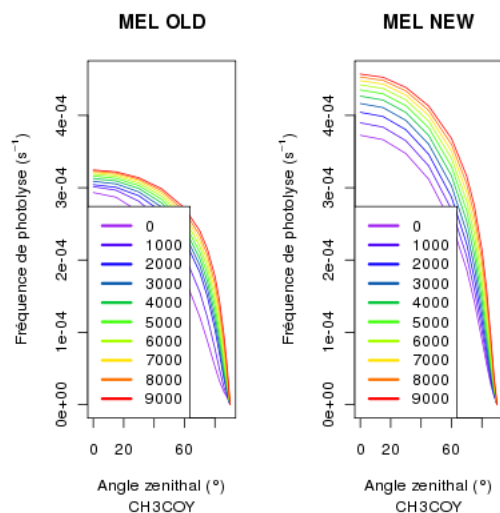


FIGURE E.3 – Fréquences de photolyse du  $\text{CH}_3\text{COY}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

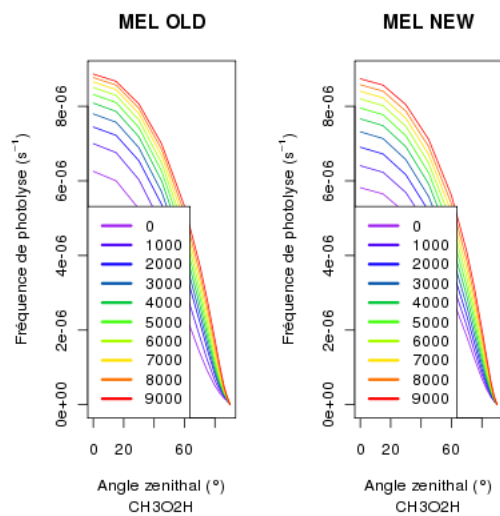


FIGURE E.4 – Fréquences de photolyse du  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

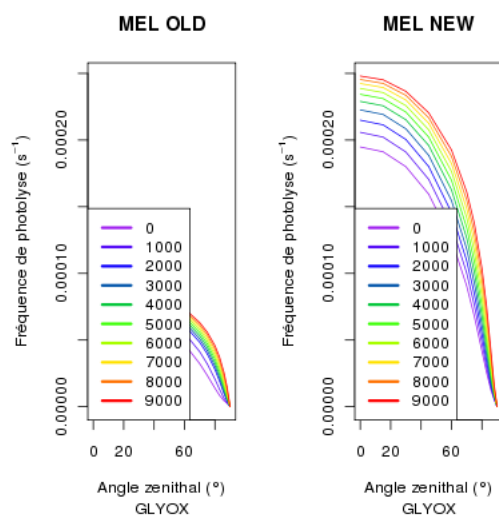


FIGURE E.5 – Fréquences de photolyse du GLYOX : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

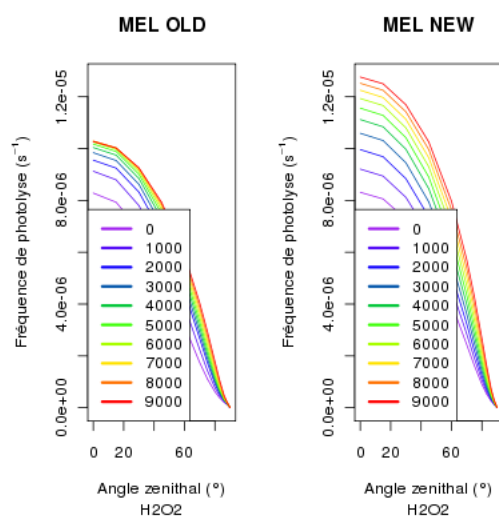


FIGURE E.6 – Fréquences de photolyse du  $\text{H}_2\text{O}_2$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

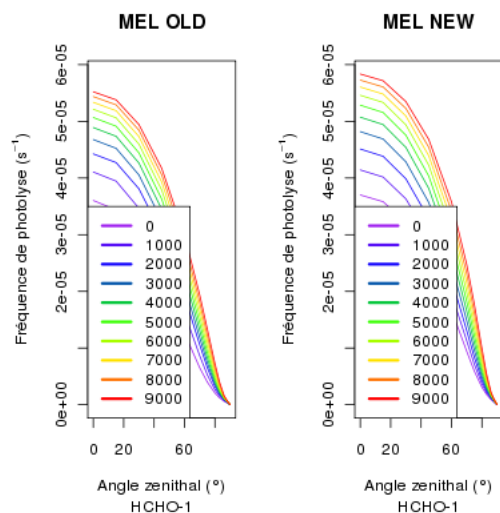


FIGURE E.7 – Fréquences de photolyse du HCHO-1 : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

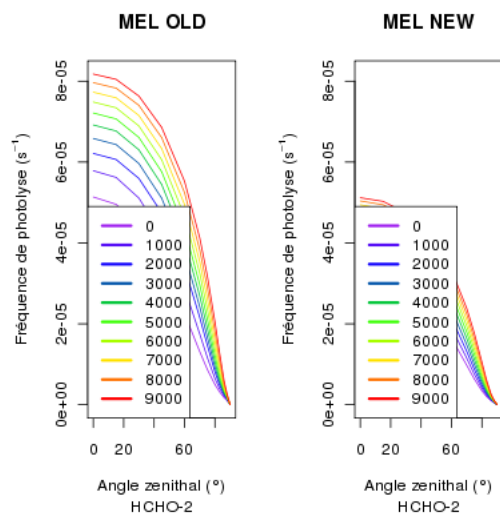


FIGURE E.8 – Fréquences de photolyse du HCHO-2 : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

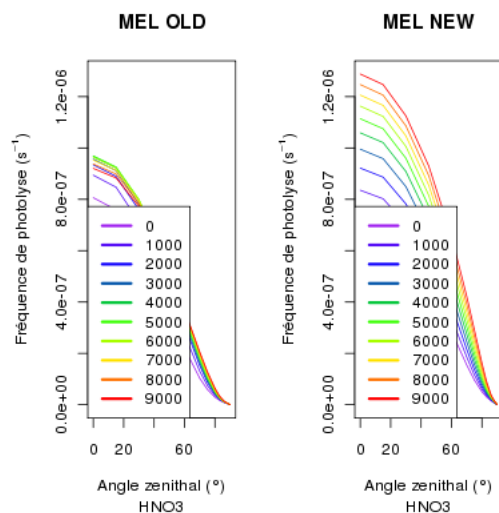


FIGURE E.9 – Fréquences de photolyse du  $\text{HNO}_3$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

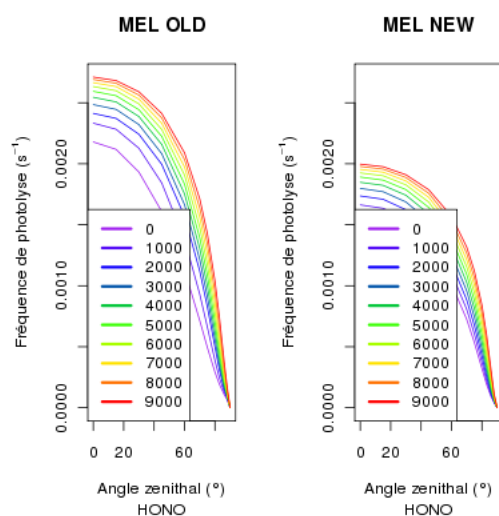


FIGURE E.10 – Fréquences de photolyse du  $\text{HONO}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

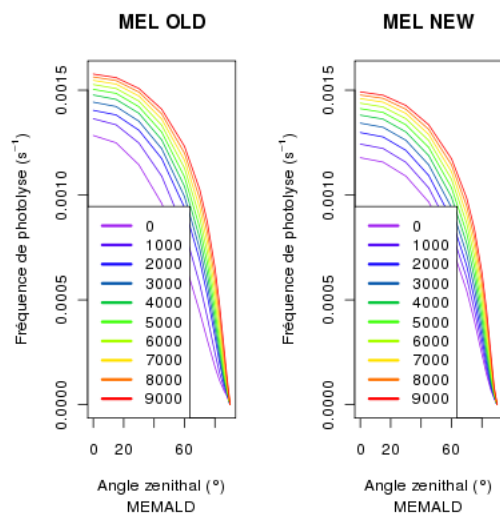


FIGURE E.11 – Fréquences de photolyse du MEMALD : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

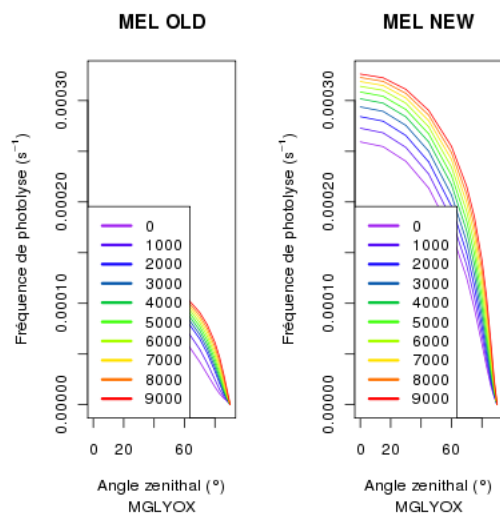


FIGURE E.12 – Fréquences de photolyse du MGLYOX : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

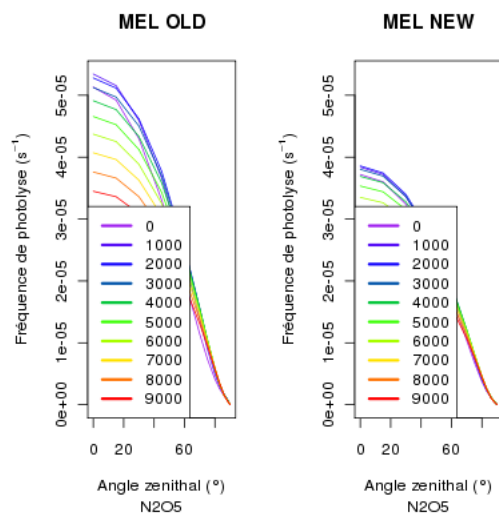


FIGURE E.13 – Fréquences de photolyse du  $\text{N}_2\text{O}_5$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

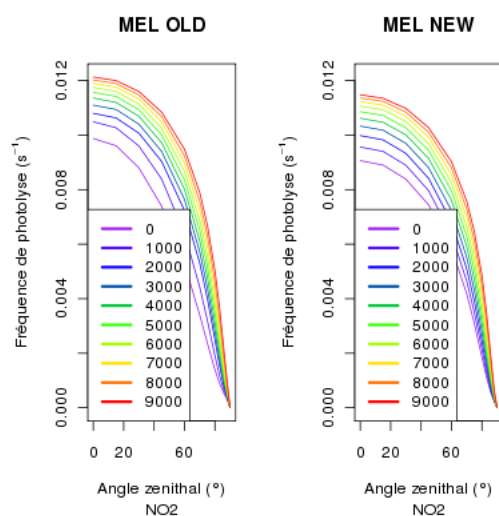


FIGURE E.14 – Fréquences de photolyse du  $\text{NO}_2$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

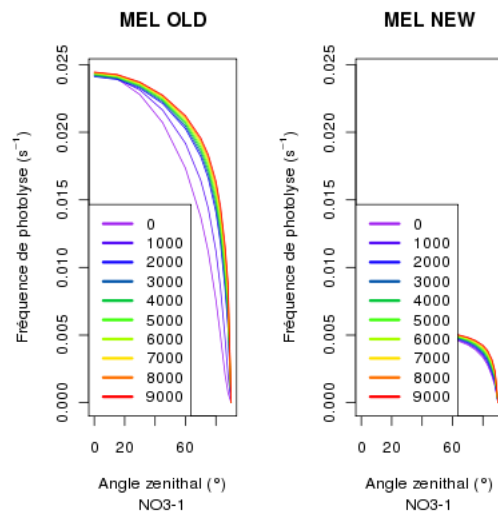


FIGURE E.15 – Fréquences de photolyse du  $\text{NO}_3\text{-1}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

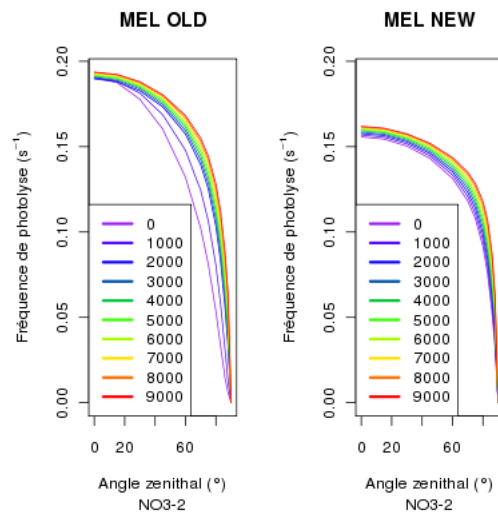


FIGURE E.16 – Fréquences de photolyse du  $\text{NO}_3\text{-2}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées



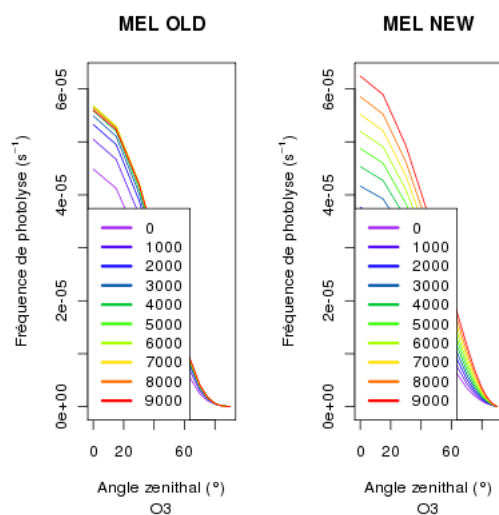


FIGURE E.17 – Fréquences de photolyse du  $O_3$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

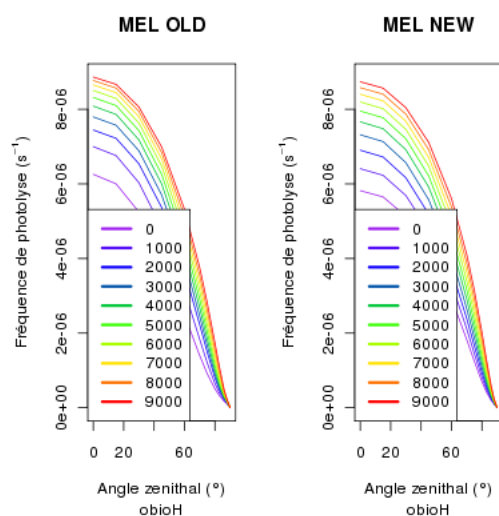


FIGURE E.18 – Fréquences de photolyse du obioH : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

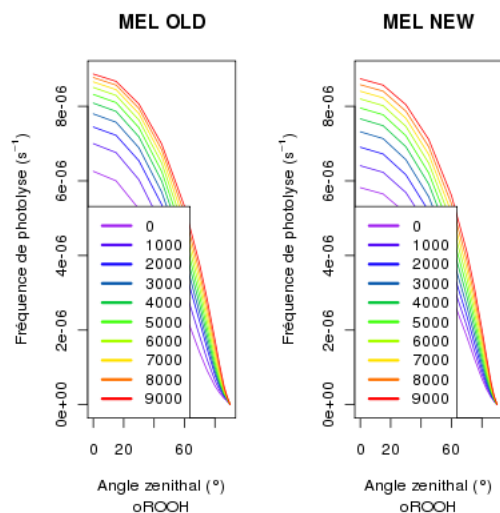


FIGURE E.19 – Fréquences de photolyse du  $\text{oROOH}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

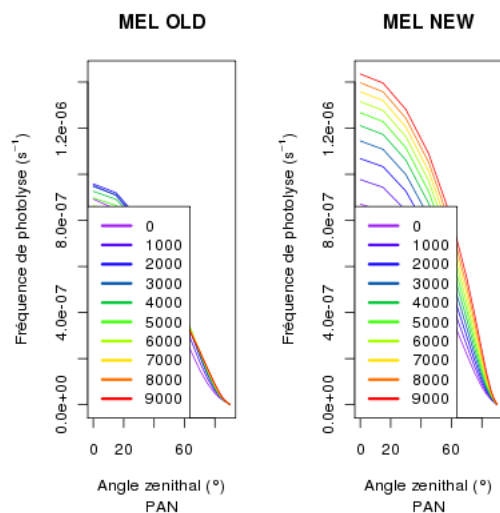


FIGURE E.20 – Fréquences de photolyse du  $\text{PAN}$  : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

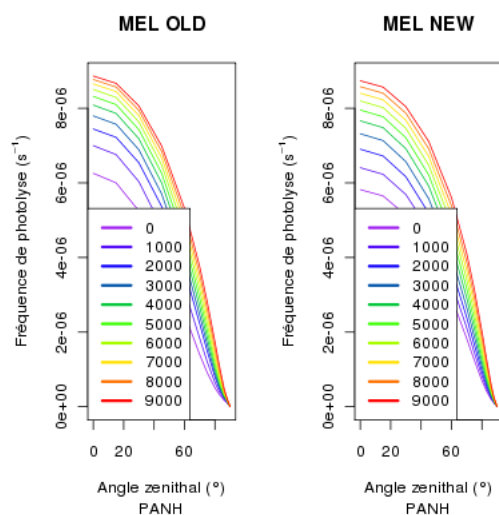


FIGURE E.21 – Fréquences de photolyse du PANH : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées

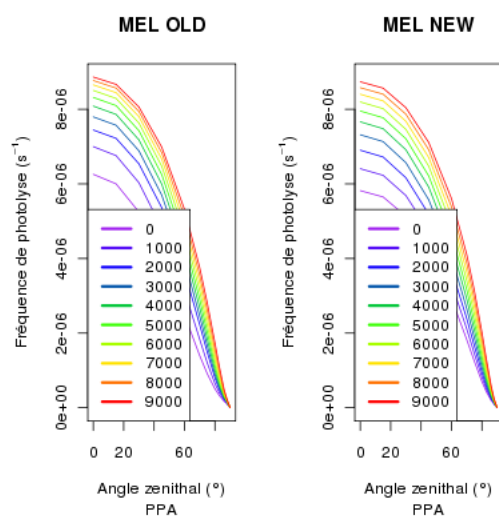


FIGURE E.22 – Fréquences de photolyse du PPA : à gauche les fréquences par défauts, à droites les fréquences recalculées



TABLE F.1 – Configuration des simulations réalisée

| Nom   | Période                               | Grille        | Résolution     | conditions aux limites   | Météorologie | Inventaire d'émissions | Schéma chimique | Autres                                                                             |
|-------|---------------------------------------|---------------|----------------|--------------------------|--------------|------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| MPOLI | Année 2005<br>20 Juin au 03 Août 2009 | Figure F.1.a) | 0,3°x0,2°      | MATCH-MIPC<br>+LMDz AERO | MM5          | TNO_MPOLI+LA           | MELCHIOR2       | Décrit par Sovief et <i>al.</i> , 2011<br>et Haller et <i>al.</i> , 2011a et 2011b |
| VALM  | 26 Juin au 28 Août 2005               | Figure F.1.b) | 0,16°x0,16°    | LMDz-INCA2               | MM5          | TNO_MPOLI+LA           | MELCHIOR2       | Fréquences de Photolyse recalculées avec TUV 4.6                                   |
| VALS  | 26 Juin au 28 Août 2005               | Figure F.1.b) | 0,16°x0,16°    | LMDz-INCA2               | MM5          | TNO_MPOLI+LA           | SAPRC-07-A      | Fréquences de Photolyse recalculées avec TUV 4.6                                   |
| SENS1 | 31 Mai au 02 Septembre 2005           | Figure F.1.b) | 0,16°x0,16°    | LMDz-INCA2               | MM5          | EMEP+LA                | MELCHIOR2       |                                                                                    |
| SENS2 | 26 Juin au 28 Août 2005               | Figure F.1.b) | 0,16°x0,16°    | LMDz-INCA2               | MM5          | TNO_MPOLI+LA           | SAPRC-07-A      |                                                                                    |
| ZB    | 20 Juillet au 13 Août                 | Figure F.1.c) | 0,5°x0,5°      | LMDz-INCA2               | WRF          | EMEP+LA                | MELCHIOR2       | Siour et <i>al.</i> , 2011                                                         |
| ZS    | 20 Juillet au 13 Août                 | Figure F.1.c) | 0,1°x0,1°      | ZB                       | WRF          | EMEP+LA                | MELCHIOR2       | Siour et <i>al.</i> , 2011                                                         |
| ZZ    | 20 Juillet au 13 Août                 | Figure F.1.c) | 0,5°->0,1°     | LMDz-INCA2               | WRF          | EMEP+LA                | MELCHIOR2       | Siour et <i>al.</i> , 2011                                                         |
| PS    | 2005                                  | Figure F.1.d) | 0,125°x0,0625° | VALS                     | MM5          | TNO_MPOLI+LA           | SAPRC-07-A      | Fréquences de Photolyse recalculées avec TUV 4.6                                   |
| PM    | 2005                                  | Figure F.1.d) | 0,125°x0,0625° | VALM                     | MM5          | TNO_MPOLI+LA           | MELCHIOR2       | Fréquences de Photolyse recalculées avec TUV 4.6                                   |
| Y10   | de 1998 à 2007                        | Figure F.1.e) | 0,5°x0,5°      | LMDz-INCA2               | WRF          | EMEP+LA                | MELCHIOR2       | Décrit par Colette et <i>al.</i> , 2011                                            |

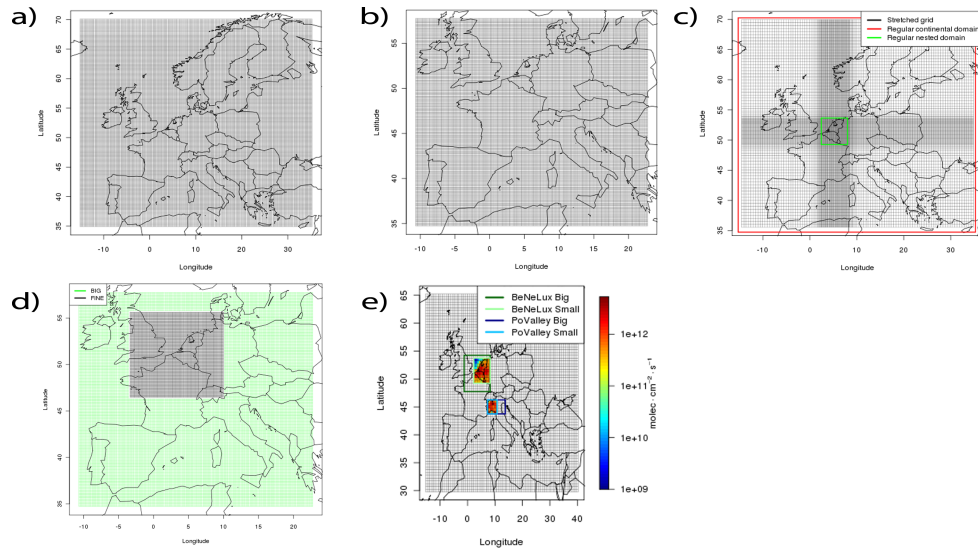


FIGURE F.1 – Maillages utilisés pour les différentes configurations du modèle

# Abstract

The important increase in population observed during the last century has been associated with a human migration toward urban areas. As a consequence, 50 high populated areas called megacities, reaching more than 7 millions of inhabitants, appeared during the last decades. This huge increase happened so fast that the existing infrastructures (such as road network, public transport...) are not suitable anymore. Taking into account environmental issues (air quality, supply and waste management) in this context is then a real challenge.

In the meantime, observations and numerical models highlighted the need for considering both local pollution in megacities and climate policy as one unique problem, by taking into account all the spatial scales for pollutant transfer. As an example, the increase in the European ozone background, which also is a climate issue, is suspected to partly arise from the increase of megacity emissions in the northern hemisphere, due to their rapid economical development (Monks *et al.*, 2009).

What do we know about the real impact of megacities on air quality? Scientific studies aiming at understanding the key parameters of oxidizing pollution have mainly focused on local and regional scales. Interactions between megacities and the global scale have also been the subject of many modelling studies (Wild et Akimoto, 2001; Stohl *et al.*, 2002; Lawrence *et al.*, 2003, 2007). However, there are still few works concerning interactions between megacities and their continental environment. My thesis works aimed at identifying these impacts using eulerian modelling. My main interrogations concerned the nature, the magnitude, the scope, the direct and undirect impacts, and finally the variability of the pollutant fluxes exported by European megacities. In addition, I also investigated the nature of these high emission areas, by evaluating the sensitivity of their environmental impact to their structure (compact or spread cities). New model developments (flux calculation, new chemical scheme, implementation of an upgraded tool dedicated to scale interaction) were necessary to answer the problematic.

# Résumé

La très forte croissance de la population mondiale recensée au siècle dernier s'est accompagnée d'une migration des populations vers les zones urbanisées, créant en quelques décennies et sur tous les continents de véritables mégapoles dont la population excède - pour 50 d'entre elles - 7 millions d'habitants. Mais la population de ces villes a très souvent augmenté trop rapidement pour que les infrastructures existantes (réseaux routiers, transports en communs...) puissent le supporter : la prise en charge des problèmes environnementaux (qualité de l'air, gestion des déchets et des ressources...) y reste donc un vrai défi.

En parallèle, les observations comme les modèles numériques relèvent la nécessité de gérer conjointement la problématique de la pollution locale dans les grandes villes et les politiques climatiques, via la prise en compte des transferts de polluants depuis l'échelle locale jusqu'à l'échelle globale. La tendance croissante des concentrations de fond en ozone sur l'Europe - et qui pose un également un problème de gestion du climat - serait ainsi en grande partie dépendante de l'augmentation des émissions des grandes villes de l'hémisphère Nord en croissance économique rapide (Monks *et al.*, 2009).

Que connaît-on de l'impact réel de ces mégapoles sur la qualité de l'air ? Peu de choses. Les travaux de recherche visant à comprendre les déterminants de la pollution oxydante ont jusqu'à présent principalement ciblé les échelles locale et régionale. Et si les interactions entre mégapoles et échelle globale ont fait l'objet de plusieurs études (Wild et Akimoto, 2001 ; Stohl *et al.*, 2002 ; Lawrence *et al.*, 2003, 2007) de modélisation, il existe peu de travaux centrés sur les interactions des mégapoles avec leur environnement continental. Mes travaux de thèse se sont donc attachés à caractériser ces impacts à l'aide de la modélisation eulérienne. Mes principaux questionnements ont reposé sur la nature, l'ampleur, la portée, l'impact direct et indirect et enfin la variabilité des flux de polluants exportés par les mégapoles européennes. Mais je me suis également intéressé à la nature même de ces grands centres émetteurs, en me posant la question de la sensibilité de leurs impacts à leur structure urbaine (dense ou étalée). Le développement de nouvelles fonctionnalités dans le modèle, ainsi que son adaptation à des questionnements spécifiques (calcul de flux, nouveau schéma chimique, test d'une version dédiée à l'étude des interactions d'échelles) se sont révélés nécessaires pour apporter des réponses à mes questionnements.