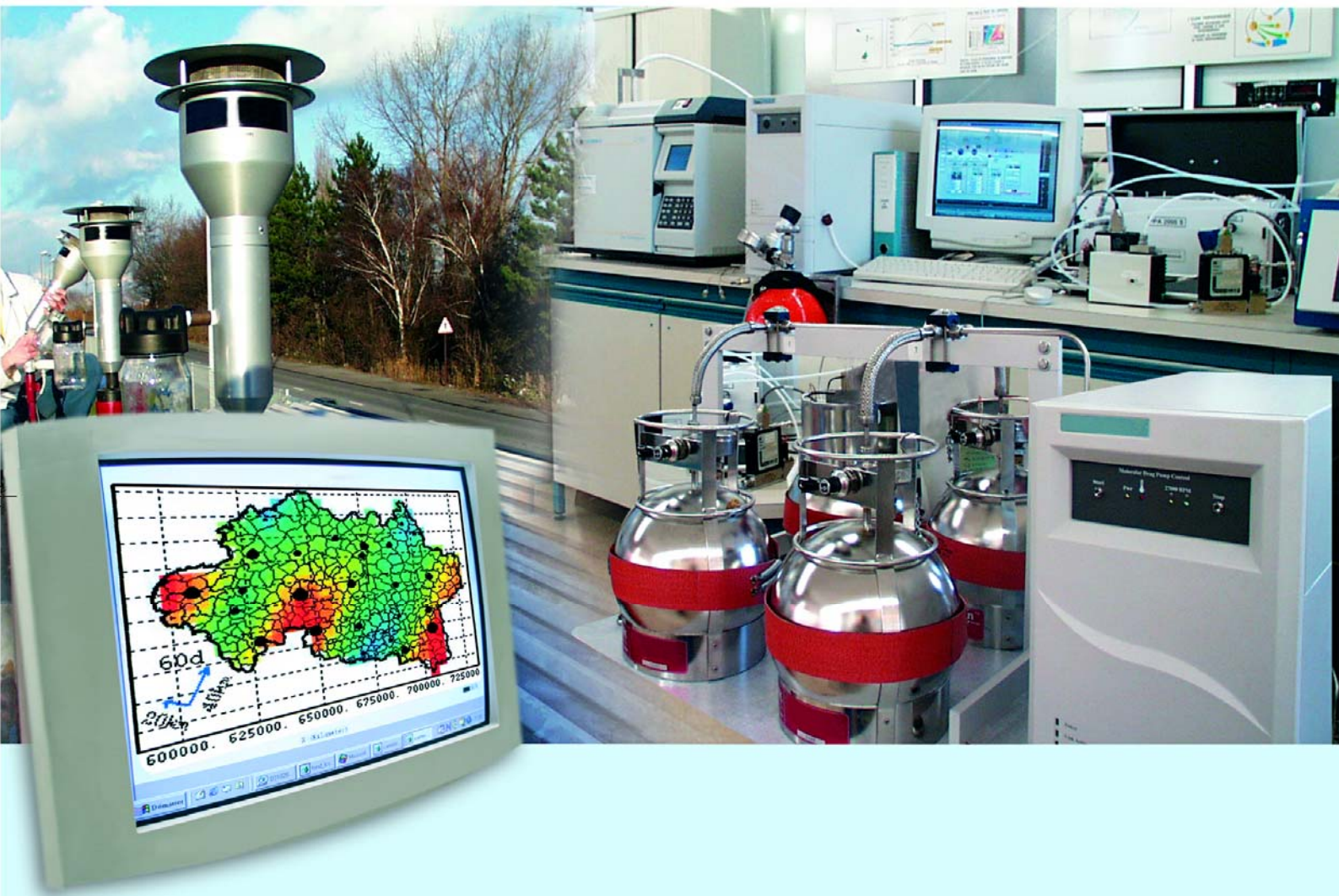




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Modélisation et Traitements numériques

Modélisation des particules en France

Décembre 2007

Programme 2007

B. BESSAGNET





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Modélisation des particules en France

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Thème : Modélisation

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

2007

B. BESSAGNET (INERIS)

Ce document comporte 31 pages (hors couvertures et annexes).

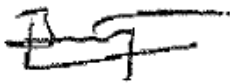
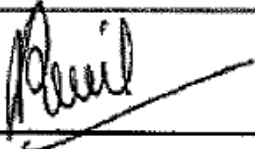

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	B. BESSAGNET	L. ROUIL	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité MECO Direction des Risques Chroniques	Déléguée aux prestations pour l'administration Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1.INTRODUCTION	5
2.VALIDATION DU MODÈLE CHIMERE SUR LA CAMPAGNE AIRPARIF DE L'ÉTÉ 2006	6
2.1 Configuration du modèle CHIMERE pour l'étude	6
2.2 Comparaisons aux observations	7
2.2.1 Données carbone.....	8
2.2.2 Données Calcium et Sodium	10
2.3 Ions majeurs : Sulfate et Nitrate	11
2.3.1 Sulfate.....	11
2.3.2 Nitrate	12
2.4 Résultats de simulation	13
3.IMPACT DE LA PRISE EN COMPTE DES SELS MARINS DANS CHIMERE.....	15
3.1 Rappel de la paramétrisation utilisée.....	15
3.2 Impact sur les statistiques d'erreur sur les données non corrigées en 2006 ...	15
4.PROPOSITION DE CORRECTION DES DONNÉES 2005 ET 2006	18
4.1 Rappel de la méthode de correction par modélisation.....	18
4.1.1 Principes généraux	18
4.1.2 Configuration du modèle CHIMERE	19
4.2 Validation du modèle sur les données TEOM-FDMS 2006	19
4.2.1 Les données d'observation	19
4.2.2 Validation du modèle	21
4.3 Calcul de la correction à partir du modèle	22
4.4 Validation de la méthode de correction sur les données TEOM-FDMS 2006..	23
4.4.1 Impact de la correction sur les statistiques d'erreur	23
4.4.2 Impact sur les dépassements journaliers de 50 µg m-3.....	25
4.4.3 Hypothèse sur l'invalidité de la méthode de correction sur les stations « trafic »	26
4.5 Application de la correction par modélisation à l'ensemble des données TEOM pour les années 2005 et 2006	27
5.CONCLUSIONS	29

RESUME

Depuis le 1er Janvier 2007, la France s'est dotée d'un dispositif permettant de corriger en temps réel les données de concentrations PM10 par le système TEOM. Le procédé de mesure TEOM est en effet connu pour évaporer en partie les espèces semi-volatiles, notamment la composante nitrate d'ammonium particulièrement présente en hiver et au début du printemps dans certaines régions Françaises. Le système FDMS permet de réaliser une correction métrologique du TEOM en réhabilitant dans la mesure la composante volatile. L'ensemble TEOM-FDMS à l'étude en France depuis plusieurs années par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, a été déployé largement en 2007, à la demande du ministère en charge de l'Ecologie afin de répondre aux exigences Européennes. Cependant, le problème de la correction des données TEOM pour les années antérieures reste posé. Un premier rapport LCSQA 2006 (INERIS-DRC-MECO-06-74783-BBe-n°204) a permis de comparer et valider différentes méthodes de correction sur des premières données TEOM-FDMS disponibles. La méthode de correction par le modèle produisait des résultats satisfaisants, néanmoins, le nombre de mesures disponibles n'était pas suffisant pour conclure de façon définitive quant à la validité de la méthode. Les outils de modélisation des particules s'avèrent toutefois complémentaires du réseau de mesures existants, ils permettent notamment de valider et asseoir le cadre scientifique des corrections du parc TEOM en France. De plus la modélisation est à ce jour le seul moyen disponible pour corriger les mesures TEOM du passé, en les ajustant à l'aide d'une composante « nitrate d'ammonium » simulée. Dans cette optique l'évaluation des capacités du modèle CHIMERE pour la simulation des aérosols est déterminante.

La présente étude propose un ensemble de validations du modèle CHIMERE pour la simulation de la composante particulaire de la pollution à l'échelle de la France. Plusieurs sources d'information sont exploitées. D'une part, la campagne de mesure AIRPARIF 2006 a permis d'obtenir une base de données d'observations sur la composante carbonée et sur la composante secondaire inorganique. D'autre part, une validation statistique complémentaire de la paramétrisation des sels marins dans CHIMERE est effectuée sur les stations côtières pour l'année 2006. Enfin, une étude spécifique est consacrée à l'analyse de la proposition de correction des données TEOM pour les années 2005 et 2006.

Principaux résultats

1) Les résultats de simulation confrontés à ceux de la campagne AIRPARIF de l'été 2006, ont permis d'apprécier les aptitudes et lacunes du modèle. Pour la première fois, le modèle CHIMERE a été évalué sur des mesures par constituant pour les fractions PM10 et PM2.5. Si le modèle semble bien reproduire les données de carbone élémentaire, la composante organique est beaucoup plus difficile à simuler. Le modèle surestimerait les concentrations d'organiques secondaires. Par ailleurs, l'évolution des concentrations de sels marins retrouvés en région Parisienne est bien reproduite par le modèle, il s'agit là encore de la première validation de CHIMERE pour ces espèces.

2) Une première validation sur les stations côtières urbaines et rurales mesurant les PM10 montrent une amélioration très nette du modèle sur l'ensemble des statistiques d'erreur lorsque les émissions de sels marins sont prises en compte. Les concentrations de fond augmentent sensiblement ce qui améliore sensiblement les erreurs et biais.

3) L'application de la correction par modèle à l'ensemble des données TEOM-FDMS pour l'année 2006, améliore l'ensemble des scores. La correction par facteur constant offre des résultats moins bons. Néanmoins, il existe trop peu de données durant les mois de Février, Mars et Avril où généralement les plus fortes différences sont observées pour vraiment conclure, quant aux conséquences de la correction des données du passé par des informations simulées. En revanche, la correction des stations « trafic » par la composante nitrate d'ammonium simulée ne semble pas pertinente, des effets locaux semblant intervenir.

La correction des données antérieures à 2007 proposée dans cette étude fait passer de 8 à 30 le nombre de stations dépassant plus de 35 fois le seuil des $50 \mu\text{g m}^{-3}$ pour l'année 2006 et de 11 à 14 en 2005. Pour les stations « trafic », la correction donnerait un nombre important de dépassements. Une étude similaire sur 2007, avec les nombreux TEOM-FDMS déployés en France pour des périodes d'observation couvrant l'année entière, permettra de mieux valider et affiner la méthode de correction.

REMERCIEMENTS

Une partie des travaux réalisés dans cette étude porte sur l'exploitation de données de campagnes de mesure de particules réalisées par AIRPARIF. Cette campagne a été élaborée en étroite collaboration avec l'INERIS afin de permettre de disposer du meilleur éventail d'informations pour l'évaluation du modèle CHIMERE. Nous remercions AIRPARIF pour cette fructueuse collaboration.

1. INTRODUCTION

Depuis le 1er Janvier 2007, la France s'est dotée d'un dispositif permettant de corriger en temps réel les données de concentrations PM10 par le système TEOM. Le procédé de mesures TEOM est en effet connu pour évaporer en partie les espèces semi-volatiles, notamment la composante nitrate d'ammonium particulièrement présente en hiver et au début du printemps dans certaines régions Françaises. Le système FDMS permet de réaliser une correction métrologique du TEOM en réhabilitant dans la mesure la composante volatile. L'ensemble TEOM-FDMS à l'étude en France depuis plusieurs années a été déployé largement en 2007, à la demande du ministère en charge de l'Ecologie afin de répondre aux exigences Européennes. Cependant, le problème de la correction des données TEOM pour les années antérieures reste donc posé. Un premier rapport LCSQA 2006 (INERIS-DRC-MECO-06-74783-BBe-n°204) a permis de comparer et valider différentes méthodes de correction sur des premières données TEOM-FDMS disponibles. La méthode de correction par le modèle produisait des résultats satisfaisants, néanmoins, le nombre de mesures disponibles n'était pas suffisant pour conclure de façon définitive quant à la validité de la méthode. Les outils de modélisation des particules s'avèrent ainsi complémentaires du réseau de mesures existants, ils permettent notamment de valider et asseoir le cadre scientifique des corrections du parc TEOM en France. De plus la modélisation est à ce jour le seul moyen disponible pour corriger les mesures TEOM du passé, en les ajustant à l'aide d'une composante « nitrate d'ammonium » simulée. Dans cette optique l'évaluation des capacités du modèle CHIMERE pour la simulation des aérosols est déterminante.

L'étude présentée dans ce rapport se veut plus exhaustive quant à la modélisation des particules atmosphériques en France, un panel plus large de validations du modèle CHIMERE sur la composante particulaire à l'échelle de la France est proposé. La campagne de mesure AIRPARIF 2006 a permis d'obtenir une base de données d'observation sur la composante carbonée et sur la composante secondaire inorganique. Une validation statistique supplémentaire de la contribution des sels marins dans CHIMERE est effectuée sur les stations côtières pour l'année 2006 (Chapitre 3).

Le chapitre 4 est consacré à la proposition de correction par modélisation des données TEOM pour les années 2005 et 2006. Une évaluation de cette méthode de correction sur les mesures TEOM-FDMS disponibles en 2006 est effectuée, afin de raffiner la définition de son cadre d'application.

2. VALIDATION DU MODELE CHIMERE SUR LA CAMPAGNE AIRPARIF DE L'ETE 2006

2.1 Configuration du modèle CHIMERE pour l'étude

CHIMERE est un modèle eulérien de chimie transport développé conjointement par l'IPSL (CNRS), l'INERIS et le LISA (CNRS). Les processus physiques et chimiques pris en compte dans le modèle sont détaillés dans Schmidt et al. (2001), Vautard et al. (2001), Vautard et al. (2003) et Bessagnet et al. (2004) pour les développements relatifs aux aérosols. Les programmes sources ainsi qu'une documentation complète sont disponibles librement à l'adresse : <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>.

A partir d'inventaires d'émissions EMEP (Vestreng, 2003) pour les NO_x, CO, SO_x, NMVOC, NH₃, PM et de l'inventaire du Laboratoire d'Aérodologie pour les espèces carbonées (Carbone organique – OC - et « black carbon - BC- », Guillaume and Liousse, 2006), le modèle calcule l'évolution de nombreuses espèces gazeuses et particulaires. Le modèle utilise 8 niveaux sigma pression du sol à 500 hPa permettant d'englober la couche limite et une partie de la troposphère libre. Dans cette étude, le domaine Europe CONT5 (14°E / 25°W - 35°N / 58°N) d'une résolution de 0.5°x0.5° est utilisé pour forcer le domaine France FRA10 (5°E / 10°W - 41°N / 52°N) d'une résolution de 0.15°x0.1°.

Les réactions chimiques en phase gazeuse (schéma MELCHIOR) sont décrites dans Lattuati (1997) inspirées du schéma chimique de Hov et al. (1985). Les taux de photolyse sont tabulés par altitude à partir du modèle TUV (modèle « Tropospheric Ultraviolet and Visible » par Madronich and Flocke, 1998). Comme décrit par Schmidt et al. (2001), les colonnes sont supposées se trouver sous les nuages, en effet le coefficient d'atténuation est intégré sur chaque colonne.

Les processus physiques communs aux espèces gazeuses et particulaires incluent le transport, la diffusion turbulente, les dépôts sec et humides. Le transport horizontal est résolu par le schéma PPM (Parabolic Piecewise Method) pour l'ensemble des espèces. La diffusion verticale est maintenant paramétrée par un profil de diffusion (Troen and Mahrt, 1986), dépendant de la hauteur de couche limite, la vitesse de friction et la vitesse convective. La hauteur de couche limite est calculée en conditions stables selon Troen and Mahrt (1986) et à partir de la formulation de Cheinet (2002) pour les couches convectives.

La base de données d'occupation des sols utilisée est la base GLCF à 1 km de résolution (Global Land Cover Facility, Hansen et al., 2000; accessible à l'adresse : <http://glcf.umiacs.umd.edu>).

Les aérosols atmosphériques sont représentés par une distribution sectionnelle s'étalant de 10 nm à 40 µm sur 12 sections avec une progression géométrique. Les processus microphysiques régissant l'évolution de la distribution sont décrits dans Warren (1986). Les aérosols sont constitués des espèces suivantes :

SO4	Sulfate
NO3	Nitrate
NH4	Ammonium
PPM	« Primary particle material »
SALT	Sels marins (passifs)
DUST	Poussières désertiques, érosion locale, resuspension, (Vautard et al, 2005)
OCAR	Matière organique (Carbone Organique (OC) x 1.6)
BCAR	Carbone élémentaire ou « Black carbon » (BC)
SOA	Aérosols organiques secondaires sous forme de 4 espèces (2 anthropiques et 2 biotiques)

Le schéma de formation d'aérosol organique secondaire a été élaboré par l'équipe de modélisation de la société AER (C. Seigneur, B. Pun).

Les simulations sont forcées par les données météorologiques GFS/AVN (1°x1°) raffinées à 54 km de résolution pour le domaine CHIMERE Europe (CONT5) et 18 km pour le domaine France (FRA10) grâce au modèle MM5 (Dudhia, 1993). Le modèle MM5 fournit l'ensemble des paramètres météorologiques 2D et 3D nécessaires aux calculs de chimie transport.

Les conditions limites utilisées par le domaine CONT5 sont des climatologies du modèle LMDzINCA du LSCE pour les gaz et GOCART (Ginoux et al., 2001) pour les espèces aérosols (Dust, OC, BC et sulfates).

2.2 Comparaisons aux observations

Une série de prélèvements sur filtres a été effectuée par AIRPARIF à Gennevilliers (site urbain en région Parisienne) durant l'été 2006 (Juillet à Septembre). Des analyses de carbone et ions majeurs ont été réalisées à l'INERIS. Les paragraphes suivants montrent les comparaisons Mesures/Modèles pour l'ensemble de ces espèces.

2.2.1 Données carbone

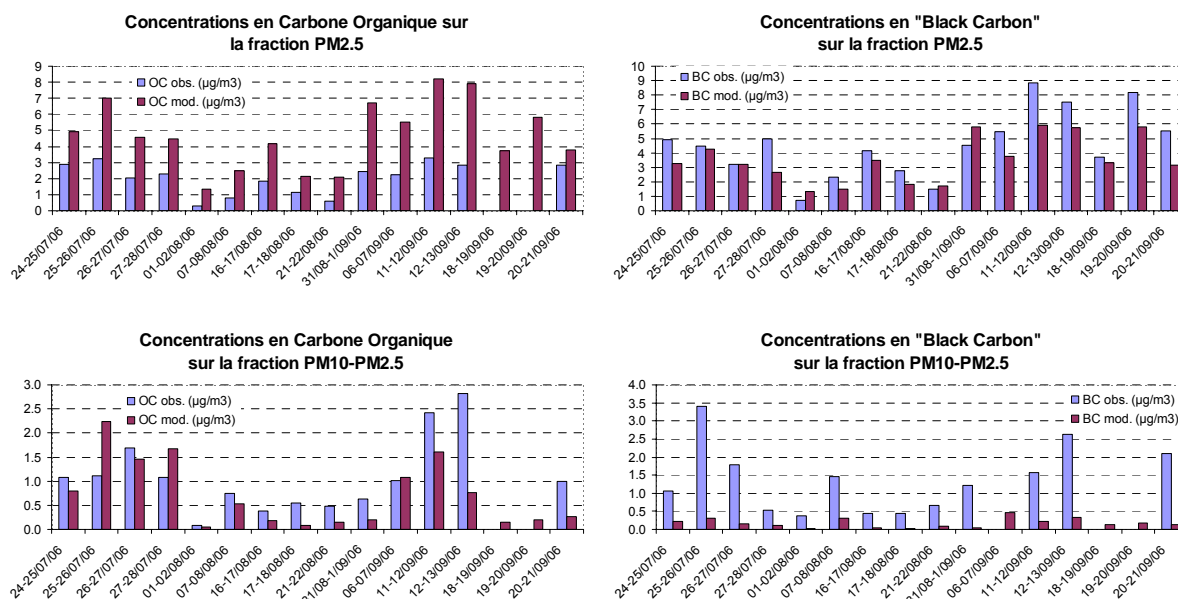


Figure 1 : Concentrations en espèces carbonées sur les fractions fine et grossière des particules

La Figure 1 montre une comparaison des concentrations observées et mesurées de OC et BC lors de la campagne de mesure estivale en 2007.

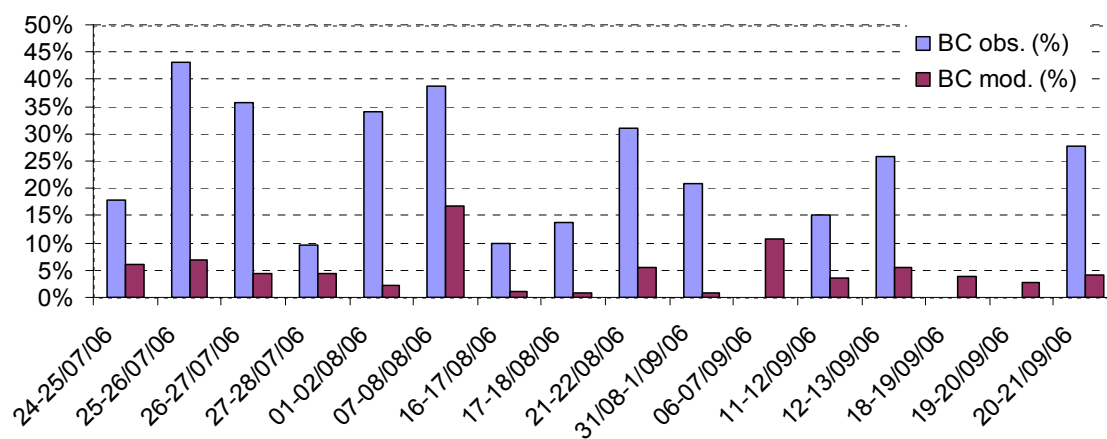
Le modèle reproduit correctement les concentrations de BC sur la fraction fine des aérosols. Les épisodes de particules (PM) de fin Juillet et mi-septembre en région Parisienne sont correctement simulés par le modèle concernant la fraction organique avec toutefois une sur - estimation. Sur la fraction grossière ($> 2.5\mu\text{m}$) les concentrations sont par contre sous-estimées. Trois hypothèses permettraient d'expliquer ces différences, le BC est généralement émis dans des gammes de particules fines, sa présence dans le mode grossier pourrait résulter :

- 1) d'une source de BC non prise en compte dans le mode grossier, le modèle suppose en effet que la totalité de la masse est émise autour de $0.12\mu\text{m}$,
- 2) d'un transfert insuffisant dans le modèle du mode fin vers le mode grossier par les processus microphysiques,
- 3) d'un vieillissement rapide des émissions dès la dilution de l'effluent
- 4) d'un artefact sur les mesures, au niveau de la méthode d'analyse

Les procédés de combustion produisant essentiellement des particules fines, l'hypothèse 1) n'est pas recevable. Si l'hypothèse 2) était vérifiée elle s'appliquerait à tous les constituants, or la suite de ce rapport démontrera que cette hypothèse n'est pas fondée. L'hypothèse 3) est plausible, de nombreuses espèces organiques ou inorganiques peuvent rapidement faire évoluer la taille des particules dès leurs émissions en se fixant sur elles. L'hypothèse 4) est aussi tout à fait plausible, la mesure du carbone est très sensible à la méthode utilisée. D'autres méthodes d'analyse mentionnées dans la littérature montrent des résultats plus conformes au résultats du modèle. Par exemple, les résultats de Viidanoja et al. (2002) montrent une très faible quantité (<10%) de BC dans le mode grossier en utilisant un impacteur couplé à une analyse thermique de carbone. Des résultats similaires sont encore présentés dans Putaud et al. (2004) pour des sites urbains.

La fraction organique est quant à elle largement surestimée par le modèle ; cette surestimation est due à une formation trop importante d'organiques secondaires. Ce phénomène comble artificiellement le manque de OC dans le mode grossier. La part relative de BC et OC dans le mode grossier est présentée en Figure 2. Le modèle donne une part importante d'espèces biotiques, très souvent supérieure à 50%. Les concentrations de OC observées sont certainement dues aux débris organiques remis en suspension. Ce processus est paramétrisé dans CHIMERE (par l'espèce DUST) mais il n'est pas possible d'en déterminer la part Organiques/Minéraux.

Fraction de "Black Carbon" > 2.5 µm



Fraction de carbone organique > 2.5 µm

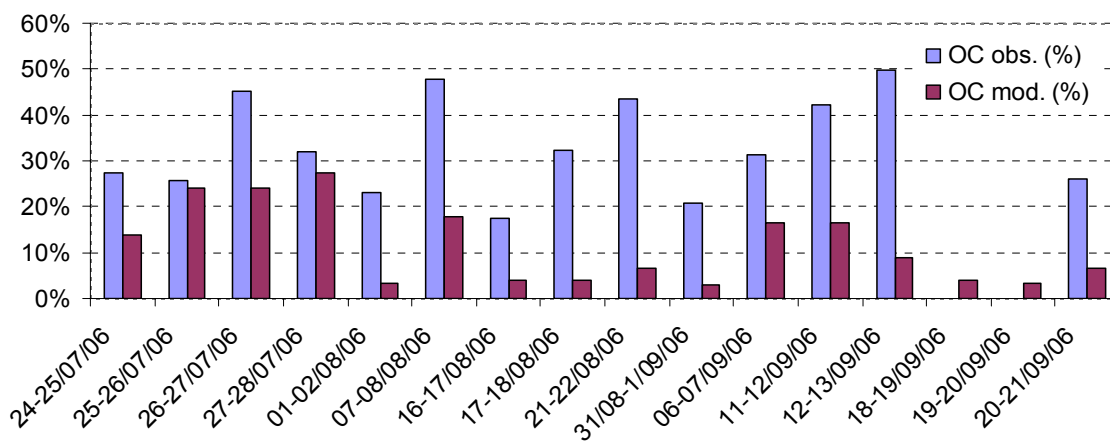


Figure 2 : Fraction d'espèces carbonées sur la fraction grossière des particules

2.2.2 Données Calcium et Sodium

Dans la version de CHIMERE utilisée pour cette étude, le calcium et le sodium ne sont pas explicitement calculés par le modèle. L'espèce DUST comporte des espèces minérales, dont le calcium est un bon traceur, mais aussi de la matière organique remise en suspension localement. L'espèce SALT permet de prendre en compte les sels marins de façon passive dans le modèle, cette espèce comprend donc le sodium. Ainsi, seule une comparaison qualitative peut être menée entre le Calcium observé et les DUST du modèle, et entre le Sodium observé et les SALT du modèle.

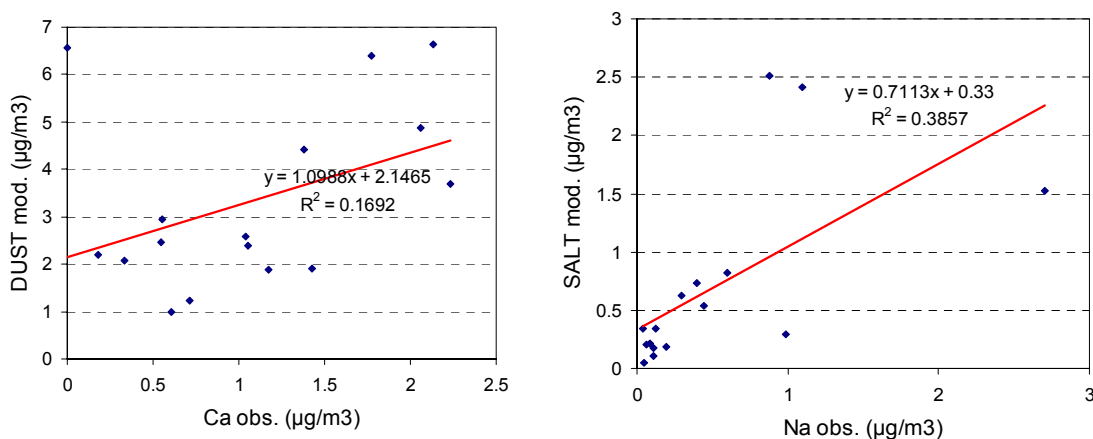


Figure 3 : Comparaison Mesures/Modèle pour les espèces marines et terrigènes de la fraction PM10-PM2.5

Pour les sels marins, une corrélation de 0.62 est obtenue entre Sodium observé et SALT du modèle (Figure 3), une corrélation plus faible de 0.41 est obtenue pour le Calcium et le composé du modèle DUST. Ces corrélations sont calculées sur la fraction grossière PM10-PM2.5. Le modèle reproduit correctement les intrusions de sel marins sur la région Parisienne notamment lorsque les vents sont à composante dominante Ouest. Les épisodes de sels marins du 01-02/08 et 21-22/08 sont ainsi bien reproduits. Pour les particules terrigènes, il est plus difficile de se prononcer. Durant la journée du 06-07/09 les fortes concentrations de Calcium observées ne sont pas reproduites par le modèle ; une source très locale (travaux par exemple) non prise en compte par le modèle est certainement à l'origine de ces concentrations élevées.

2.3 Ions majeurs : Sulfate et Nitrate

2.3.1 Sulfate

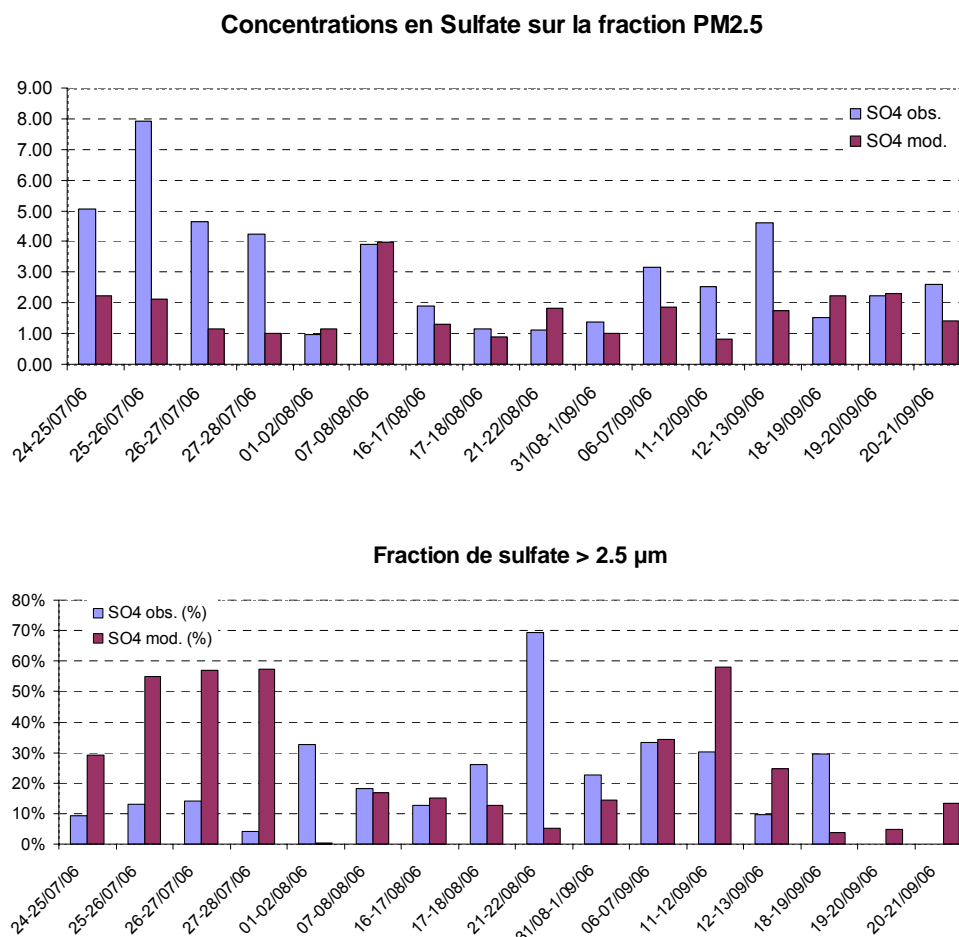


Figure 4 : Comparaison Mesures/Modèle pour le sulfate en µg/m³

La Figure 4 montre une sous-estimation des concentrations de sulfate dans la gamme de particules dont le diamètre est inférieur à $2.5\mu\text{m}$ durant l'épisode de pollution de fin juillet. Cette sous-estimation s'explique par un défaut de formation de sulfate et par une trop forte proportion de sulfate dans le mode grossier. Les concentrations en sulfate observées les 21-22/08 montrent une prépondérance de sulfate dans le mode grossier ce qui n'est pas reproduit par le modèle. Ce résultat est dû à la formation de sulfate de sodium dans le mode grossier, alors que le modèle supposant les sels marins inertes empêche la formation de cette espèce.

2.3.2 Nitrate

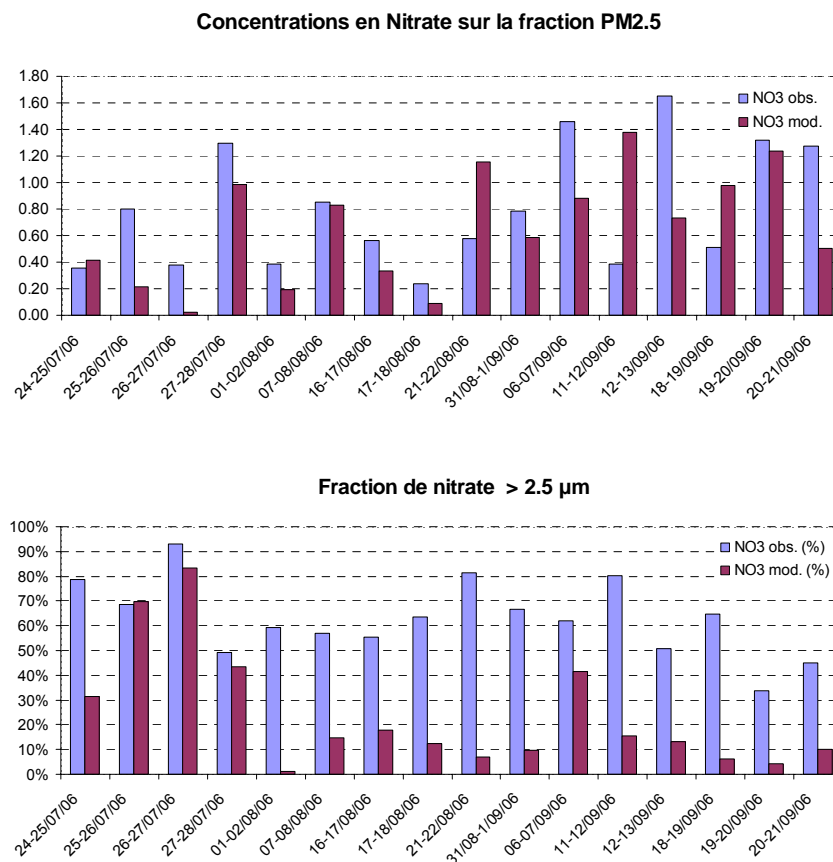


Figure 5 : Comparaison Mesures/Modèle pour le nitrate

Si le modèle restitue généralement l'ordre de grandeur du nitrate dans le mode fin, la Figure 5 montre que le modèle sous-estime fortement les concentrations de nitrate dans le mode grossier. Ce nitrate est dû à la formation du nitrate de calcium et nitrate de sodium, réactions non prises en compte par le modèle. La Figure 6 témoigne de la forte corrélation existant entre les concentrations des espèces Calcium + Sodium et Nitrate pour les particules $> 2.5 \mu\text{m}$. Ceci confirme la nécessité d'introduire en opérationnel dans le modèle CHIMERE la paramétrisation de « coarse nitrate » (nitrates dans le mode grossier) développée par Hodzic et al. (2006).

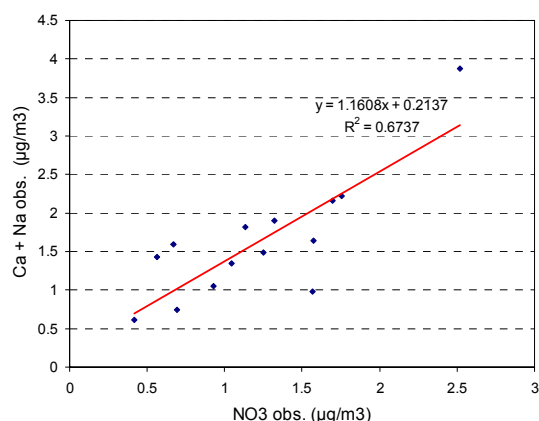


Figure 6 : Comparaison Mesures/Modèle pour le nitrate (2 points aberrants ont été supprimés)

2.4 Résultats de simulation

La fin du mois de Juillet correspond à la fin des épisodes de pollution à l’ozone de la saison estivale 2006. Les journées du 25 et 26 Juillet ont connu de fortes concentrations d’ozone (dépassement du seuil d’information) et des niveaux relativement importants de PM10. La Figure 7 représente la structure spatiale des concentrations de PM10 et de Sulfate reproduite par le modèle. Les concentrations élevées de PM10 sur la région Parisienne correspondent à des concentrations élevées de particules primaires carbonées. De fortes concentrations sont observées dans le Nord-Est de la France dues en partie à la formation d’aérosol organique secondaire. Les fortes concentrations en sulfate simulées sur la Manche s’étendent jusqu’au Bassin Parisien. Le trafic maritime important en Manche est responsable de ces fortes concentrations.

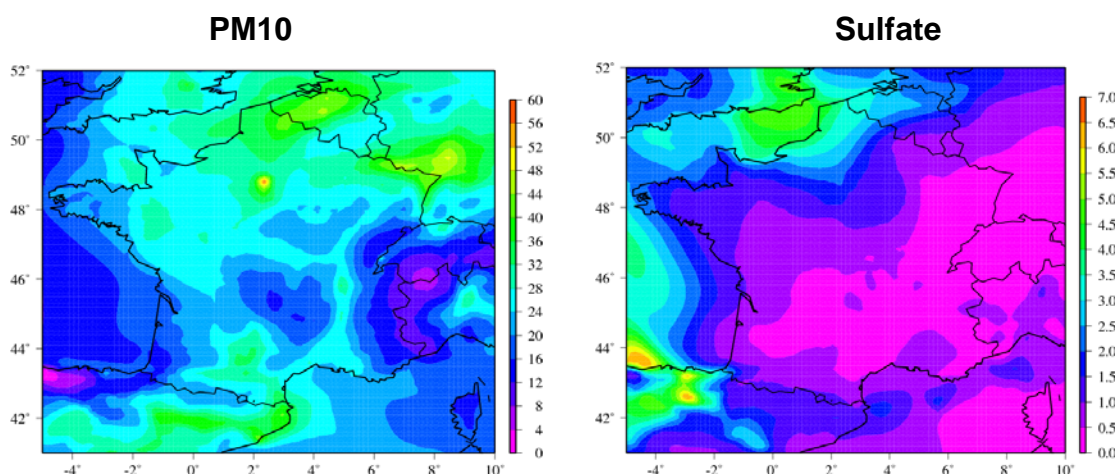


Figure 7 : PM10 et Sulfate ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en France simulés en surface par CHIMERE (val. moy. entre le 25/07-08 :00 UT et le 26/07-08 :00 UT)

Le mois est marqué par un temps perturbé et frais pour la saison ; certaines journées comme celle du 1^{er} Août sont très influencées par un flux d'Ouest océanique marqué, entraînant le transport de sels marins jusqu'en région Parisienne (Figure 8).

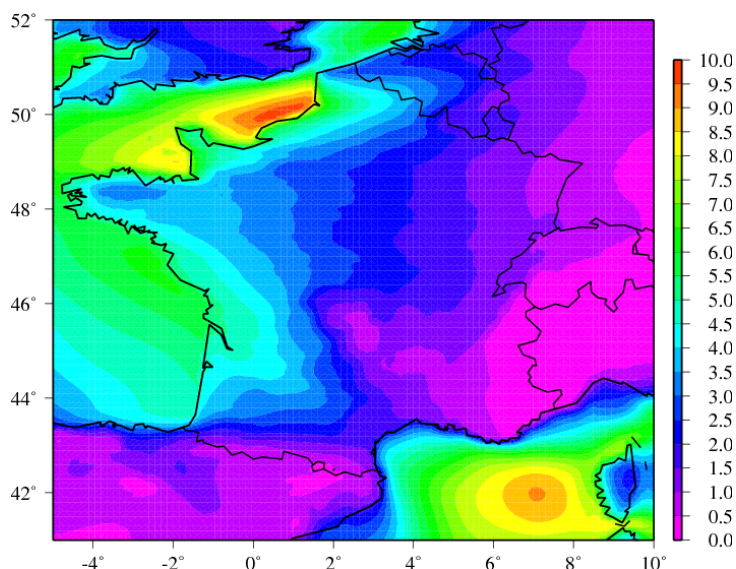


Figure 8 : Sels marins $< 10 \mu\text{m}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en France simulés en surface par CHIMERE (val. moy. entre le 01/08-08 :00 UT et le 02/08-08 :00 UT)

Les 12-13/09 des concentrations importantes en nitrate dans les petites particules sont observées en région Parisienne. Ces concentrations sont généralement associées à l'ammonium principalement émis en Bretagne, Pays-Bas, Belgique et Italie du Nord. On constate sur la Figure 9 des concentrations élevées en nitrate dans ou près les régions émettrices d'ammoniac. Le Panache proche de la Belgique et de Pays Bas s'étend jusqu'en région Parisienne.

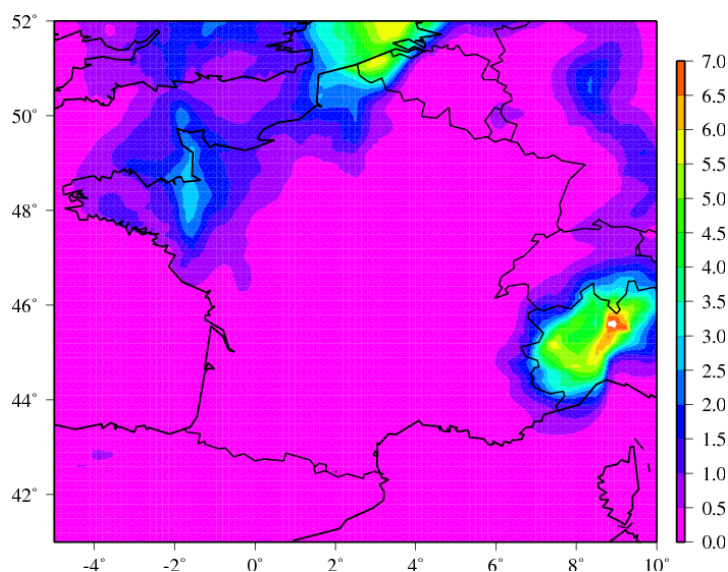


Figure 9 : Nitrate $< 2.5 \mu\text{m}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en France simulés par CHIMERE (val. moy. entre le 12/09-08 :00 UT et le 13/09-08 :00 UT)

3. IMPACT DE LA PRISE EN COMPTE DES SELS MARINS DANS CHIMERE

3.1 Rappel de la paramétrisation utilisée

La formulation de Monahan et al. (1986) permet de déterminer le flux de sels marins émis par une mer couverte d'écume. Selon cette formulation, le flux de sels marins dépend essentiellement de l'intensité du vent à 10 m et de la taille de la particule.

$$\frac{dF}{dr} = 1.373 U_{10}^{3.41} r^{-3} \square \square 0.057 r^{1.05} \square 10^{1.19e^{-B}}$$
$$B = \frac{[0.38 - \log(r)]}{0.65}$$

avec U_{10} le vent à 10 m en $m s^{-1}$, r le rayon de la particule en μm (à 80% d'humidité relative) et dF/dr le flux de particules en $particules m^{-2} s^{-1} \mu m^{-1}$. Ce flux en nombre de particules est converti en masse dans le modèle. D'autres formulations plus récentes permettent de prendre en compte d'autres processus générant des sels marins, elles seront prochainement introduites dans le modèle.

3.2 Impact sur les statistiques d'erreur sur les données non corrigées en 2006

Le modèle CHIMERE a été utilisé dans la configuration présentée plus loin en section 4.1.2. Les Tableau 1, Tableau 2 et Tableau 3 montrent l'impact de la prise en compte des sels marins sur les statistiques d'erreurs respectivement sur les stations proches de la Méditerranée, de l'Atlantique et de la Manche. Les observations utilisées sont les observations TEOM (non corrigées), seules les stations urbaines et rurales en zone côtière sont considérées.

Il apparaît que sur l'ensemble des données, les statistiques d'erreurs sont améliorées par la prise en compte des sels marins. L'erreur normalisée, la RMSE¹ et le biais diminuent sensiblement. La corrélation moyenne (temporelle) est très légèrement modifiée, elle est plus clairement améliorée sur les stations Atlantique. Les résultats sont particulièrement satisfaisant pour les stations localisées sur la Manche (erreur normalisée de l'ordre de 30% et corrélations de 0.70-0.75). Il est également important de noter qu'à une station près, l'erreur normalisée du modèle est systématiquement inférieure à 50% ce qui correspond aux objectifs des directives en cours. La station de S^t-Briec (19061) offre les plus mauvais résultats, le modèle sur-estime trop fortement les concentrations. Sur les stations de l'océan Atlantique et de la Manche, les sels marins ont un impact marqué sur les concentrations lorsque les vents d'ouest soufflent fort, les concentrations en PM10 sont plutôt faibles. La contribution des sels marins s'élève en moyenne de 4 à 5 $\mu g m^{-3}$ sur les stations Manche et l'Atlantique et moins de 2 $\mu g m^{-3}$ sur les stations méditerranéennes. La formulation utilisée permet donc d'augmenter les niveaux de fond de PM10 sur les stations côtières lorsque les vents proviennent de la mer ou de l'océan. Sur la série temporelle du Phare d'Ailly (Figure 10), il est à noter que si l'impact des sels marins est naturellement moins important pendant l'été, l'augmentation des concentrations de fond est parfaitement visible sur la figure.

¹ RMSE : erreur quadratique moyenne

Stations	Corrélation		Erreur Nor. %		Conc. Mod. *		Conc. Obs.*	Biais*		RMSE*		Nombre d'obs
02008	0.50	<i>0.55</i>	37.15	<i>31.44</i>	18.61	<i>20.72</i>	28.70	-10.09	-7.99	13.49	<i>11.70</i>	359
02013	0.55	<i>0.58</i>	35.80	<i>32.06</i>	19.31	<i>21.28</i>	26.22	-6.92	-4.94	12.43	<i>11.19</i>	360
02020	0.45	<i>0.46</i>	38.20	<i>34.77</i>	18.09	<i>19.66</i>	25.09	-7.00	-5.43	12.92	<i>12.04</i>	349
02022	0.62	<i>0.64</i>	32.23	<i>27.82</i>	20.01	<i>21.74</i>	28.30	-8.29	-6.56	12.95	<i>11.79</i>	349
02029	0.46	<i>0.48</i>	42.64	<i>37.32</i>	17.67	<i>19.64</i>	30.89	-13.22	-11.25	18.06	<i>16.59</i>	352
02031	0.37	<i>0.39</i>	40.05	<i>35.64</i>	18.37	<i>20.09</i>	29.57	-11.20	-9.48	16.99	<i>15.82</i>	330
03002	0.57	<i>0.57</i>	47.03	<i>41.17</i>	17.65	<i>19.61</i>	33.99	-16.34	-14.38	19.36	<i>17.78</i>	356
03014	0.63	<i>0.63</i>	40.10	<i>34.81</i>	18.51	<i>20.31</i>	30.50	-11.99	-10.19	15.95	<i>14.66</i>	363
03021	0.46	<i>0.46</i>	46.07	<i>42.33</i>	17.09	<i>18.39</i>	30.57	-13.48	-12.19	19.08	<i>18.22</i>	364
03029	0.40	<i>0.42</i>	42.44	<i>39.14</i>	17.09	<i>18.39</i>	25.01	-7.92	-6.62	13.10	<i>12.22</i>	363
03030	0.30	<i>0.30</i>	66.41	<i>60.70</i>	12.04	<i>13.90</i>	40.82	-28.78	-26.92	33.30	<i>31.70</i>	44
03036	0.33	<i>0.36</i>	45.10	<i>41.88</i>	17.38	<i>18.71</i>	28.95	-11.57	-10.24	17.18	<i>16.16</i>	358
03043	0.57	<i>0.58</i>	35.18	<i>29.87</i>	18.26	<i>20.13</i>	27.02	-8.76	-6.89	12.79	<i>11.54</i>	359
03047	0.65	<i>0.64</i>	35.59	<i>29.52</i>	18.07	<i>20.05</i>	27.39	-9.32	-7.34	12.32	<i>10.95</i>	365
03062	0.44	<i>0.46</i>	48.40	<i>41.32</i>	14.60	<i>16.67</i>	28.02	-13.42	-11.35	17.14	<i>15.46</i>	363
03068	0.31	<i>0.33</i>	52.94	<i>47.68</i>	15.72	<i>17.54</i>	35.14	-19.41	-17.60	23.22	<i>21.65</i>	248
03069	0.59	<i>0.62</i>	45.52	<i>37.78</i>	13.70	<i>15.74</i>	24.02	-10.32	-8.29	12.74	<i>10.99</i>	361
03080	0.46	<i>0.48</i>	36.62	<i>34.29</i>	18.75	<i>20.13</i>	26.19	-7.44	-6.05	13.37	<i>12.53</i>	351
03084	0.39	<i>0.40</i>	39.17	<i>36.53</i>	18.68	<i>20.06</i>	29.14	-10.46	-9.08	17.31	<i>16.46</i>	347
08016	0.67	<i>0.68</i>	30.67	<i>26.29</i>	15.60	<i>17.65</i>	21.70	-6.09	-4.05	9.58	<i>8.42</i>	187
08020	0.65	<i>0.63</i>	32.81	<i>27.67</i>	13.51	<i>15.31</i>	20.04	-6.53	-4.73	9.41	<i>8.39</i>	185
08614	0.66	<i>0.66</i>	29.60	<i>29.31</i>	15.99	<i>17.74</i>	19.64	-3.65	-1.90	8.09	<i>7.51</i>	189
08615	0.61	<i>0.62</i>	31.52	<i>31.27</i>	16.10	<i>17.85</i>	20.19	-4.09	-2.34	9.13	<i>8.49</i>	188
08616	0.54	<i>0.52</i>	38.28	<i>32.95</i>	16.04	<i>17.79</i>	26.07	-10.03	-8.28	14.78	<i>13.76</i>	187
08713	0.56	<i>0.61</i>	34.03	<i>35.29</i>	17.22	<i>19.36</i>	18.97	-1.75	0.40	6.95	<i>6.47</i>	182
08714	0.47	<i>0.49</i>	32.59	<i>30.50</i>	18.72	<i>20.84</i>	23.64	-4.92	-2.80	9.74	<i>8.75</i>	122
08800	0.73	<i>0.76</i>	26.55	<i>27.16</i>	17.77	<i>19.19</i>	19.43	-1.65	-0.24	6.07	<i>5.65</i>	155
24007	0.57	<i>0.58</i>	52.84	<i>47.87</i>	12.82	<i>14.16</i>	27.27	-14.44	-13.10	16.40	<i>15.22</i>	354
24020	0.65	<i>0.66</i>	54.78	<i>50.25</i>	12.37	<i>13.57</i>	26.79	-14.43	-13.22	15.78	<i>14.64</i>	348
24021	0.46	<i>0.48</i>	79.27	<i>77.18</i>	7.87	<i>8.63</i>	39.83	-31.97	-31.20	35.64	<i>34.89</i>	362
24023	0.43	<i>0.46</i>	73.01	<i>70.47</i>	10.16	<i>11.10</i>	38.55	-28.39	-27.44	30.66	<i>29.72</i>	356
24030	0.59	<i>0.61</i>	51.55	<i>46.27</i>	12.28	<i>13.61</i>	25.21	-12.93	-11.59	14.84	<i>13.64</i>	355
41001	0.72	<i>0.70</i>	57.30	<i>50.04</i>	11.52	<i>13.22</i>	26.04	-14.52	-12.82	16.16	<i>14.72</i>	197
41002	0.63	<i>0.62</i>	45.86	<i>37.10</i>	11.75	<i>13.82</i>	20.01	-8.27	-6.19	10.06	<i>8.48</i>	158
Moyenne	0.53	<i>0.54</i>	43.45	<i>39.29</i>	15.86	<i>17.55</i>	27.32	-11.46	-9.77	15.50	<i>14.36</i>	9866

Tableau 1: Statistiques d'erreurs sur les PM10 avec sels marins (en italique) et sans (normal) – Stations proches de la Méditerranée

Stations	Corrélation		Erreur Nor. %		Conc. Mod. *		Conc. Obs.*	Biais*		RMSE*		Nombre d'obs
09002	0.20	<i>0.34</i>	42.65	<i>31.05</i>	13.78	<i>18.24</i>	22.36	-8.58	-4.12	18.09	<i>15.05</i>	214
09003	0.63	<i>0.67</i>	40.45	<i>27.25</i>	14.39	<i>18.57</i>	22.07	-7.67	-3.50	10.91	<i>7.79</i>	226
09017	0.51	<i>0.45</i>	35.87	<i>26.23</i>	13.94	<i>16.91</i>	20.18	-6.24	-3.27	10.00	<i>8.69</i>	226
19011	0.56	<i>0.58</i>	44.78	<i>35.47</i>	11.25	<i>17.86</i>	15.66	-4.41	2.20	8.38	<i>6.67</i>	340
19012	0.52	<i>0.64</i>	45.53	<i>31.80</i>	10.75	<i>17.31</i>	16.53	-5.78	0.78	9.57	<i>6.30</i>	364
19014	0.15	<i>0.44</i>	60.91	<i>36.31</i>	8.57	<i>16.95</i>	19.54	-10.97	-2.59	14.29	<i>7.39</i>	100
19021	0.47	<i>0.56</i>	47.94	<i>32.33</i>	12.28	<i>18.29</i>	19.09	-6.81	-0.80	11.15	<i>7.61</i>	350
19051	0.39	<i>0.50</i>	50.32	<i>32.27</i>	11.58	<i>17.99</i>	17.77	-6.19	0.22	10.57	<i>7.01</i>	273
19061	0.75	<i>0.69</i>	40.00	<i>68.25</i>	13.41	<i>17.57</i>	11.47	1.94	6.10	6.47	<i>8.86</i>	312
23001	0.64	<i>0.66</i>	42.65	<i>48.86</i>	16.98	<i>21.43</i>	16.42	0.56	5.02	8.17	<i>8.62</i>	144
23068	0.61	<i>0.63</i>	39.71	<i>30.96</i>	13.90	<i>18.05</i>	17.31	-3.41	0.73	8.21	<i>6.57</i>	220
23070	0.66	<i>0.64</i>	37.89	<i>38.80</i>	14.55	<i>18.93</i>	15.76	-1.21	3.17	7.32	<i>7.33</i>	324
23110	0.60	<i>0.64</i>	43.57	<i>36.99</i>	13.56	<i>18.81</i>	16.64	-3.08	2.17	8.76	<i>7.22</i>	331
31017	0.38	<i>0.40</i>	54.03	<i>46.18</i>	14.85	<i>17.46</i>	32.84	-17.99	-15.38	21.78	<i>19.56</i>	257
31018	0.46	<i>0.49</i>	49.19	<i>40.73</i>	13.74	<i>16.16</i>	27.22	-13.48	-11.06	16.97	<i>14.90</i>	354
Moyenne	0.50	<i>0.56</i>	45.03	<i>37.57</i>	13.17	<i>18.04</i>	19.39	-6.22	-1.36	11.38	<i>9.30</i>	4035

Tableau 2: Statistiques d'erreurs sur les PM10 avec sels marins (en italique) et sans (normal) – Stations proches de l'Atlantique

Stations	Corrélation	Erreur Nor.	%Conc. Mod. *	Conc. Obs.*	Biais*	RMSE*	Nombre d'obs					
05053	0.78	0.76	31.17	34.46	15.81	19.16	15.85	-0.04	3.37	6.27	7.04	339
05054	0.77	0.75	40.67	25.15	15.82	20.27	23.72	-7.89	-3.45	10.61	7.89	362
05056	0.80	0.76	28.88	28.66	15.84	19.42	17.69	-1.85	1.74	6.27	6.48	360
05064	0.77	0.74	36.04	27.62	15.81	20.63	19.61	-3.79	1.03	8.05	6.88	359
05065	0.77	0.80	35.20	21.61	17.97	22.93	23.60	-5.63	-0.67	9.51	6.67	155
05074	0.73	0.72	37.45	26.57	16.01	20.74	20.91	-4.90	-0.17	9.06	7.15	361
05077	0.67	0.65	48.36	31.83	16.09	20.73	27.92	-11.83	-7.18	14.56	10.94	356
05084	0.61	0.61	37.70	31.39	15.61	19.23	19.21	-3.60	0.02	8.70	7.53	354
10002	0.69	0.70	34.06	27.52	20.16	24.92	24.05	-3.89	0.86	10.07	8.70	356
10009	0.72	0.71	32.15	28.30	21.51	26.07	23.99	-2.48	2.08	9.75	9.30	344
10010	0.83	0.88	30.45	21.18	22.43	27.24	26.31	-3.88	0.93	8.96	6.77	39
10014	0.76	0.76	34.87	26.45	19.17	23.92	25.64	-6.46	-1.72	11.94	10.11	349
10025	0.57	0.62	40.86	35.68	18.20	23.32	20.83	-2.62	2.50	10.67	9.43	361
10031	0.69	0.74	41.58	25.19	16.67	22.19	23.86	-7.18	-1.66	11.27	7.40	354
10032	0.59	0.58	42.01	40.26	16.17	22.00	19.20	-3.03	2.80	10.13	9.16	343
10033	0.77	0.81	33.20	29.76	20.36	25.04	22.29	-1.93	2.75	8.12	7.04	31
11027	0.78	0.76	27.05	29.23	23.29	26.68	23.43	-0.14	3.25	8.47	9.21	359
18039	0.75	0.71	35.39	36.47	16.14	20.18	16.96	-0.83	3.22	7.25	7.69	349
21001	0.80	0.77	30.32	29.62	16.30	19.91	18.33	-2.03	1.58	6.89	7.02	325
21035	0.69	0.72	42.40	26.63	12.39	18.16	18.17	-5.78	-0.01	8.93	6.19	356
21040	0.76	0.75	37.93	30.69	13.65	17.68	16.26	-2.62	1.42	7.13	6.44	363
25036	0.66	0.66	33.38	25.56	17.06	20.28	21.88	-4.82	-1.60	9.25	7.89	363
25037	0.55	0.58	42.42	32.40	17.00	20.24	27.02	-10.02	-6.78	13.72	11.19	361
25043	0.70	0.69	31.31	26.54	17.38	20.59	20.06	-2.68	0.53	7.82	7.21	357
25045	0.66	0.67	38.48	32.34	14.83	19.46	17.32	-2.49	2.14	8.08	7.22	363
25048	0.67	0.68	34.22	25.84	17.00	20.23	21.36	-4.35	-1.13	8.86	7.48	362
Moyenne	0.71	0.71	36.06	29.11	17.26	21.59	21.36	-4.11	0.22	9.24	7.92	8381

Tableau 3: Statistiques d'erreurs sur les PM10 avec sels marins (en italique) et sans (normal) – Stations proche de la Manche

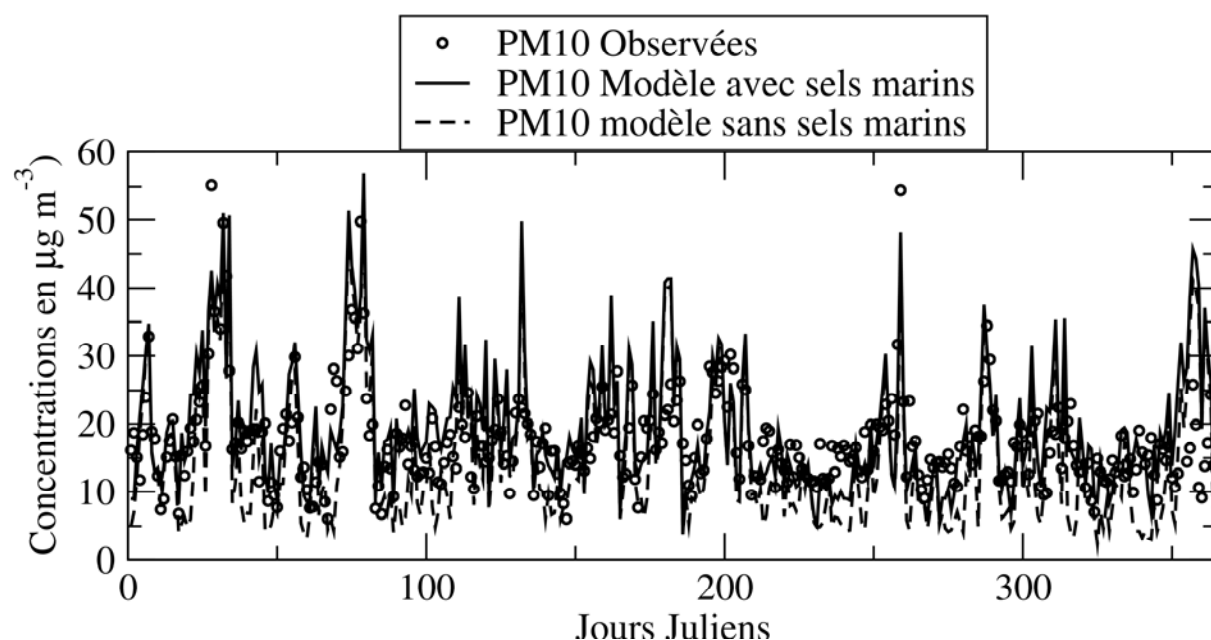


Figure 10: Série temporelle au Phare d'Ailly en 2006

4. PROPOSITION DE CORRECTION DES DONNEES 2005 ET 2006

4.1 Rappel de la méthode de correction par modélisation

4.1.1 Principes généraux

Le principe de correction proposé par l'INERIS est basé sur le fait que l'essentiel des différences entre la mesure TEOM et une méthode gravimétrique standard (ou équivalente comme le TEOM-FDMS) provient de l'évaporation du nitrate d'ammonium lors de la mesure TEOM, celle-ci s'effectuant à 50°C. D'autres espèces comme certaines espèces organiques secondaires ou primaires sont susceptibles de s'évaporer, mais nous faisons l'hypothèse de négliger ces processus. En effet, la plupart des différences observées (Bessagnet et al., 2005 ; Hodzic et al., 2005) a lieu en hiver lors d'épisodes dont les conditions météorologiques correspondant à un temps froid et anticyclonique (flux d'Est à Nord-Est en général).

Le modèle CHIMERE (version V200709A dans cette étude) permet d'estimer la composante de nitrate d'ammonium à une résolution de 10-15 km environ sur la France. L'inventaire EMEP (2004) est utilisé pour cette opération. Le principe de la correction consiste à ajouter la concentration de nitrate d'ammonium " modèle " aux valeurs des concentrations déterminées par le TEOM.

Une résolution de 10-15 km permet d'estimer les concentrations d'aérosols aux stations urbaines, périurbaines et rurales.

Pour les stations de proximité, le modèle sous-estimera les concentrations d'aérosols, la résolution n'étant pas adaptée. Néanmoins, l'essentiel de la sous-estimation se fera sur les particules primaires. Il n'est pas certain que la composante semi-volatile, notamment le nitrate d'ammonium, soit sous-estimée par le modèle sur les stations de proximité. En effet, pour former du nitrate d'ammonium, il est nécessaire d'avoir à la fois de l'acide nitrique et de l'ammoniac. L'acide nitrique étant formé par oxydation des NOx, il est concevable que la concentration d'acide nitrique soit plus importante en station de proximité. Par contre, l'acide nitrique ne formera pas automatiquement du nitrate d'ammonium si l'ammoniac fait défaut. Ainsi, nous estimons que la composante nitrate d'ammonium calculée à une échelle de 10 km donne une indication pour les stations de proximité. L'incertitude sur la validité de la méthode de correction proposée sur les stations de proximité sera discutée dans la suite.

Par ailleurs, cette méthode aura sa limite sur les stations côtières ou l'apport des sels marins modifie la chimie des particules, processus qui n'est pas intégré dans le modèle. D'autre part, la partie volatile pour les stations industrielles pourrait être difficile à simuler si le rejet industriel présente une composante importante susceptible de s'évaporer dans le TEOM.

4.1.2 Configuration du modèle CHIMERE

La configuration du modèle est sensiblement la même que celle présentée en section 2. Toutefois, pour cette étude, les aérosols atmosphériques sont représentés par une distribution sectionnelle s'étalant de 40 nm à 10 µm sur 8 sections par une progression géométrique. Les processus microphysiques régissant l'évolution de la distribution sont décrits dans Warren, (1986). Les aérosols sont constitués des espèces suivantes :

SO4	Sulfate
NO3	Nitrate
NH4	Ammonium
PPM	« Primary particle material » espèces primaires particulières
SALT	Sels marins (passifs)
DUST	Poussières désertiques, érosion locale, resuspension, (Vautard et al, 2005)
SOA	Aérosols organiques secondaires

4.2 Validation du modèle sur les données TEOM-FDMS 2006

4.2.1 Les données d'observation

Jusqu'à présent, la plupart des validations de CHIMERE sur les PM10 en France ont été réalisées à l'aide de données TEOM non corrigées. Ce premier groupe de données TEOM-FDMS de 2006 est donc une source précieuse de données équivalentes aux méthodes gravimétriques de référence. L'ensemble des données provient de la base BDQA (www.atmonet.org), complétée par les données d'une campagne de mesure réalisée en PACA au début de l'année 2006.

Les mesures TEOM-FDMS ont principalement été effectuées sur des stations urbaines qui montrent des écarts (entre TEOM-FDMS et TEOM) souvent supérieurs à 20% (Tableau 4), des écarts supérieurs à 50% sont observés mais sur un nombre de données limité. Ce tableau fait état de la grande variabilité de l'écart entre mesures TEOM et TEOM-FDMS. Il varie de 11 à 65 % selon les stations. Le caractère irréaliste de la correction ajustée à 1.3 apparaît clairement ici. Notons que l'essentiel des mesures se concentre sur la deuxième partie de l'année (Figure 11) particulièrement sur le mois de Décembre, la période Février – Mars – Avril propice à l'apparition de fortes différences entre le TEOM-FDMS et TEOM est très peu couverte. Seules les stations de Montferrand dans le Puy – de - Dôme et Cinq Avenues en PACA couvrent cette période. Cependant, les mesures TEOM seul à la station de Montferrand ne sont pas recensées dans la BDQA. Les stations « trafic » (au nombre de trois) montrent des écarts relatifs généralement plus faibles.

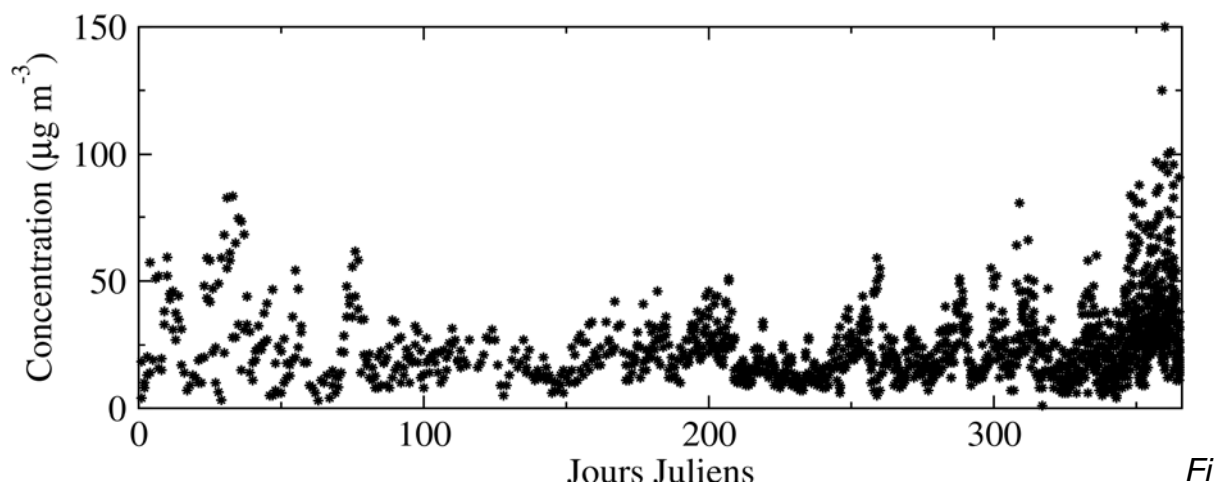


Figure 11: Répartition temporelle et intensité des concentrations PM10 par TEOM-FDMS en 2006 en France métropolitaine

Code	Nom	Type	Moyenne des écarts FDMS-TEOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Écarts * relatifs (%)	Nombre de mesures **
03043	CINQ_AVENUES	urbaine	4.73	16.86	114
04002	GENNEVILLIERS	urbaine	9.3	45.81	20
04004	PARIS_18ème	urbaine	3.99	18.84	159
04012	Place_Victor_Basch	trafic	7.22	21.87	23
04053	Boulevard_périphérique_Auteuil	trafic	4.27	11.53	22
04099	NOGENT-SUR-MARNE	urbaine	2.84	13.9	157
05074	Le_Havre_Ec_Herriot	urbaine	2.67	12.7	3
08016	Pres_Arenes	urbaine	7.52	29.73	23
08614	Gauzy	urbaine	6.65	29.5	17
11027	TRCG/BIENFAISANCE	urbaine	16.08	54.52	12
12030	BERTHELOT	urbaine	2.32	11.6	155
13007	MONTBELIARD_Centre	urbaine	12.2	34.66	5
16029	Strasbourg_Nord	urbaine	15.18	55.67	11
18044	Amiens_Saint_Leu	urbaine	2.2	10.58	25
20062	LYON_Centre	urbaine	5.3	25.45	229
21001	CAEN_CHEMIN_VERT	urbaine	2.75	16.69	217
23137	RUE_DES_CORBIERES	urbaine	9.54	57.5	41
23140	VICTOR_HUGO	trafic	8.17	27.66	41
23178	PARSCAU_DU_PLESSIS	industrielle	5.7	30.86	46
24020	Cagnes_Loumegue	urbaine	3.71	14.6	34
25043	Centre_Hospitalier	urbaine	6.2	39.74	5
31002	TALENCE	urbaine	11.09	44.58	33
33111	SAINT_JEAN	urbaine	15.18	30.64	11
33120	CHAMONIX	urbaine	28.41	64.06	17
33212	GAILLARD	urbaine	14.07	61.85	28
34014	St_Jean	urbaine	10.75	55.84	4
34024	Joue_les_Tours	urbaine	8.35	52.02	20
34052	Deols	urbaine	8.36	55.09	22
36005	Drome_Rurale_Sud	rurale_regionale	4.32	30.16	22

* Ecart relatif par rapport à la mesure TEOM, ** Nombre de mesures valides pour les deux méthodes FDMS et TEOM seul en même temps.

Tableau 4: Liste des stations de la BDQA (www.atmonet.org)+ campagne ATMOPACA avec mesures TEOM-FDMS en 2006

4.2.2 Validation du modèle

Les statistiques d'erreur (Tableau 5) sont généralement plus mauvaises pour les stations situées dans des massifs montagneux (Alpes et Massif Central). Les biais sont importants et les corrélations sont faibles. L'explication provient de la difficulté pour le modèle météorologique associé (MM5) à 18 Km de résolution à bien reproduire les phénomènes locaux dans les massifs montagneux.

De façon générale, les biais importants observés (excepté en région Parisienne) suggèrent que l'inventaire utilisé n'est pas bien spatialisé et/ou trop faible en quantités émises. Par ailleurs, la majorité des stations sont urbaines, il est donc très probable que cette résolution puisse être suffisante pour les grandes agglomérations mais pas pour les villes plus petites. Les faibles corrélations observées s'expliquent aussi par le nombre de données assez faible pour certaines stations, les grands cycles saisonniers ne permettent pas alors de relever le niveau des corrélations.

La région Parisienne (04XXX), Toulouse (12XXX) et Caen (21XXX) offrent les meilleures statistiques d'erreur représentatives avec des biais assez faibles et souvent des corrélations supérieures à 0.70.

Stations	Conc. modèle*	Conc. FDMS*	Biais*	Erreur Normalisée (%)	RMSE*	Corrélation temporelle	Nombre de données
03043	19.12	32.18	-13.06	36.61	19.29	0.47	120
04002	35.31	29.60	5.71	33.20	14.57	0.51	20
04004	27.81	25.02	2.78	27.63	9.64	0.70	162
04099	24.75	23.46	1.29	26.21	7.88	0.71	162
07004	12.13	20.18	-8.06	39.43	13.79	0.38	357
08016	17.00	27.69	-10.69	61.59	16.35	0.61	62
08614	19.67	29.85	-10.18	34.95	15.55	0.77	20
12030	21.60	21.62	-0.01	25.00	8.22	0.74	173
18044	22.67	23.00	-0.33	36.76	7.86	0.77	25
21001	17.78	19.13	-1.36	26.84	7.04	0.73	220
23137	21.15	26.12	-4.97	31.76	13.46	0.38	41
23178	14.77	24.15	-9.38	39.33	13.18	0.49	46
24020	11.33	29.03	-17.70	61.99	18.89	0.62	35
31002	21.58	35.97	-14.39	36.97	20.08	0.68	33
33212	11.42	36.82	-25.40	62.95	31.95	0.19	28
34024	22.35	24.40	-2.05	25.91	7.60	0.60	20
34052	19.23	23.55	-4.31	25.71	8.02	0.63	22
36005	10.70	18.64	-7.93	35.89	13.04	0.46	22

* en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tableau 5: Statistiques d'erreur des concentration de PM10 simulées par CHIMERE en surface comparées aux observations FDMS disponibles en 2006 (seules les stations avec plus de 20 mesures annuelles ont été conservées)

4.3 Calcul de la correction à partir du modèle

Le modèle fournit en sortie les concentrations de nitrate et ammonium séparément. Sachant que l'ammonium peut être associé au sulfate comme au nitrate, la concentration de nitrate d'ammonium est évaluée à partir de la seule concentration de nitrate. On en déduit à partir des masses molaires de l'ammonium et du nitrate la concentration en nitrate d'ammonium :

$$C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{18}{62} C_{\text{NO}_3}$$

Ce facteur peut être limité par la concentration d'ammonium disponible.

La correction des observations s'effectue de la façon suivante pour chaque jour j à une station donnée :

1^{er} cas :

$$\text{Si } C_{\text{PM10}}^j - C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^j \text{ modèle} \geq 2 \times C_{\text{TEOM}} \text{ alors :}$$

$$\text{TEOM}_{\text{corrigé}} = \text{TEOM} - C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^j \text{ modèle}$$

Dans ce cas, la correction à apporter est directement la concentration de nitrate d'ammonium calculée par le modèle (qui est considérée comme évaporée par le TEOM).

2^{ème} cas :

$$Si \ [C]_{PM10}^j - C_{NH_4NO_3}^j_{modèle} \geq 2 \times [C]_{TEOM} \text{ alors :}$$

$$TEOM_{corrigé} = TEOM \times [C]_{NH_4NO_3}^j_{modèle} \times \frac{[C]_{TEOM}}{[C]_{PM10}^j - C_{NH_4NO_3}^j_{modèle}}$$

Il arrive parfois que le modèle sous-estime fortement l'épaisseur de la couche limite, ce qui occasionne une forte surestimation des concentrations. Dans ce cas, la concentration de nitrate d'ammonium est corrigée par le facteur :

$$\frac{[C]_{TEOM}}{[C]_{PM10}^j - C_{NH_4NO_3}^j_{modèle}}$$

Aucun seuil, aucune période ne sont spécifiés pour appliquer la méthode. En effet, le modèle détermine la quantité de nitrate d'ammonium formée quelle que soit la saison (l'été, cette composante sera beaucoup plus faible qu'en hiver).

4.4 Validation de la méthode de correction sur les données TEOM-FDMS 2006

4.4.1 Impact de la correction sur les statistiques d'erreur

En 2006, 29 stations (principalement urbaines) de la base de données BDQA reportent à la fois des valeurs TEOM non corrigées et TEOM-FDMS. La méthode de correction par modélisation a donc été validée sur les moyennes journalières à partir de ces données. Il s'agit cette fois d'évaluer si le jeu de données TEOM corrigées par le modèle est statistiquement amélioré par rapport au jeu de données TEOM seul, la référence étant le jeu de données TEOM-FDMS.

	Corrélation	Moyenne TEOM - FDMS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Moyenne ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Biais ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE** ($\mu\text{g m}^{-3}$)
TEOM seul	0.918	27.28	21.97	-5.31	9.08
TEOM corrigé par le modèle	0.933	27.28	26.41	-0.87	6.11
TEOM corrigé par le facteur 1,3 *	0.925	27.28	26.84	-0.44	6.16

* facteur appliqué du 1^{er} Octobre au 30 Avril, ** Erreur quadratique moyenne

Tableau 6 : Impact pour 2006 de la correction par le modèle sur les statistiques d'erreur (statistique globale spatio-temporelle pour l'ensemble des stations) – La donnée de référence pour les calculs statistiques est la donnée TEOM-FDMS

Le Tableau 6 montre que l'ensemble des statistiques d'erreur sont améliorées par la correction par modèle. Si le modèle relève nettement les niveaux de TEOM brut, il reste un biais négatif de $-0.87 \mu\text{g m}^{-3}$. La Figure 12 montre graphiquement l'impact

de cette correction sur la série de données. Le Tableau 6 présente également les statistiques d'erreurs pour la méthode de correction par le facteur constant 1,3. Cette méthode consiste à multiplier les valeurs TEOM par le facteur 1,3 sur une partie de l'année (du 1^{er} Octobre au 30 Avril). Cette méthode se comporte également assez bien sur l'ensemble du jeu de données, sa performance reste légèrement en deçà de la correction par modèle. Pour ce jeu de données, l'application des deux méthodes de correction est satisfaisante.

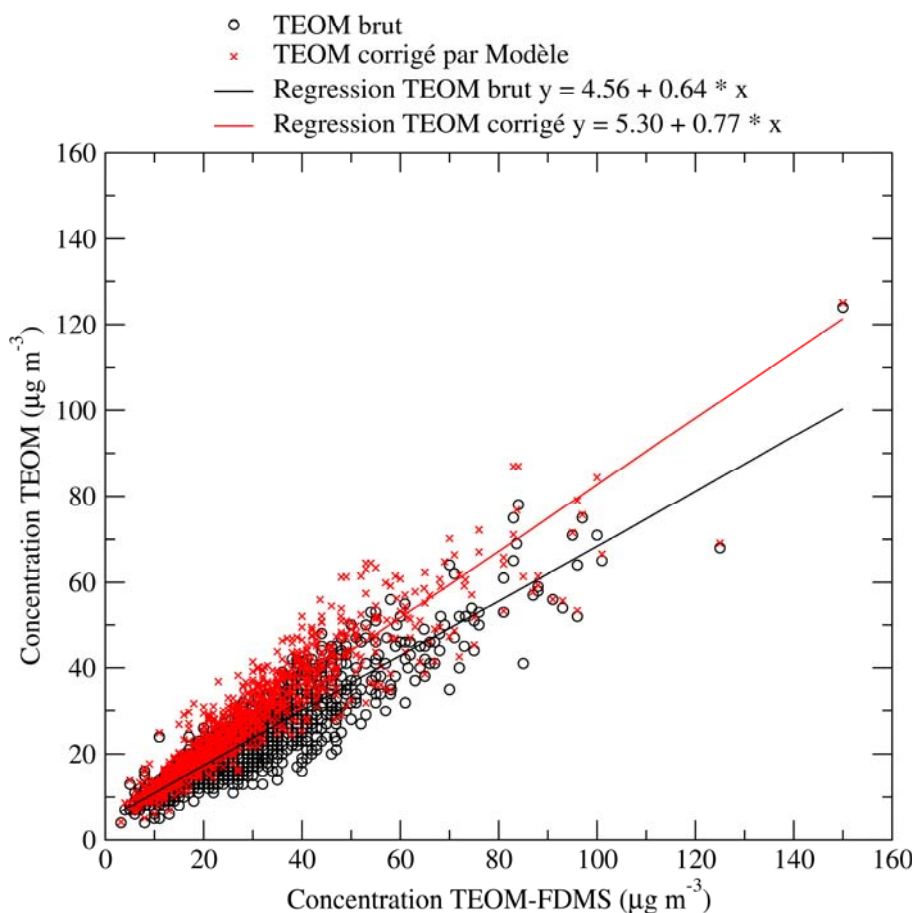


Figure 12: Impact de la correction par modèle sur la série de données de PM observés

Seules deux stations proposent des mesures TEOM-FDMS durant l'hiver et le printemps 2006. Le Tableau 7 montre les statistiques d'erreurs de la méthode de correction par modélisation et de la méthode par facteur constant pour la station de Cinq- Avenues (ATMOPACA). Les statistiques d'erreurs sont plutôt favorables à la méthode de correction par modèle, le biais n'étant cependant pas tout à fait comblé ($-1.13 \mu\text{g m}^{-3}$), mais l'ensemble des critères statistiques est amélioré. Pour cette station, la méthode de correction par facteur constant corrige trop, le biais devient très fortement positif. La méthode de correction par facteur constant pourrait donc se révéler déficiente en considérant des périodes plus longues.

	Corrélation	Moyenne TEOM - FDMS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Moyenne ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Biais ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE** ($\mu\text{g m}^{-3}$)
TEOM seul	0.943	32.77	28.04	-4.73	7.68
TEOM corrigé par le modèle	0.955	32.77	31.64	-1.13	5.10
TEOM corrigé par le facteur 1,3 *	0.943	32.77	36.46	+3.69	6.64

* appliqué du 1^{er} Octobre au 30 Avril, ** erreur quadratique moyenne

Tableau 7 : Impact de la correction des observations par le modèle sur les statistiques d'erreur pour 2006 à la station de Cinq - Avenues (ATMOPACA) - La donnée de référence pour les calculs statistiques est la donnée TEOM-FDMS

4.4.2 Impact sur les dépassements journaliers de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$

La méthode de correction à l'aide du modèle permet de retrouver 40 (74 - 34) vrais dépassements supplémentaires (Tableau 8). Néanmoins, 19 (93 - 74) dépassements sont simulés mais non observés par le TEOM-FDMS.

Notons que la correction par le modèle sur les stations « trafic » à Paris donne beaucoup trop de dépassements non observés par le TEOM-FDMS. L'application d'un delta correctif issu de simulations régionales à des stations « trafic » n'est pas une méthode valable, des effets à petites échelles pourrait invalider la méthode. L'utilisation d'un modèle à l'échelle régionale ne permet donc pas d'obtenir une information fiable pour les sites de proximité.

Station	Nom	Type	Dépassement s FDMS	Dépassements TEOM brut	Dépassements TEOM brut commun avec FDMS	Dépassements TEOM corrigé	Dépassements TEOM corrigé commun avec FDMS
36005	Drome Rurale Sud	rurale regionale	0	0	0	0	0
34052	Deols	urbaine	0	0	0	0	0
34024	Joue les Tours	urbaine	0	0	0	0	0
34014	St Jean	urbaine	0	0	0	0	0
33212	GAILLARD	urbaine	8	1	1	3	3
33120	CHAMONIX	urbaine	14	7	7	11	11
33111	SAINT JEAN	urbaine	5	4	4	5	5
31002	TALENCE	urbaine	9	1	1	4	4
25043	Centre Hospitalier	urbaine	0	0	0	0	0
24020	Cagnes Loumegue	urbaine	0	0	0	2	0
23178	PARSCAU DU PLESSIS	industrielle	1	0	0	1	1
23140	VICTOR HUGO	trafic	6	6	6	9	6
23137	RUE DES CORBIERES	urbaine	2	0	0	1	1
21001	CAEN CHEMIN VERT	urbaine	2	0	0	0	0
18044	Amiens Saint Leu	urbaine	1	0	0	1	1
16029	Strasbourg Nord	urbaine	2	1	1	2	2
13007	MONTBELIARD Centre	urbaine	2	1	1	2	2
12030	BERTHELOT	urbaine	7	1	1	5	4
11027	TRCG/BIENFAISANCE	urbaine	4	2	2	4	4
09103	Square Pablo Casals	urbaine	0	0	0	0	0
09020	Ecole Jean Zay	periurbaine	0	0	0	0	0
08614	Gauzy	urbaine	3	0	0	3	3
08016	Pres Arenes	urbaine	4	0	0	5	4
05074	Le Havre Ec Herriot	urbaine	0	0	0	0	0
04099	NOGENT-SUR-MARNE	urbaine	4	0	0	1	1
04053	Boulevard périphérique Auteuil	trafic	4	1	1	9	4
04012	Place Victor Basch	trafic	3	0	0	6	3
04004	PARIS 18ème	urbaine	2	1	1	1	1
04002	GENNEVILLIERS	urbaine	0	0	0	0	0
03043	CINQ AVENUES	urbaine	16	8	8	18	14
TOTAL			99	34	34	93	74

Tableau 8: Impact de la correction des observations par modèle sur le nombre de dépassements de la moyenne journalière 50 µg m-3

4.4.3 Hypothèse sur l'invalidité de la méthode de correction sur les stations « trafic »

Très localement, il est possible que les particules fraîchement émises soient recouvertes d'une couche de sulfates qui modifie la partition gaz/particules du nitrate et de l'ammonium. La Figure 13 montre l'impact de la présence de sulfate sur la partition gaz/particule du nitrate. Par les lois thermodynamiques, le sulfate d'ammonium est formé prioritairement avant le nitrate d'ammonium. Un apport local de sulfate pourrait donc affecter la réaction de formation du nitrate d'ammonium. Des processus complémentaires plus complexes en phase hétérogènes pourraient aussi intervenir. La question de la correction des stations « trafic » reste donc ouverte.

Il est possible aussi que la matière organique émise puisse être à l'origine d'artefact (évaporation), celles-ci ayant une contribution plus importante sur les sites de proximité.

Impact de la concentration en sulfate sur un mélange
stoechiométrique en Nitrate et Ammonium
total ($1 \mu\text{mol}/\text{m}^3$)

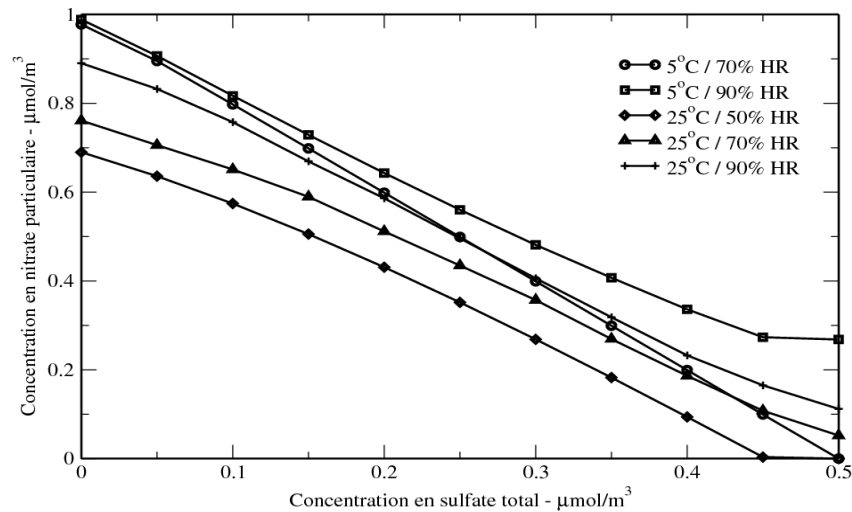


Figure 13: Impact des concentrations de sulfate sur un mélange Sulfate/Nitrate/Ammonium (calculs avec le modèle ISORROPIA : Nenes et al., 1998)

4.5 Application de la correction par modélisation à l'ensemble des données TEOM pour les années 2005 et 2006

En 2006, avec les mesures TEOM non corrigées, 8 stations de la métropole dépassaient plus de 35 fois le seuil des $50 \mu\text{g m}^{-3}$. L'application de la correction par modèle proposée ici prévoit un passage à 30 stations en dépassements (Tableau 9). Parmi celles-ci, 9 stations trafic passent en dépassement, néanmoins d'après la validation proposée en section précédente, l'application de la méthode de correction à ces stations semble majorante et inadaptée.

L'année 2005 montre un impact plus limité de l'application de la correction (Tableau 10). Le nombre de stations en dépassement passe de 11 à 14 lors de l'application de la correction dont 2 stations trafic. Ceci peut s'expliquer par le nombre réduit de stations avec mesures TEOM en 2005 par rapport à 2006, respectivement 287 et 308. De plus, les conditions météorologiques pourraient aussi expliquer la faible correction proposée par le modèle en 2005. Sur un critère à double seuil - dépassement de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ et dépassements de plus de 35 fois ce seuil - il n'est pas étonnant d'obtenir des résultats très différents d'une année sur l'autre.

Il est à noter que les différences maximales observées interviennent majoritairement en Février, Mars et Avril, mois durant lesquels les concentrations en nitrate d'ammonium peuvent être très importantes.

Nom	Départements	Nombre de dépassements	Type	Différence maximale (µg/m3)	Date de la correction maximale
Chateaufeuf La Mede	13	42	industrielle	13.9	20060315
Contes2	6	76	industrielle	16.4	20060315
FEYZIN STADE	69	39	industrielle	21.6	20060315
Les Ancizes	63	36	industrielle	15.9	20060225
Peillon	6	97	industrielle	12.4	20060204
GRAVELINES GS	59	54	periurbaine	39.7	20060424
Petite Synthe	59	37	periurbaine	36.6	20060424
ANGLET	64	39	trafic	18.5	20061225
Autoroute A1 - Saint-Denis	93	145	trafic	22.9	20060422
Avenue des Champs Elysées	75	78	trafic	35.0	20060203
BERTHELOT	69	36	trafic	19.8	20060315
Boulevard périphérique Auteuil	75	136	trafic	34.9	20060203
ESQUERCHIN A DOUAI	59	44	trafic	36.2	20060512
GARIBALDI	69	39	trafic	19.5	20060203
LA MULATIERE	69	79	trafic	20.1	20060315
LeHavre Republique	76	38	trafic	35.5	20060315
Le Rondeau	38	65	trafic	14.5	20060204
Lycee a Valenciennes	59	54	trafic	36.7	20060202
Mairie MALO	59	36	trafic	36.0	20060424
Place Victor Basch	75	98	trafic	35.5	20060203
SAMONZET	64	47	trafic	16.1	20060205
TIMONE	13	47	trafic	18.3	20060315
AIX JAS DE BOUFFAN	13	39	urbaine	15.1	20060315
Arles	13	40	urbaine	16.4	20060316
FAIDHERBE	59	37	urbaine	36.0	20060202
LE PONTET	84	43	urbaine	16.2	20060213
Lomme/Victor Hugo	59	40	urbaine	33.4	20060201
Marignane Ville	13	40	urbaine	14.2	20060315
SAINT LOUIS	13	38	urbaine	18.6	20060315
TRCG/BIENFAISANCE	59	39	urbaine	37.5	20060202

Tableau 9: Impact de la correction par le modèle sur les stations de la métropole pour l'année 2006 (en bleu, stations déjà en dépassement par les mesures TEOM)

Stations	Nom	Départements	Nombre de dépassements	Type	Différence maximale (µg/m3)	Date de la correction maximale
02029	Chateaufeuf La Mede	13	40	industrielle	11.1	20050316
24023	Contes2	6	49	industrielle	14.9	20050118
07028	Les Ancizes	63	39	industrielle	13.3	20050227
24021	Peillon	6	93	industrielle	13.6	20050209
04031	Avenue des Champs Elysées	75	76	trafic	26.6	20050921
04053	Boulevard périphérique Auteuil	75	122	trafic	26.0	20050921
20019	GRAND CLEMENT	69	69	trafic	25.7	20050210
20013	LA MULATIERE	69	88	trafic	23.0	20050210
05077	LeHavre Republique	76	37	trafic	29.4	20050923
15039	Le Rondeau	38	56	trafic	11.3	20051214
06006	Lycee a Valenciennes	59	71	trafic	37.8	20050921
04012	Place Victor Basch	75	88	trafic	28.9	20050921
03002	TIMONE	13	39	trafic	13.7	20050317
03068	TOULON FOCH	83	72	trafic	15.6	20050317

Tableau 10: Impact de la correction par le modèle sur les stations de la métropole pour l'année 2005 (en bleu, stations déjà en dépassement par les mesures TEOM)

5. CONCLUSIONS

Les résultats de simulation sur la campagne AIRPARIF de l'été 2006 ont permis d'apprécier les aptitudes et lacunes du modèle. Pour la première fois, le modèle CHIMERE a été évalué sur des mesures par constituant sur les fractions PM10 et PM2.5. Si le modèle semble bien reproduire les données de BC, la composante organique est beaucoup plus difficile à simuler. Le modèle semble surestimer les concentrations d'organiques secondaires. Par ailleurs, l'évolution des concentrations de sels marins retrouvés en région Parisienne est bien reproduite par le modèle, il s'agit là encore de la première validation de CHIMERE pour ces espèces.

Une première validation sur les stations côtières urbaines et rurales mesurant les PM10 montre une amélioration très nette du modèle sur l'ensemble des statistiques d'erreur lorsque les émissions de sels marins sont prises en compte. Les concentrations de fond augmentent sensiblement ce qui améliore sensiblement les erreurs et biais.

L'application de la correction par le modèle à l'ensemble des données observées par les TEOM pour l'année 2006, améliore l'ensemble des statistiques d'erreur. La correction par facteur constant offre de moins bon résultats. Néanmoins, il existe trop peu de données durant les mois de Février, Mars et Avril où généralement les plus fortes différences sont observées entre TEOM seul et TEOM-FDMS pour vraiment conclure cette analyse. La correction des stations « trafic » par la composante nitrate d'ammonium modèle ne semble pas pertinente, des effets locaux pourrait intervenir, qui ne sont pas reproduits par la modèle. La difficulté de corriger les stations trafic est d'ailleurs soulignée par les AASQA qui disposent de données de mesure délicates à interpréter sur ce point.

La correction des données antérieures à 2007 proposée dans cette étude fait passer de 8 à 30 le nombre de stations dépassant plus de 35 fois le seuil des $50 \mu\text{g m}^{-3}$ pour l'année 2006 et de 11 à 14 en 2005. Ces chiffres sont tout de même à interpréter avec précaution, car pour les stations « trafic », la correction majorerait les dépassements. Une étude similaire sur 2007, avec les nombreux TEOM-FDMS déployés en France pour des périodes d'observation couvrant l'année entière, permettra de mieux valider et affiner la méthode de correction.

REFERENCES

- Bessagnet, B., Hodzic A., Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honoré C., Liousse C., Rouil L., (2004) Aerosol modeling with CHIMERE - Preliminary evaluation at the continental scale, *Atmospheric Environment*, 38, 2803-2817.
- Cheinet, S., 2002. The parameterization of clear and cloudy convective boundary layer. Doctoral Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.
- Dudhia, J., 1993: A nonhydrostatic version of the Penn State/NCAR mesoscale model: Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and clod front. *Mon. Wea. Rev.*, **121**, 1493-1513.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., and Lin, S.-J., 2001: Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *J. Geophys. Res.*, **106**, 20255-20273.
- Guillaume B. and Liousse C. (2006) Development of a new Black carbon and Organic carbon emission inventory from Fossil Fuel and BioFuel sources over Europe - Zoom on road-traffic at European and regional scales, submitted to *Journal of Geophysical Research*.
- Hodzic, A., Bessagnet, B., Vautard, R., 2006, A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles, *Atmospheric Environment*, 40, 22, 4158-4171.
- Hov, O., Stordal, F., Eliassen, A., 1985. Photochemical oxidant control strategies in Europe : a 19 day case study using a lagrangian model with chemistry. NILU TR5/95.
- Lattuati, M. 1997. Impact des émissions Européennes sur le bilan d'ozone troposhérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord : apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude. Doctoral thesis. Université P&M Curie, Paris.
- Madronich, S., Flocke, S., 1998 The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In : Boule, P (Ed.) Handbook of Environmental chemistry. Springer, Heidelberg, pp. 1-26.
- Monahan E. C., Spiel, D. E., Davidson, K. L. (1986) A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption, *Oceanic Whitecaps and Their rôle in Air-Sea exchange Processes*, Reidel, Norwell, Mass., pp 167-174.
- Nenes, A., Pilinis, C., Pandis, S.N. (1998) ISORROPIA: A New Thermodynamic Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols, *Aquat. Geochem.*, 4, 123-152
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment*, 35. 6277-6297.

Putaud, J., Raesa, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hueglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595

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

Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., Gombert, D., 2001. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric Environment*, 35, 2449-2461.

Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobinski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuat, M., Moral, P., Neininger, B., Theloke, J., 2003 Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model. *Journal of Geophysical Research* 108, No. D17.

Vautard, R., Bessagnet, B., Chin, M., Menut, L., 2005 On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe : Testing hypotheses with a modelling approach. *Atmospheric Environment*, 39, 3291-3303.

Vestreng, V. (2003) EMEP/MS-CW Technical report. Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP. MS-CW Status Report 2003. EMEP/MS-CW Note 1/2003. ISSN 0804-2446.

Warren, D. R., 1986. Nucleation and growth of aerosols. Thesis of the California Institute of Technology. Pasadena.