



Analyse multi-instrumentale de l'influence de la variabilité de la hauteur de couche limite sur la distribution verticale des oxydes d'azote en région parisienne

Elsa Dieudonné

► To cite this version:

Elsa Dieudonné. Analyse multi-instrumentale de l'influence de la variabilité de la hauteur de couche limite sur la distribution verticale des oxydes d'azote en région parisienne. Physique Atmosphérique et Océanique [physics.ao-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00807665

HAL Id: tel-00807665

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00807665>

Submitted on 4 Apr 2013

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

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

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ
PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physico-chimie de l'atmosphère

École Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Île de France

Présentée par **ELSA DIEUDONNÉ**¹
pour obtenir le grade de Docteur de l'UPMC

Sous la direction de **François Ravetta** et **Jacques Pelon**.

Sujet de la thèse :

**Analyse multi-instrumentale de l'influence
de la variabilité de la hauteur de couche limite
sur la distribution verticale des oxydes d'azote
en région parisienne**

Soutenue le 10 février 2012

Devant un jury composé de :

M ^{me} Laurence PICON	Laboratoire de Météorologie Dynamique	Présidente
M. Hervé DELBARRE	Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère	Rapporteur
M. Pierre DURAND	Laboratoire d'Aérodynamique	Rapporteur
M. Andreas RICHTER	University of Bremen	Examineur
M. François RAVETTA	LATMOS	Directeur de thèse
M. Jacques PELON	LATMOS	Directeur de thèse

1. Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales
Institut Pierre-Simon Laplace
4, place Jussieu, boîte 102, 75252 Paris Cedex 05, France
elsa.dieudonne@latmos.ipsl.fr

Un grand merci à tous
ceux qui m'ont soutenue tout au long
du chemin, et qui m'ont permis d'arriver au bout
de la rédaction malgré la fièvre... Un grand merci tout particulier à mes parents, Marie et Christian, pour avoir assuré le soutien psychologique par téléphone et surtout, pour avoir toujours cru en leur grande fille. Un grand merci aussi à mon compagnon, Matthieu : ayant emprunté le chemin de la thèse en parallèle, nous nous sommes soutenus mutuellement pendant quatre ans. Merci aussi à mes amies, Céline, Aline et Magali pour les coups de fils d'une heure qui font du bien de temps en temps. Merci enfin à mes camarades du LATMOS, notamment Antoine pour son humour cynique, Audrey pour son oreille attentive, Lionel et Christophe pour leurs blagues, et Jihane, arrivée tardivement mais devenue très proche. Merci à tous!

♡

Résumé

Analyse multi-instrumentale de l'influence de la variabilité de la hauteur de couche limite sur la distribution verticale des oxydes d'azotes en région parisienne

Les activités humaines et les sources de pollution se concentrent dans les villes, leur donnant un rôle majeur en matière de qualité de l'air et de changement climatique. Quantifier l'impact des émissions urbaines aux échelles régionale à globale nécessite de caractériser l'export des polluants anthropiques urbains. Pendant cette thèse, nous avons étudié la distribution des oxydes d'azote (NO_x) en région parisienne, en particulier l'influence de la variabilité de l'épaisseur de la couche limite (CL) sur leur distribution verticale. Pour ce faire, nous avons analysé et comparé les mesures d'instruments déployés au sol et dans l'espace : mesures in-situ de NO_2 du réseau AIRPARIF, colonnes intégrées de NO_2 du spectromètre UV-visible SAOZ de la station Qualair et des instruments spatiaux SCIAMACHY et GOME-2, hauteur de CL du microlidar rétrodiffusion de Qualair. La construction de cette base de données a nécessité de nombreux développements algorithmiques, pour déterminer la hauteur de CL à partir des observations lidar ou filtrer les observations du SAOZ en présence de nuages. L'étude combinée de la variabilité de la hauteur de CL et de la distribution des NO_x a permis de préciser le lien entre concentration au sol et contenu intégré et a souligné l'intérêt d'une mesure intégrée depuis le sol en centre ville pour estimer les émissions de NO_x . Par ailleurs, ce travail a mis en évidence l'existence de forts gradients verticaux de NO_2 dans la CL urbaine, l'hypothèse d'un profil vertical uniforme souvent utilisé lors des inversions satellite n'étant pas pertinente. À partir des observations disponibles, nous avons enfin établi, analysé et discuté des conditions de validité d'une relation empirique entre le contenu intégré de NO_2 dans la couche limite et sa concentration de surface.

Mots clés

- pollution atmosphérique
- oxydes d'azote
- couche limite urbaine
- transport vertical
- télédétection
- Paris

Abstract

Multi-instrumental analysis of the influence of boundary layer depth variability on the vertical distribution of nitrogen oxides in Paris region

Human activities and sources of pollution are concentrated in cities, giving them a major role in air quality and climate change. Quantifying the impact of urban emissions at the regional to global scale requires the characterization of anthropogenic urban pollutants export. During this PhD, we studied the distribution of nitrogen oxides (NO_x) in Paris region, with a focus on the influence of boundary layer (BL) depth variability on their vertical distribution. To do this, we analyzed and compared measurements from ground-based and space-borne instruments : in-situ NO_2 measurements from the AIRPARIF network, NO_2 integrated content from the Qualair station UV-visible spectrometer SAOZ and from the space-borne instruments SCIAMACHY and GOME-2, BL depth from the Qualair backscatter microlidar. Building-up this database required numerous algorithmic developments regarding the determination of BL depth from the lidar observations or the filtration of SAOZ observations in presence of clouds. The combined study of BL depth and NO_x distribution variability allowed us to clarify the relationship between ground-level concentration and integrated content, and showed the interest of ground-based and downtown integrated content measurements to estimate the urban emissions of NO_x . Furthermore, this work underlined the strong vertical gradients existing in the urban BL, showing that the uniform vertical profile hypothesis often used in satellite inversions is irrelevant. Finally, we used the available observations to establish, analyze and discuss the conditions of validity of an empirical relationship linking the integrated content of NO_2 in the BL to its surface concentration.

Keywords

- air pollution
- nitrogen oxides
- urban boundary layer
- vertical transport
- remote sensing
- Paris

Table des matières

Introduction	13
Chapitre 1 Contexte scientifique	19
1 Importance de la structure de l'atmosphère	21
1.1 Structure et dynamique de la couche limite	21
1.2 Mélange vertical des polluants primaires réactifs	27
2 Les oxydes d'azote dans l'atmosphère	28
2.1 Les sources de NO_x	28
2.2 Bases de la chimie des NO_x	32
2.3 Variabilité spatiale des NO_x dans l'atmosphère	34
3 Enjeux de l'étude de la distribution verticale des NO_x	36
Chapitre 2 Mesures et méthodologie	39
1 La station Qualair	41
1.1 Objectifs	41
1.2 Instrumentation	41
2 Suivi de la couche limite par lidar	42
2.1 Principe du lidar et de la mesure de la hauteur de couche limite . .	43
2.2 Construction de la base de données des hauteurs de couche limite .	45
2.3 Maximum journalier et taux de croissance de la couche limite . . .	46
3 Les méthodes de mesure de NO_2 en Île de France	48
3.1 Mesures <i>in-situ</i>	48
3.2 Mesures par spectrométrie UV-visible	52
3.3 Autres méthodes de mesures	60
4 État de l'art des recherches sur le NO_2	61
4.1 Mélange des NO_x à l'intérieur de la couche limite	62
4.2 Temps de vie des NO_x <i>vs</i> temps de mélange vertical dans la couche limite	66
4.3 Validation satellite et suivi de la pollution depuis l'espace	68
4.4 Émissions de NO_x	73
4.5 Synthèse	74
5 Objectifs et méthodologie de la thèse	75
Chapitre 3 Variabilité de la couche limite en Île de France	77
1 Analyse de la base de données du lidar Qualair	79
1.1 Répartition temporelle des observations	79
1.2 Représentativité des observations par rapport à la météo moyenne .	81
1.3 Variabilité annuelle de la couche limite	84
1.4 Variabilité journalière de la couche limite	88

1.5	Influence des paramètres auxiliaires sur la couche limite	94
2	Comparaison des mesures lidar avec les réanalyses ECMWF	97
2.1	Présentation des réanalyses ERA-interim	97
2.2	Comparaison aux heures de sortie modèle	98
2.3	Comparaison au cycle diurne observé par lidar	101
2.4	Interpolation aux heures de passage des satellites	101
3	Variabilité régionale de la couche limite	104
3.1	Les mesures lidar au SIRTÀ	105
3.2	Comparaison statistique Qualair / SIRTÀ	105
3.3	Cycle diurne	107
3.4	Discussion	109
4	Conclusions	109
Chapitre 4 Variabilité du dioxyde d'azote en Île de France		113
1	Variabilité des concentrations près de la surface	115
1.1	Variabilité au niveau du sol en centre-ville	115
1.2	Gradient de concentration vertical	118
1.3	Gradient de concentration horizontal	120
1.4	Conclusions pour le calcul des colonnes de NO_2	123
2	Variabilité des colonnes intégrées	124
2.1	Analyse statistique	125
2.2	Variabilité annuelle	128
2.3	Variabilité hebdomadaire	129
3	Lien entre concentrations de surface et contenu intégré	131
3.1	Variabilité des colonnes du SAOZ	131
3.2	Relation statistique entre colonne et concentration	133
3.3	Comparaison aux colonnes calculées	137
4	Étude de cas MEGAPOLI	144
4.1	Contexte météorologique	145
4.2	Évolution des concentrations	145
4.3	Évolution des colonnes	148
4.4	Régimes chimiques et relation entre concentration et colonne	151
5	Discussion	153
5.1	Profils de NO_2 dans la couche limite	153
5.2	Modèle explicatif	156
6	Conclusions	157
Conclusion et perspectives		161
Annexe A Échanges d'énergie à la surface		165
Annexe B Modèle simple de croissance de la couche limite		167
Annexe C Le microlidar CAML		171
1	Présentation de l'instrument dans <i>Applied Optics</i>	171
2	Algorithme de continuité temporelle	196
2.1	Suivi des couches existantes	196
2.2	Création de nouvelles couches	197
2.3	Exemple	197

3	Fonctionnement entre juillet 2009 et février 2011	198
Annexe D Stations AIRPARIF		201
1	Liste des stations	201
2	Rose de pollution	203
3	Répartition géographique des stations : amont et aval	203
Annexe E Chimie des NO_x dans la stratosphère		207
Annexe F Filtrage des données SAOZ		209

Introduction

Les oxydes d'azote – $\text{NO}_x \equiv \text{NO} + \text{NO}_2$ – sont des polluants primaires émis par l'homme. Ils jouent également un rôle clé dans la formation de polluants secondaires comme l'ozone ou l'acide nitrique. Toutes ces espèces, irritantes pour les poumons, participent à l'augmentation de la mortalité des citadins par les maladies cardio-pulmonaires. Mais les conséquences de la pollution ne s'arrêtent pas à une dégradation locale de la qualité de l'air dans les villes. L'export de masses d'air polluées hors des centres urbains a également des conséquences à l'échelle régionale (oxydation de la végétation, pluies acides...), et à l'échelle globale *via* le transport à longue distance. De plus, l'accumulation de polluants finit par perturber le climat global.

Sous nos latitudes, les oxydes d'azote sont principalement d'origine anthropique et émis dans les villes. Comme ce sont des espèces très réactives, leur temps de vie est court dans la basse atmosphère : il va d'environ une heure dans la couche limite polluée à quelques jours dans la troposphère libre. Les NO_x ne peuvent pas être transportés par le vent sur de grandes distances, donc leur répartition horizontale reproduit celle des sources. Le transport à longue distance existe, mais il se fait sous forme d'espèces réservoir (PANs , N_2O_5).

Les NO_x sont émis principalement sous forme de NO , au voisinage du sol, mais la plupart se transforment très vite en NO_2 tout en se mélangeant dans la couche de surface, puis dans toute la couche limite atmosphérique sous l'effet de la turbulence. Ces processus sont suffisamment rapides (quelques dizaines de minutes) pour permettre une ventilation des NO_x dans toute l'épaisseur de la couche limite. Au-delà, le transfert vers la troposphère libre est beaucoup plus limité, ce qui fait que les profils verticaux de concentration en NO_x sont très inhomogènes. D'autre part, le mélange vertical est fortement couplé avec le transport horizontal dans le panache urbain car le vent augmente avec l'altitude.

En milieu urbain, la couche limite présente une structure interne complexe, due à des propriétés de surface et à un relief très inhomogène. Cela se traduit par l'existence d'un îlot de chaleur urbain ainsi que de circulations à petite échelle qui compliquent la dispersion des polluants. Ces effets locaux sont encore mal connus et ont fait l'objet de plusieurs campagnes de mesure dédiées comme URBAN 2000 et 2003 à Salt Lake City et Oklahoma City (Allwine et *al.*, 2002, 2004), BUBBLE à Bâle (Rotach et *al.*, 2005) ou CAPITOUL à Toulouse (Masson et *al.*, 2008). Ces problèmes ont également été abordés lors des campagnes ESCOMPTE à Marseille (Cros et *al.*, 2004, Mestayer et *al.*, 2005) et ESQUIF à Paris.

La grande variabilité de la distribution des NO_x fait qu'il est difficile de réaliser des observations représentatives sur le plan horizontal et vertical répondant aux

différents enjeux associés aux NO_x . Ainsi, le suivi de la qualité de l'air nécessite des mesures représentatives d'une échelle locale à régionale, à hauteur d'homme. À l'opposé, l'étude de l'impact des villes sur la pollution globale et le climat s'intéresse à des phénomènes d'échelle continentale ou mondiale. Cela requiert une connaissance des couches supérieures de la couche limite et de la troposphère libre, où a lieu le transport à longue distance. Cette thématique, couplée aux rétroactions du changement climatique sur les villes, constitue un axe de recherche majeur de ces dernières années, qui a donné lieu à plusieurs grandes campagnes comme ES-QUIF (Menut et *al.*, 2000) et MEGAPOLI (<http://megapoli.info/>) à Paris, ou MILAGRO 2006 / INTEX-B à Mexico City (Molina et *al.*, 2010). Les problématiques de la qualité de l'air et du climat se rejoignent toutefois sur un point : une connaissance précise des émissions de NO_x est nécessaire pour la modélisation à l'échelle régionale comme globale.

Une première façon de mesurer les NO_x est d'utiliser des analyseurs chimiques qui déterminent les concentrations de NO et NO_2 dans des prélèvements d'air. Ces mesures *in-situ* sont bien adaptées pour suivre la qualité de l'air car elles échantillonnent directement l'air respiré par les habitants. La plupart des analyseurs de NO_x sont d'ailleurs opérés par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air qui se sont fortement développés depuis les années 1990. Malheureusement, le coût d'entretien élevé de ces analyseurs limite leur nombre ainsi que le développement des réseaux de mesure dans les pays pauvres, dont les mégapoles sont pourtant responsables d'une part croissante des émissions. De plus, la plupart des réseaux utilisent des analyseurs qui ne mesurent pas la concentration réelle de NO_2 , mais une concentration augmentée par les espèces réservoir (HNO_3 , PANs...).

D'autre part, la représentativité spatiale des mesures *in-situ* est limitée par la grande variabilité spatiale des NO_x . Sur le plan horizontal, on peut évaluer cette représentativité en multipliant le nombre de stations de mesure. Il est par contre beaucoup plus difficile d'évaluer la représentativité verticale des stations car on dispose très rarement de mesures en altitude, sauf quand l'orographie le permet. On ignore également quels sont les effets des micro-circulations à l'intérieur de la couche limite urbaine, car presque aucun profil de concentration n'y a été mesuré. Les mesures *in-situ* aéroportées réalisées lors de campagnes comme ESCOMPTE, MEGAPOLI ou MILAGRO n'ont pas non plus répondu à ces questions. En effet, les vols se font en général à altitude constante, et dans le panache urbain plutôt qu'au-dessus de la zone de fortes émissions. De plus, ces mesures n'offrent pas un suivi régulier à même de nous éclairer sur la variabilité des NO_x en altitude.

La distribution verticale des NO_x dans la couche limite polluée est donc très mal connue, et le problème continue d'être négligé tant par les associations de surveillance de la qualité de l'air que par les scientifiques organisant des campagnes de mesure. Pourtant, si l'on souhaite améliorer l'estimation des émissions à partir des mesures *in-situ*, il faut pouvoir faire le lien entre les concentrations au sol et le contenu intégré dans la couche limite, ce qui suppose une meilleure connaissance du mélange vertical.

Le contenu intégré en NO_2 dans la couche limite peut être mesuré directement grâce aux mesures spectroscopiques par absorption différentielle (DOAS)

dans l'UV-visible². En effet, les mesures DOAS sont des mesures à distance, intégrées le long du chemin optique suivi par les photons. Les mesures à visée oblique (MAX-DOAS), au zénith (SAOZ) ou au nadir (satellites) permettent donc d'estimer la colonne de NO₂. Ainsi, les mesures DOAS fournissent-elles des renseignements sur la distribution verticale du NO₂, bien que cette information soit sous forme intégrée.

Malgré l'intérêt de telles mesures en zone urbaine, peu d'instruments de type MAX-DOAS ou SAOZ fonctionnent de façon récurrente en centre-ville. Les satellites ne comblent que partiellement ce manque de données en zone urbaine, bien que plusieurs d'entre eux mesurent aujourd'hui le NO₂ (instruments SCIAMACHY, GOME-2, OMI). En effet, les satellites passent à heure fixe et ne permettent pas d'étudier la variabilité diurne des colonnes. De plus, ils ont du mal à résoudre les structures horizontales de NO₂ à l'échelle de la ville car ils mesurent la colonne moyenne au-dessus d'un pixel dont l'empreinte au sol fait plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de kilomètres carrés.

Mais le principal problème de ces mesures réside dans les nombreuses hypothèses nécessaires au processus d'inversion, hypothèses qui sont autant de sources d'erreur potentielles. Or, si l'on souhaite valider une mesure DOAS de colonne par comparaison avec des mesures *in-situ*, on se trouve à nouveau face au problème de la distribution verticale des NO_x et du lien entre concentration et contenu intégré. Toutefois, cette faiblesse peut devenir un avantage si l'on considère que la comparaison entre plusieurs types de mesures ayant des échelles spatiales différentes (ponctuelle et intégrée) nous permet d'obtenir des informations sur la distribution de NO₂. Pour s'affranchir des grandes incertitudes que peuvent présenter ces mesures, on pourra travailler sur la variabilité moyenne – cycle annuel, hebdomadaire et diurne – plutôt que sur des comparaisons « point à point ». Ainsi, une étude comparée de la variabilité de NO₂ telle qu'observée par un réseau *in-situ* et des DOAS peut nous permettre de tirer des conclusions sur la variabilité de la distribution verticale.

Pour résumer, une meilleure connaissance de la distribution verticale des NO_x est nécessaire afin d'exploiter au mieux les différents types de mesures. Si l'on souhaite, par exemple, améliorer l'estimation des émissions à partir des mesures *in-situ*, ou suivre la qualité de l'air à partir des observations spatiales, on a besoin d'explicitier le lien entre la concentration au niveau du sol et le contenu intégré dans la couche limite. Or, le mélange vertical des polluants chimiquement réactifs comme les NO_x est encore mal connu et peu étudié car ce problème se situe à cheval sur deux domaines de recherche disjoints. D'un côté, le mélange à petite échelle dans la couche limite urbaine est étudié à l'aide de traceurs chimiquement passifs et de modèles de dispersion purement dynamiques. De l'autre côté, le transport et les évolutions photochimiques à moyenne et grande échelle sont étudiés à l'aide de modèles de chimie-transport dans lesquels les processus à petite échelle ne peuvent pas être pris en compte. Entre les deux, il n'existe que quelques études de modélisation portant sur le couplage entre mélange turbulent et chimie du système ozone / NO_x (de Arellano et Duynkerke, 1992, Kristensen et *al.*, 2010a) ou sur la compétition entre mélange vertical et export horizontal (Vinueza et Galmarini, 2009). Toutefois, on ne trouve pas d'étude appuyée sur des observations de profils

2. Il existe aussi des mesures dans l'infrarouge mais elles sont peu sensibles pour le NO₂.

de concentration dans la couche limite, c'est pourquoi il reste une zone d'ombre concernant le mélange à petite échelle des espèces réactives et les conséquences que cela a sur leur distribution verticale dans la couche limite.

Le présent travail de thèse a donc pour but de caractériser la distribution verticale des NO_x en Île de France et de rendre compte de la variabilité de cette distribution en utilisant de nouvelles synergies instrumentales. Nous croiserons entre elles l'ensemble des observations disponibles en Île de France et susceptibles d'apporter des informations sur la distribution verticale des NO_x . L'accent sera mis sur l'étude de l'influence de la dynamique de la couche limite sur la distribution verticale des NO_x . En revanche, la modélisation de cette distribution et l'étude du détail des processus photochimiques mis en jeu n'entrent pas dans le cadre de cette étude. Les questions scientifiques posées sont donc les suivantes :

- Quel rôle joue la dynamique de la couche limite dans la variabilité des concentrations de NO_2 au niveau du sol ?
- Comment la structure interne de la couche limite et sa dynamique influencent-elles les gradients de concentration verticaux et horizontaux ?
- La variabilité régionale de la hauteur de couche limite joue-t-elle un rôle dans les gradients de concentration horizontaux ?
- La variabilité du contenu intégré est-elle la même que celle des concentrations de surface ?
- Comment le contenu intégré dépend-il de la concentration de surface et de l'épaisseur de la couche limite ?

Ce travail nous permettra également d'apporter des réponses aux questions instrumentales suivantes :

- Les mesures de concentration au niveau du sol sont-elles représentatives de la variabilité dans les niveaux supérieurs de la couche limite ?
- De nouvelles mesures en centre-ville (instruments, méthodes ou nouvelles espèces chimiques) sont-elles nécessaires afin de mieux estimer les émissions et la distribution verticale du NO_2 ?
- Les observations par satellite sont-elles représentatives de la variabilité du contenu intégré en centre-ville ?

Nous réaliserons cette étude sur l'agglomération parisienne, qui est un bon exemple de ville de moyenne latitude présentant des niveaux de pollution modérés. En termes d'observations, Paris présente l'avantage de disposer d'un réseau de mesures *in-situ* très dense (46 stations pour les NO_x), incluant une station située à 300 m au dessus du sol (au sommet de la Tour Eiffel). De plus, la station de mesure Qualair, située en plein cœur de Paris, accueille un spectromètre UV-visible de type SAOZ qui mesure la colonne de NO_2 de façon quasi-continue depuis 2005, ainsi qu'un lidar aérosols qui mesure régulièrement la hauteur de couche limite depuis juillet 2009. D'autre part, Paris est assez éloignée des autres grosses agglomérations d'Europe de l'Ouest (Bruxelles, région de la Ruhr, Londres...) ce qui limite l'import de pollution extérieure et permet d'étudier un « point chaud » de pollution isolé.

Dans le premier chapitre, nous donnerons quelques rappels sur la stratification verticale de l'atmosphère et sur le mélange des polluants dans la couche limite, en particulier les NO_x . On insistera sur la façon dont la structure interne et la dynamique de la couche limite urbaine influencent la dispersion verticale et l'export horizontal des polluants, passifs comme chimiquement réactifs. Ensuite, on

présentera les sources de NO_x en Île de France et les puits photochimiques qui déterminent le temps de vie des oxydes d'azote, donc leur mélange. Enfin, on conclura sur les problèmes posés par l'étude de la variabilité des NO_x et de leur dispersion ainsi que sur les enjeux qui y sont associés.

Le chapitre 2 est divisé en deux parties. La première est consacrée à la présentation des différentes observations utilisées dans cette thèse, ainsi que des recherches effectuées pour identifier leurs biais et quantifier leurs incertitudes. On présentera donc la plate-forme d'observation Qualair et le microlidar, ainsi que le travail effectué pour construire la base de données des hauteurs de couche limite à partir des données brutes. Ensuite, on présentera les mesures *in-situ* de NO_x ainsi que le réseau de stations de surveillance de la qualité de l'air de l'association AIRPARIF. Puis, on présentera les mesures de colonnes de NO_2 par spectrométrie UV-visible et le travail effectué sur le filtrage des observations du SAOZ en présence de nuages et d'aérosols. La seconde partie du chapitre 2 est consacrée à l'état de l'art des observations de la variabilité de NO_2 . L'accent est mis d'une part, sur la distribution verticale et le temps de vie des NO_x et d'autre part, sur la variabilité régionale et les problèmes qu'elle pose à la validation satellite et plus généralement, aux comparaisons entre différents types de mesures de NO_2 . Enfin, nous concluons ce chapitre par un retour sur la méthodologie choisie pour ce travail de thèse, qui consiste à comparer la variabilité de NO_2 observée au moyen de plusieurs types d'instruments, afin de mettre à profit les différentes échelles spatiales de ces mesures.

Le chapitre 3 est consacré à la variabilité de la hauteur de couche limite en Île de France. Cette étude est un préalable à celle de la variabilité du dioxyde d'azote car elle permettra d'interpréter la variabilité des concentrations en tenant compte des possibilités de dilution verticale. Pour ce faire, nous commencerons par étudier la variabilité locale de la couche limite au-dessus de la station Qualair et l'influence de différents paramètres auxiliaires (flux solaire, vent...). Ensuite, nous réaliserons une comparaison entre les observations du lidar et les réanalyses du Centre Européen de Prévisions à Moyen-Terme (ECMWF). Cela nous permettra de qualifier les hauteurs de couche limite fournies dans les réanalyses ERA-interim, hauteurs que nous utiliserons au chapitre suivant pour calculer les colonnes de NO_2 en l'absence de mesures lidar. Enfin, nous réaliserons une comparaison avec un second lidar, situé en banlieue, afin d'évaluer la variabilité régionale de la couche limite et son éventuel impact sur la variabilité des concentrations de NO_2 .

La variabilité du dioxyde d'azote en Île de France fait l'objet du chapitre 4. Dans un premier temps, nous étudierons la variabilité des concentrations près du sol en apportant une attention particulière aux gradients horizontaux et verticaux de concentration. Cette étude nous permettra de mettre en évidence les processus dynamiques et chimiques qui modulent la concentration de NO_2 près du sol, et de formuler des hypothèses pour le calcul des colonnes à partir des concentrations et de la hauteur de couche limite. Dans une seconde partie, nous comparerons les mesures intégrées entre elles, c'est-à-dire le SAOZ avec SCIAMACHY et GOME-2.

Ensuite, nous aborderons le lien entre concentration et colonne intégrée. Dans cette troisième partie, nous verrons en quoi la variabilité des colonnes mesurées par le SAOZ diffère de celle des concentrations et quel rôle joue la couche limite. Nous établirons également une relation statistique entre la concentration au sol, le contenu intégré en NO_2 et la hauteur de couche limite. L'analyse de cette relation

empirique nous permettra de discuter le mélange vertical de NO_2 dans la couche limite parisienne. Nous étudierons aussi la capacité des différentes hypothèses de profil formulées précédemment, ainsi que de la relation empirique, à reproduire par le calcul la variabilité des observations du SAOZ et des satellites. Dans une quatrième partie, nous nous baserons sur un cas d'étude pour discuter l'influence du régime chimique sur le lien entre contenu intégré, concentration et hauteur de couche limite, et les conditions de validité de la relation empirique mise au point précédemment. Pour finir, nous rassemblerons toutes les informations obtenues sur la distribution verticale du NO_2 dans la couche limite pour construire un profil de concentration plausible et nous proposerons un modèle conceptuel simple pour l'expliquer.

Chapitre 1

Contexte scientifique

Les concentrations d'oxydes d'azote sont particulièrement importantes dans les villes, où se produisent la majorité des émissions. Elles s'accompagnent de niveaux élevés de particules en suspension dans l'air (PM_x) car NO_x et particules sont le plus souvent émis ensemble. Les NO_x constituent également l'un des précurseurs photochimiques de l'ozone et de l'acide nitrique. Les effets sur la santé de tous ces polluants se font surtout sentir sur les voies respiratoires, dont les muqueuses sont fragiles et exposées à un grand volume d'air. Le dioxyde d'azote, l'ozone et l'acide nitrique sont irritants en raison de leurs propriétés oxydantes. Quant aux particules fines, elles peuvent se déposer dans les poumons, bien qu'on ignore encore leurs effets exacts.

Concrètement, l'occurrence de concentrations élevées en ozone, généralement en été, est corrélée avec une augmentation de la mortalité due aux maladies cardiovasculaires et respiratoires (Gryparis et *al.*, 2004). En hiver, saison où leur concentration est maximale, on observe le même effet pour la concentration en NO_2 et particules (Samoli et *al.*, 2006). Le NO_2 seul provoque chez les personnes asthmatiques une aggravation de l'inflammation des voies respiratoires lors d'une exposition aiguë (Barck et *al.*, 2005). Il semblerait qu'il y ait également un effet indépendant des particules sur la mortalité due aux maladies cardio-respiratoires (Chiusolo et *al.*, 2011). Les NO_x ont d'autres effets moins bien documentés comme par exemple, une augmentation des maladies respiratoires chroniques (bronchites, toux, asthme) chez les enfants en bas âge (Latza et *al.*, 2009).

La pollution atmosphérique a également des effets néfastes sur la végétation car l'ozone oxyde les feuilles, tandis que l'acide nitrique peut causer des pluies acides une fois dissous dans l'eau des nuages. Enfin, il ne faut pas oublier que la somme des pollutions locales finit par modifier de façon sensible la composition atmosphérique globale, et perturber l'équilibre des processus photochimiques naturels. Mais ces effets à l'échelle globale dépendent beaucoup de la façon dont les NO_x vont pouvoir être transportés loin des sources. Or le transport horizontal dépend lui-même beaucoup de la façon dont les NO_x vont pouvoir monter en altitude alors qu'ils sont principalement émis au niveau du sol.

C'est pourquoi, dans la première partie de ce chapitre, nous commencerons par discuter de la structure des basses couches de l'atmosphère et de la façon dont les polluants s'y dispersent. Nous présenterons la structure interne et la dynamique de la couche limite atmosphérique et nous insisterons sur le mélange vertical à l'intérieur de cette couche. Nous parlerons également des particularités du milieu

urbain et surtout, du mélange des polluants chimiquement réactifs comme les NO_x . Ensuite, dans une seconde partie, nous reviendrons aux NO_x proprement dits. Nous détaillerons la nature des différentes sources en Île de France et leur répartition géographique. Nous donnerons également les bases de chimie pour comprendre ce qui influe sur le temps de résidence dans l'atmosphère des NO_x (temps de vie) et donc sur leur possibilité d'être transportés. Enfin, nous conclurons ce chapitre par une courte réflexion sur les enjeux scientifiques associés à l'étude de la distribution verticale des NO_x .

Sommaire

1	Importance de la structure de l'atmosphère	21
1.1	Structure et dynamique de la couche limite	21
1.1.1	La couche limite convective	21
1.1.2	La couche limite nocturne	23
1.1.3	Effet des nuages	24
1.1.4	Forçage local <i>vs</i> forçage synoptique	25
1.1.5	Particularités de la couche limite en milieu urbain	25
1.2	Mélange vertical des polluants primaires réactifs	27
2	Les oxydes d'azote dans l'atmosphère	28
2.1	Les sources de NO_x	28
2.1.1	Sources naturelles	28
2.1.2	Sources anthropiques	29
2.1.3	Sources de NO_x en Île de France	30
2.1.4	Variabilité temporelle des sources franciliennes	31
2.2	Bases de la chimie des NO_x	32
2.2.1	Équilibre NO/NO_2	32
2.2.2	Puits et réservoirs de NO_x	33
2.2.3	Temps de vie des NO_x	33
2.2.4	NO_x et NO_y	34
2.3	Variabilité spatiale des NO_x dans l'atmosphère	34
2.3.1	Répartition verticale	34
2.3.2	Répartition horizontale	35
3	Enjeux de l'étude de la distribution verticale des NO_x	36

1 Importance de la structure de l'atmosphère

L'atmosphère se divise en quatre couches principales, mais seules les deux plus basses joueront un rôle dans ce travail. La stratosphère se situe, sous nos latitudes, entre 10 et 50 km d'altitude et nous en parlerons essentiellement pour son rôle dans les mesures intégrées de NO_2 par spectrométrie UV-visible. En dessous, se trouve la troposphère, qui se subdivise elle-même en deux parties. Dans la troposphère libre, le mouvement des masses d'air répond aux phénomènes d'échelle synoptique (de l'ordre du millier de kilomètres). Le vent y est régulier et varie en fonction du passage des dépressions et des anticyclones. En-dessous, il existe une zone d'interface rendue turbulente par les échanges de chaleur avec la surface et le frottement du vent sur le sol. Le mouvement de l'air s'y fait à l'échelle – beaucoup plus réduite – des phénomènes turbulents (de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de mètres). Cette couche porte le nom de couche limite atmosphérique, ou simplement de couche limite.

1.1 Structure et dynamique de la couche limite

L'épaisseur et la structure interne de la couche limite sont très variables selon le type de surface (océan ou continent, végétation ou désert), selon la saison (cycle annuel) mais surtout selon l'heure de la journée (cycle diurne). Les phénomènes météorologiques de grande échelle peuvent également jouer un rôle (forçage synoptique). Nous allons revenir ici sur les principales caractéristiques de la couche limite continentale telle que nous pourrions l'observer au-dessus de Paris, avec des particularités liées au milieu urbain.

1.1.1 La couche limite convective

Pendant la journée, la couche limite continentale connaît une forte croissance sous l'effet du rayonnement solaire : elle passe de quelques dizaines de mètres au lever du soleil à parfois 4 km dans l'après-midi. Une petite partie du flux solaire est absorbée par le sol, mais le reste repart vers l'atmosphère sous forme de flux de chaleur latente (évaporation de l'humidité du sol et des plantes) ou de chaleur sensible (voir annexe A). Ainsi, l'air situé au plus près du sol s'échauffe et se charge en vapeur d'eau avant de s'élever rapidement par convection vers le sommet de la couche limite. Hors de cette couche de surface, les ascendances thermiques (ou panaches) assurent un brassage rapide et vigoureux de la couche limite, c'est pourquoi on parle de couche mélangée pour désigner cette partie de la couche limite.

La structure interne de la couche limite convective est schématisée dans la figure 1.1(a) qui donne les profils typiques de température absolue T et potentielle θ , d'humidité spécifique q ¹ et de vitesse du vent horizontal V dans la couche limite. La température potentielle permet de comparer directement la température

1. L'humidité spécifique désigne la masse de vapeur d'eau par unité de masse d'air (en g.kg^{-1}).

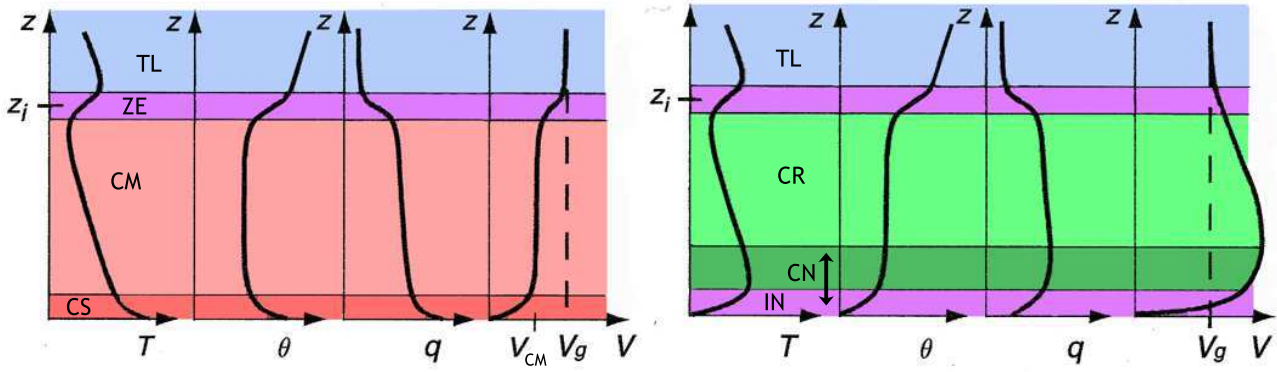


FIGURE 1.1 - Profils de température absolue T et potentielle θ , humidité spécifique q et vitesse du vent horizontal V dans la couche limite diurne (gauche) et nocturne (droite). Abréviations : couche de surface (CS), couche mélangée (CM), zone d'entraînement (ZE), couche limite nocturne (CN), couche résiduelle (CR), inversion nocturne (IN), troposphère libre (TL). D'après Stull (2006, p. 392).

de l'air à des altitudes, donc à des pressions différentes². L'air chaud ayant tendance à monter, si la température potentielle décroît avec l'altitude ($d\theta/dz < 0$), l'atmosphère sera instable tandis qu'elle sera stable si $d\theta/dz > 0$ et neutre si $d\theta/dz = 0$.

Dans la couche de surface, le flux de chaleur sensible et de vapeur d'eau crée un maximum très marqué de θ et q au niveau du sol, suivi d'une décroissance rapide avec l'altitude, au fur et à mesure que l'air se mélange. Plus haut, dans la couche mélangée, θ et q sont homogènes en raison du brassage intense par les panaches thermiques. Pour les polluants primaires qui, comme la vapeur d'eau, sont principalement émis au niveau du sol, on observera le même genre de profil que pour q , pourvu que les processus chimiques n'interviennent pas en parallèle. On reviendra plus loin sur le cas des polluants primaires réactifs (partie 1.2).

Au sommet de la couche limite, les parcelles d'air ascendantes peuvent faire intrusion dans la troposphère libre sous l'effet de l'inertie. Toutefois, elles ne peuvent s'y maintenir car elles se trouvent au sein d'un air beaucoup plus chaud et stable. En revanche, l'air descendu dans la couche limite pour combler le vide est intégré à la couche limite par le mélange turbulent, ce mécanisme assurant la croissance de la couche limite pendant la journée.

Dans la zone supérieure de la couche limite, appelée zone d'entraînement, on trouve donc un mélange d'air venu du sol et d'air venu de la troposphère libre. Cela se traduit par une brusque augmentation de T et θ (qui porte le nom d'inversion de température) ainsi que de V car la température potentielle et le vent sont plus importants dans la troposphère libre. En revanche, en l'absence d'émissions de vapeur d'eau ou de polluants, l'air est beaucoup plus sec et moins pollué dans la troposphère libre. q et les concentrations de polluants décroissent donc rapidement

2. Lorsqu'une parcelle d'air s'élève dans l'atmosphère, elle se dilate à mesure que la pression ambiante diminue, ce qui fait également baisser sa température absolue. Aussi, pour comparer la température de deux parcelles situées à des altitudes différentes, on utilise la température potentielle, c'est-à-dire la température qu'aurait la parcelle si on la ramenait à une pression de référence (en général 1000 hPa).

dans la zone d'entraînement.

D'autre part, lorsque la couche limite est suffisamment humide et épaisse, la vapeur d'eau peut se condenser avant d'atteindre le sommet de la couche limite. Il y a alors formation de nuages (cumulus de beau temps) au sommet des panaches thermiques, tandis que le ciel reste clair au-dessus des zones de subsidence.

En fin d'après-midi, le flux solaire décroît et avec lui l'altitude atteinte par les panaches thermiques. Ainsi, l'air anciennement situé au sommet de la couche limite se retrouve dans la troposphère libre (on parle de déentraînement). Ce processus permet à une partie des polluants de franchir la barrière formée par l'inversion de température.

1.1.2 La couche limite nocturne

Au crépuscule, la convection s'interrompt faute d'énergie solaire pour l'alimenter et l'ancienne couche limite prend le nom de couche résiduelle. Cette couche ne se confond pas avec la troposphère libre car elle contient encore la chaleur, l'humidité et les polluants venus du sol pendant la journée. C'est pourquoi un gradient de température ainsi que de concentrations en vapeur d'eau et en polluants persiste au sommet de la couche résiduelle. La persistance de l'inversion de température au sommet de la couche résiduelle fait aussi que les polluants y restent bloqués jusqu'au matin, sauf si le vent est assez fort pour les exporter loin des sources.

Près du sol, une nouvelle couche limite nocturne se développe, mais le sens du flux de chaleur sensible s'est inversé. En effet, pendant la nuit, le sol se refroidit en restituant sous forme de rayonnement infrarouge thermique la chaleur stockée pendant la journée. L'air de la couche de surface se refroidit donc au contact du sol et on observe un minimum de T , θ dans la couche de surface. On observe alors la formation d'une zone d'inversion de température près du sol, appelée inversion nocturne. Si le refroidissement est suffisamment important, il provoque la condensation de la vapeur d'eau au voisinage du sol et le dépôt de rosée (d'où un minimum de q dans la couche de surface).

La couche limite nocturne est donc thermiquement stable ($d\theta/dz > 0$ près du sol). Toutefois, le frottement du vent sur les obstacles (arbres, immeubles...) génère une turbulence d'origine mécanique dont l'importance est d'autant plus grande que la turbulence d'origine thermique a disparu. Si le vent est suffisant, on obtient un profil de température potentielle neutre. Quoi qu'il en soit, le brassage vertical des polluants est beaucoup moins efficace pendant la nuit. Leur profil de concentration peut donc devenir très hétérogène dans la couche limite nocturne.

Le matin, la nouvelle couche limite convective en croissance grignote la couche résiduelle de la veille et on obtient le cycle diurne schématisé par la figure 1.2. Les polluants stockés en altitude sont alors rapidement ramenés vers la surface par le mélange turbulent. On peut alors observer une brusque augmentation des concentrations au niveau du sol (c'est le cas en particulier pour l'ozone).

D'autre part, les polluants émis pendant la nuit s'accumulent dans la fine couche limite nocturne, ce qui permet aux concentrations au sol d'atteindre des valeurs bien plus élevée qu'en journée. Ce phénomène d'accumulation est particulièrement néfaste en hiver, lorsque des conditions anticycloniques favorisent la formation d'une inversion de température proche du sol, très marquée et persistant même la journée. La couche limite monte alors très peu, même pendant la journée, et les

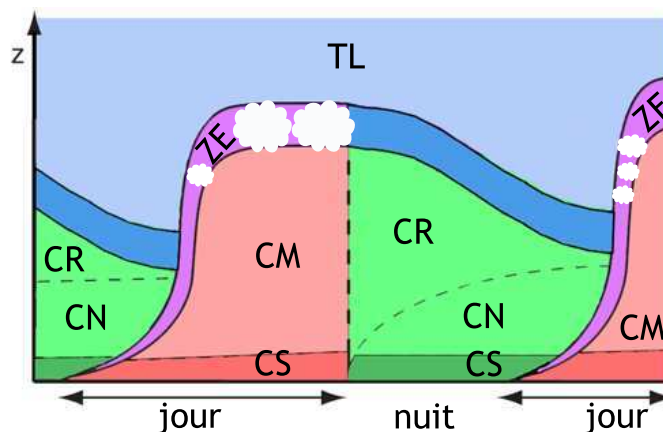


FIGURE 1.2 - Cycle diurne et structure interne de la couche limite avec la couche de surface (CS), la couche mélangée (CM), la zone d'entraînement (ZE), la couche limite nocturne (CN), la couche résiduelle (CR) et la troposphère libre (TL). Adapté de Stull (2006, p. 398).

polluants peuvent s'y accumuler pendant plusieurs jours d'affilée, donnant lieu à un épisode de pollution hivernale aux NO_x et aux particules.

1.1.3 Effet des nuages

Pendant la journée, les nuages réduisent le flux solaire, dont ils réfléchissent une partie vers l'espace (on parle d'effet parasol). L'énergie disponible pour alimenter la convection est donc plus faible, ce qui limite la montée de la couche limite. Cet effet est prédominant pour les nuages optiquement épais et occupant une large fraction du ciel, ce qui est plutôt le cas des nuages bas et moyens de type stratus alors que l'effet des nuages hauts (cirrus) est faible. Inversement, les petits cumulus de beau temps qui se forment au sommet de la couche limite peuvent favoriser sa croissance grâce à la chaleur libérée par condensation de la vapeur d'eau.

Pendant la nuit, les nuages renvoient vers le bas une partie du rayonnement infrarouge émis par le sol (on parle d'effet de serre). Cela limite le refroidissement de l'air des basses couches pendant la nuit, et conduit à des couches limites moins stables, donc plus épaisses. Toutefois, cet effet n'est significatif que pour les nuages bas.

Les nuages jouent également un grand rôle dans la chimie atmosphérique car de nombreuses espèces sont solubles et peuvent se dissoudre dans les gouttelettes d'eau. C'est le cas par exemple de l'acide nitrique, dont on verra qu'il constitue l'un des principaux réservoirs de NO_x (partie 2.2). S'il y a précipitation, les gaz dissous sont retirés définitivement du système chimique (on parle de lessivage) et le nuage joue le rôle de puits. Mais il peut également s'évaporer et relâcher les polluants plus loin, jouant lui-même le rôle de réservoir. De plus, il existe des mécanismes réactionnels particuliers prenant place à la surface des gouttelettes d'eau (chimie hétérogène) ou à l'intérieur, en phase aqueuse (chimie multiphasique). Ces processus jouent un rôle important dans la chimie de l'ozone et des NO_x (Jacob, 2000).

Enfin, les nuages orageux (cumulonimbus) sont le siège d'intenses mouvements convectifs qui peuvent soulever les polluants depuis le sommet de la couche limite

jusqu'au sommet de la troposphère.

1.1.4 Forçage local *vs* forçage synoptique

Le flux solaire correspond à un *forçage local* de la couche limite car c'est le flux en un endroit qui détermine l'évolution de la couche limite en ce même endroit. Inversement, les conditions météorologiques répondent à une évolution à grande échelle, c'est pourquoi on parle de *forçage synoptique*.

On a vu précédemment que le flux solaire, donc les forçages locaux, dominent la variabilité diurne de la couche limite *via* l'alternance jour/nuit. Le flux solaire gouverne également la variabilité annuelle de la couche limite *via* le cycle annuel de l'éclairement.

Aux échelles de temps intermédiaires, la variabilité à quelques jours dépend surtout de la situation météorologique, c'est-à-dire du passage des dépressions et des anticyclones. Trois exemples :

- Le passage d'un front froid s'accompagne d'une couverture nuageuse plus importante. Or on a vu que les nuages réduisent l'amplitude du cycle diurne du flux solaire, de la température, et donc de la couche limite.
- Après le passage du front, l'arrivée de la masse d'air froid au-dessus d'une surface continentale plus chaude crée un profil de température potentielle décroissante. Cela rend la couche limite très instable et favorise l'activité convective, donc de grandes épaisseurs de couche limite, surtout en été.
- Dans des conditions anticycloniques, les mouvements de subsidence à l'échelle synoptique limitent l'extension verticale de la couche limite. De plus, en l'absence de couverture nuageuse, les inversions de température tendent à être plus marquées, surtout la nuit et en hiver.

Le passage d'un front froid permet également la montée de polluants vers la troposphère libre. En effet, lorsque la masse d'air froid arrive, elle repousse vers le haut l'air chaud qui était présent auparavant au-dessus de la zone émettrice de polluants et cet air se retrouve intégré à la troposphère libre.

1.1.5 Particularités de la couche limite en milieu urbain

Le milieu urbain est un milieu complexe. La turbulence d'origine mécanique y est beaucoup plus importante du fait de la grande « rugosité » du sol, causée par des obstacles au vent de taille élevée et très hétérogène (immeubles, tours...). La couche de surface tend donc à être plus épaisse, avec de complexes effets locaux sur le vent comme les canyons urbains³ (Rotach, 1995, Eliasson et *al.*, 2006) ou les brises urbaines⁴ (Hidalgo et *al.*, 2008). Ces circulations à petite échelles influencent bien sûr la dispersion des polluants à l'intérieur de la couche limite urbaine (Vardoulakis et *al.*, 2003).

Les propriétés optiques et thermiques de la surface urbaine sont également très différentes de la campagne, et très hétérogènes. Or les propriétés du sol forcent la

3. Lorsque le vent s'engouffre dans la tranchée que représente une rue, il crée de complexes circulations transverses qui font remonter l'air sur les bords.

4. La différence de température entre campagnes et zones urbaines crée une circulation convergente au voisinage du sol, avec ascendance au-dessus du centre-ville, et divergente au sommet de la couche limite.

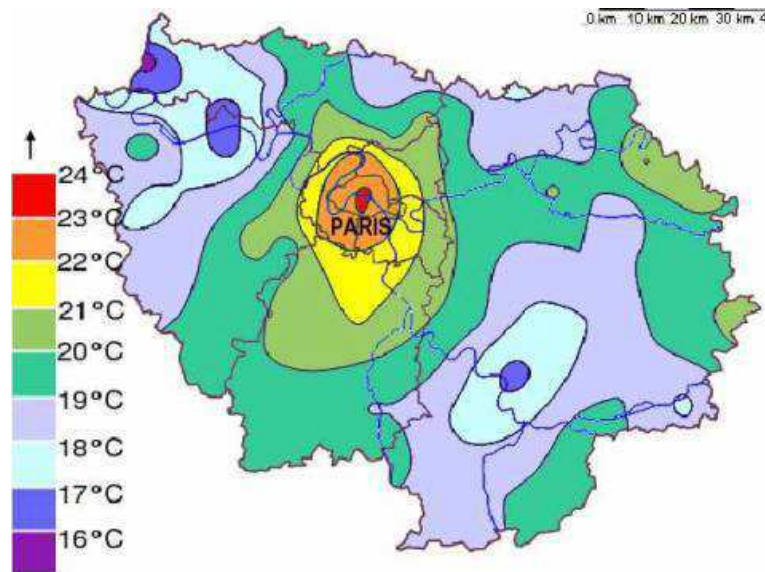


FIGURE 1.3 - L'îlot de chaleur urbain à Paris : températures minimales observées pendant la nuit sur la région Île de France durant la canicule de 2003 (moyenne de 15 nuits). Tiré du rapport METEO-FRANCE (2011) sur le projet EPICEA.

dynamique de la couche limite, au même titre que le flux solaire, car elles interviennent dans le bilan énergétique à la surface. Ainsi, le manque de verdure en milieu urbain y réduit la part du flux de chaleur latente. De plus, les surfaces bétonnées et goudronnées ont une inertie thermique plus élevée et un albédo souvent plus faible que les surfaces recouvertes de végétation. La fraction du flux solaire absorbée par le sol, ainsi que celle restituée à l'atmosphère sous forme de chaleur sensible, sont donc beaucoup plus importantes en ville que dans les zones rurales avoisinantes. À cela s'ajoute la chaleur dégagée par les activités humaines : gaz d'échappement, moteurs, fuites thermiques des bâtiments... Tout cela fait que l'air est plus chaud en centre-ville que dans la campagne environnante, avec une différence comprise entre 2 et 10 °C (fig. 1.3). Ce phénomène porte le nom d'îlot de chaleur urbain (Oke, 1982, Eliasson, 1996, Arnfield, 2003).

L'îlot de chaleur et son effet sur la couche limite urbaine sont surtout marqués pendant la nuit. En zone rurale, le sol se refroidit par émission infrarouge mais en ville, la quantité de chaleur stockée est si importante que le sol continue à réchauffer l'air même pendant la nuit (le flux de chaleur sensible reste dirigé du sol vers l'air). Grâce à ce surcroît de chaleur et à la turbulence d'origine mécanique, la couche limite nocturne en centre-ville est neutre voire instable, quand elle est stable en zone rurale. La couche limite nocturne sera donc franchement plus épaisse en centre-ville. Et pendant la journée, la couche limite convective aura tendance à monter plus haut au-dessus du centre-ville. Si la différence d'épaisseur est suffisamment marquée, l'air situé au sommet de la couche limite au-dessus de la ville peut se retrouver dans la troposphère libre lorsque le vent pousse la masse d'air en aval et que la convection diminue brusquement. On a alors formation d'un panache urbain dans la troposphère libre (fig. 1.4).

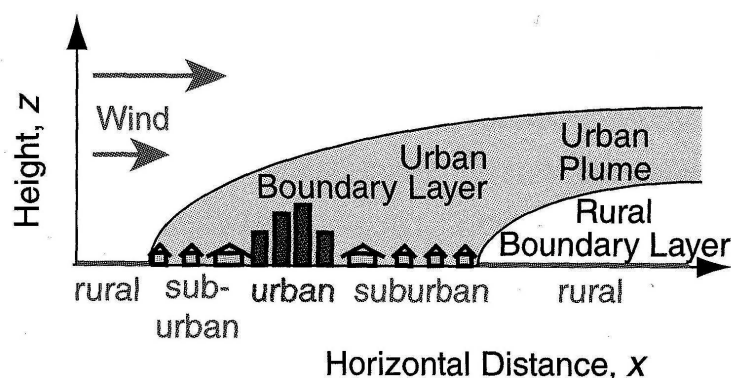


FIGURE 1.4 - Effet de l'îlot de chaleur urbain : formation d'un panache en altitude et export des polluants vers la troposphère libre. D'après Stull (2006, p. 411).

1.2 Mélange vertical des polluants primaires réactifs

Dans les sections précédentes, nous avons vu comment la vapeur d'eau ou les polluants chimiquement inertes émis au niveau du sol (polluants primaires) sont mélangés verticalement par la turbulence. Le mélange se fait d'abord dans la couche de surface, où la poursuite des émissions permet de maintenir un fort gradient de concentration, puis dans le reste de la couche limite, où les panaches thermiques assurent un brassage suffisant pour avoir une concentration homogène.

Dans le cas d'un polluant primaire chimiquement actif comme les NO_x , la destruction chimique a lieu en parallèle du mélange turbulent, et le profil de concentration résulte d'une compétition entre ces deux processus. Pour déterminer lequel prend le pas sur l'autre, il faut comparer le temps de vie photochimique du polluant τ_{chi} , c'est-à-dire le temps caractéristique des réactions qui le détruisent, avec le temps de mélange turbulent τ_{tur} , c'est-à-dire le temps nécessaire à une parcelle d'air pour passer du sol au sommet de la couche limite. On introduit pour cela le nombre de Damköhler turbulent $Da = \tau_{\text{tur}}/\tau_{\text{chi}}$.

Si le temps de vie est grand devant le temps de mélange turbulent ($Da < 0,1$), alors on retombe dans le cas limite d'un polluant inerte. Inversement, si le temps de vie est petit devant le temps de mélange turbulent ($Da > 10$), alors le polluant est détruit avant d'avoir pu être mélangé et sa concentration tend rapidement vers zéro lorsqu'on s'éloigne du sol. Enfin, si les deux temps sont du même ordre de grandeur ($Da \sim 1$), le polluant est distribué dans toute la couche limite mais son profil de concentration n'est pas homogène et présente un gradient vertical de concentration négatif, même dans la couche mélangée.

Mathématiquement, l'évolution de la concentration C_i de l'espèce chimique i est donnée par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(C_i \vec{V}) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{K} \cdot \vec{\nabla} C_i) + P_i - L_i \quad (1.1)$$

Le premier terme décrit la convergence des flux à grande échelle et correspond au transport par le vent synoptique de vitesse $\vec{V}$. Pour les polluants primaires comme les NO_x , ce terme dit d'advection représente généralement une perte en centre-ville car les polluants sont exportés vers la banlieue. Inversement, dans le panache urbain, le terme d'advection constitue un gain. Le second terme décrit

le flux dû au transport turbulent. $\vec{K}$, le coefficient de diffusion turbulente, est noté comme un vecteur car sa valeur dépend de la direction de diffusion (verticale ou horizontale). Le temps caractéristique associé à la diffusion verticale est la grandeur τ_{tur} du paragraphe précédent. Dans une couche limite convective, l'ordre de grandeur communément admis est de 10 à 20 minutes (Stull, 1988).

P_i correspond au terme de production chimique et L_i à la destruction chimique. Le temps caractéristique associé à la production chimique nette ($P_i - L_i$) est la constante τ_{chi} introduite au paragraphe précédent. Les émissions n'apparaissent pas explicitement dans l'équation de continuité car elles n'existent qu'à la surface. En revanche, elles imposent une condition aux limites au niveau du sol :

$$-\left(K_z \frac{\partial C_i}{\partial z}\right)_{z=0} = F_{\text{em}} - F_{\text{dep}} \quad (1.2)$$

Le membre de gauche correspond au flux turbulent vertical au niveau du sol (K_z est le coefficient de diffusion turbulente selon la verticale). F_{em} est le flux d'émissions et F_{dep} le flux de dépôt. La déposition au niveau du sol peut-être soit humide (polluants dissous dans les précipitations) soit sèche (chute au sol par gravitation).

2 Les oxydes d'azote dans l'atmosphère

Le terme « oxydes d'azote » regroupe le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂), la notation NO_x désignant la somme des deux espèces. Dans la section 2.1, nous commencerons par présenter les sources de NO_x, naturelles et anthropiques, ainsi que leur partitionnement en Île de France. Ensuite, dans la section 2.2 nous discuterons de la chimie des oxydes d'azote, notamment du partitionnement de la famille entre NO et NO₂, ainsi que des puits et des réservoirs de NO_x, et surtout du temps de vie des oxydes d'azote. Enfin, dans la section 2.3 nous parlerons de la variabilité verticale et horizontale des NO_x.

2.1 Les sources de NO_x

Une partie des oxydes d'azotes présents dans l'atmosphère résulte de processus naturels (émissions naturelles) tandis qu'une autre partie provient des activités humaines (émissions anthropiques).

2.1.1 Sources naturelles

L'azote est un élément essentiel à la croissance des végétaux. Toutefois, le diazote N₂ présent dans l'air n'est pas sous une forme utilisable par les plantes. Il doit d'abord être transformé en ammoniac NH₃, puis en nitrate NO₃⁻ par des bactéries spécifiques, selon deux processus appelés fixation biologique de l'azote et nitrification. Inversement, les végétaux morts sont dégradés par d'autres bactéries qui ramènent le nitrate à son état de diazote (dénitrification). Au cours de ce processus, on passe par deux intermédiaires gazeux – NO puis N₂O – qui peuvent s'échapper du sol dans l'atmosphère. Le protoxyde d'azote N₂O ne joue pas de rôle dans la troposphère car son temps de vie photochimique est très long (130 ans), mais il intervient dans la chimie stratosphérique. En revanche, les émissions de monoxyde d'azote des sols constituent l'une des trois sources naturelles de NO_x.

Le monoxyde d'azote peut également se former lors des feux de forêt. La chaleur dégagée par la combustion rend alors possible la combinaison du diazote et du dioxygène de l'air (il faut des températures supérieures à 1400 °C). Contrairement aux émissions biogéniques, qui se font au ras du sol, les panaches thermiques générés par les incendies distribuent le NO dans toute la couche limite et peuvent même l'injecter directement dans la troposphère libre (Damoah et *al.*, 2006, Kahn et *al.*, 2008). De plus, la production de NO est alors couplée à celle des composés carbonés nécessaires au démarrage de la photochimie.

Enfin, les éclairs peuvent également générer du monoxyde d'azote. De la même façon que pour les incendies, l'échauffement de l'air au voisinage de l'éclair permet l'oxydation du diazote en NO et en NO₂. Il s'agit d'une source de NO_x très importante dans la troposphère libre car il y a peu d'émissions en altitude.

2.1.2 Sources anthropiques

La production anthropique de NO_x se fait selon les mêmes processus chimiques (combustion) et biologiques (dénitrification) que la production naturelle, mais à partir de matières premières issues des activités humaines. Ainsi, les émissions de NO par les sols sont augmentées par les pratiques agricoles telles que l'utilisation d'engrais ou l'épandage de lisier (déjections du bétail). Engrais et lisier sont des substances riches en azote, qui sont également dégradées par les bactéries du sol, surtout s'ils sont répandus en excès par rapport aux besoins des cultures.

Tous les processus de combustion donnent également lieu à la formation de NO_x par combinaison N₂/O₂ à haute température. Ces émissions peuvent être réparties dans trois grandes familles :

- les transports, où les NO_x se forment dans le moteur ou au niveau du pot catalytique. On les subdivise en trois sous-familles : transport routier, aérien et maritime.
- le chauffage résidentiel et tertiaire, où les NO_x se forment dans la chaudière, qu'elle fonctionne au gaz, au fioul ou au bois.
- l'industrie avec une sous-famille pour la production électrique pure (centrales au gaz, au charbon ou au pétrole).

Hormi le transport aérien et maritime, toutes ces sources sont majoritairement situées dans les villes, ce qui fait que les émissions de NO_x sont concentrées dans les grands centres urbains.

Ces émissions se font majoritairement sous forme de NO car son oxydation en NO₂ nécessiterait des conditions encore plus drastiques. Toutefois, les pots catalytiques équipant les véhicules diesels, qui sont conçus pour oxyder les résidus d'essence non brûlés en CO₂, ont pour effet secondaire d'oxyder le NO créé dans le moteur en NO₂. Ainsi, un véhicule à essence moderne rejette seulement 5% de ses NO_x sous forme de NO₂ alors que cette fraction peut atteindre 50% pour un véhicule diesel équipé d'un pot catalytique. Cela se traduit par une baisse des concentrations de NO_x mais une quasi stagnation des concentrations de NO₂ (Carslaw et *al.*, 2007, Tian et *al.*, 2011, AIRPARIF, 2011) malgré le durcissement des normes anti-pollution appliquées aux véhicules. Or, le partitionnement des émissions de NO_x entre mono et dioxyde d'azote joue un rôle important dans la limitation des concentrations d'ozone, comme on va le voir dans la partie 2.2.

2.1.3 Sources de NO_x en Île de France

L'association AIRPARIF, chargée de la surveillance de la qualité de l'air en Île de France, compile régulièrement les données sur les émissions franciliennes de polluants et de gaz à effet de serre, dont les NO_x. Le rapport le plus récent porte sur les émissions de l'année 2005 (AIRPARIF, 2010a, pp. 35-37), avec une mise à jour pour les émissions de 2007 (AIRPARIF, 2010b, pp. 2-3).

La figure 1.5 présente la répartition par secteur d'activité des émissions de NO_x en Île de France en 2005. Les transports routiers représentent une grosse moitié des émissions franciliennes, avec une légère augmentation entre 2005 et 2007 (51% puis 53%). Les 51% de 2005 se partagent entre 21% pour les voitures, 15% pour les poids lourds, 10% pour les véhicules utilitaires et 5% pour les bus et cars. Les émissions dues aux autres modes de transport sont beaucoup plus faibles : 6-7% pour les aéroports et 1-2% pour le transport fluvial en 2005-2007.

Le deuxième secteur d'émissions est le chauffage, qui est responsable de 20% des émissions, en 2005 comme en 2007. Ces 20% se partagent entre 11% pour le chauffage résidentiel (particuliers) et 9% pour le tertiaire (bureaux, commerces). Ensuite, vient l'industrie qui représentait 18% des émissions en 2005, en baisse à 14% en 2007. Ces émissions se subdivisent en trois sous-secteurs, tous en baisse : la production d'énergie (centrales électriques) qui compte pour 7 puis 6%, l'industrie manufacturière à 6 puis 5% et le traitement des déchets (incinérateurs) à 5 puis 3%.

Reste l'agriculture qui ne représente que 4% des émissions, en 2005 comme

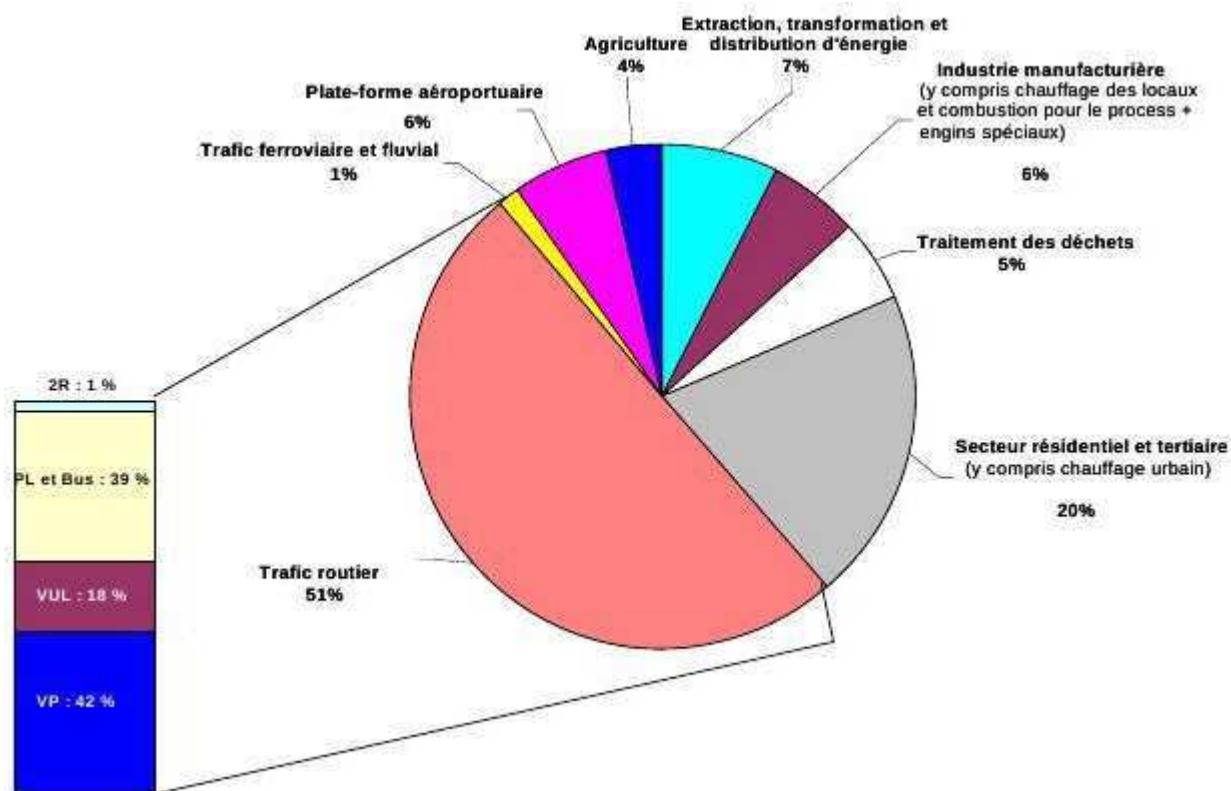


FIGURE 1.5 - Répartition des émissions anthropiques de NO_x en Île de France par secteur d'activité, données de l'année 2005. D'après AIRPARIF (2010a).

en 2007. Les émissions naturelles sont négligeables en Île de France, où l'activité orageuse n'est pas très élevée et où il n'y a pas de grands incendies de forêt.

En terme de répartition géographique, la zone Paris *intra-muros* totalise seulement 10% des émissions de NO_x franciliennes. La majorité des émissions (68%) provient en réalité de la couronne tandis que les zones rurales représentent 22% des émissions. Cela s'explique par la présence de grands axes routiers dans la couronne et les zones rurales et par la faible superficie de la zone *intra-muros*.

2.1.4 Variabilité temporelle des sources franciliennes

Les bases de données d'émissions fournissent des sommes annuelles par secteur. En revanche, les renseignements sur la variabilité annuelle, hebdomadaire ou diurne des émissions sont beaucoup moins accessibles. En conséquence, on ne rentrera pas ici dans le détail de la variabilité temporelle des émissions. On peut néanmoins tirer des informations indirectes des rapports sur le trafic en Île de France, sachant que cette source est responsable d'une bonne moitié des émissions franciliennes de NO_x .

La figure 1.6 présente une mesure de la densité du trafic sur les principales voies de circulation entrant et sortant de Paris. Elle représente la vitesse moyenne de circulation ainsi que la distance cumulée parcourue par l'ensemble des véhicules, c'est-à-dire l'intégrale du débit (en véhicules. s^{-1}) sur les tronçons étudiés et sur une heure. La nuit, la circulation est très faible entre 1h et 5h locales. Elle réaugmente à partir de 6h pour culminer pendant le pic du matin, entre 7h et 10h, surtout dans le sens banlieue→centre-ville. De 10h à 16h, la circulation est plus fluide (la vitesse augmente) mais le trafic reste intense (la distance cumulée reste élevée). Toutefois, les émissions sont plus importantes dans les bouchons du matin, car les moteurs polluent plus lors des redémarrages et des accélérations brusques. Le pic

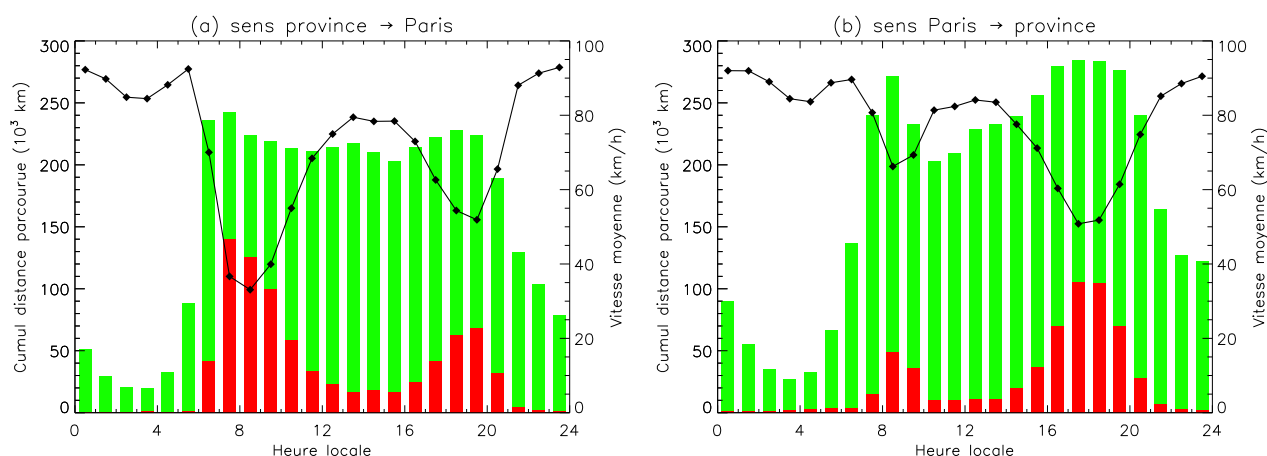


FIGURE 1.6 - Cycle diurne moyen (hors juillet/août) de la vitesse de circulation et de la distance cumulée parcourue par l'ensemble des véhicules empruntant les principales voies de circulation (a) entrant et (b) sortant de Paris. Sont représentées : la distance cumulée parcourue à moins de 60 km/h (bouchons, en rouge), la distance cumulée totale (en vert) et la vitesse moyenne de circulation (losanges noirs) en fonction de l'heure locale. D'après : DREIF (2005).

de circulation du soir est plus étalé dans le temps (16h-20h) et provoque moins de bouchons que celui du matin.

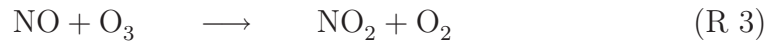
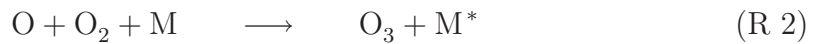
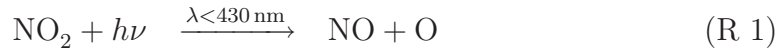
Concernant la variabilité hebdomadaire, les RTT font que les gens tendent à se rendre plus tard au travail le lundi matin, et à en partir plus tôt le vendredi après-midi, ce qui décale légèrement les pics de circulation. Le mercredi, un certain nombre de salariés ne travaille pas et le trafic est légèrement plus faible. Le week-end, la circulation est beaucoup plus faible, surtout le dimanche avec la fermeture des commerces. D'autre part, les vacances scolaires, surtout celles d'été, s'accompagnent d'une baisse importante du trafic pendant les jours ouvrés tandis que la circulation connaît des pics très marqués du vendredi midi au samedi soir. Le cycle hebdomadaire et diurne est donc très différent en été.

2.2 Bases de la chimie des NO_x

Maintenant que nous avons précisé l'origine des NO_x dans l'atmosphère, nous allons exposer les principaux phénomènes photochimiques qui influent sur la variabilité des NO_x et leur mélange vertical.

2.2.1 Équilibre NO/NO_2

Le dioxyde d'azote peut être photodissocié par l'absorption d'un photon de longueur d'onde $\lambda < 430 \text{ nm}$. Il donne alors du monoxyde d'azote en libérant un atome d'oxygène. Celui-ci se recombine rapidement à une molécule de dioxygène pour donner de l'ozone (une troisième molécule, quelconque, intervient pour emporter l'excédent d'énergie). L'ozone peut alors réagir avec le monoxyde d'azote pour redonner du dioxyde d'azote et du dioxygène. On obtient le cycle chimique suivant :



Pendant la journée, le rayonnement solaire est suffisant pour que ce cycle assure une interconversion rapide entre le mono et le dioxyde d'azote, raison pour laquelle on les regroupe dans la famille NO_x .

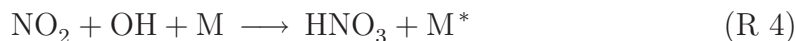
Dans la couche limite polluée, le rapport NO_2/NO est très élevé, parfois supérieur à 10, et les NO_x sont très majoritairement sous forme de NO_2 , sauf au voisinage immédiat des sources. La conversion progressive du NO en NO_2 au fur et à mesure qu'on s'éloigne des sources complexifie le mélange vertical du NO_2 puisqu'on peut avoir production de NO_2 en altitude. D'autre part, la conversion $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ consomme de l'ozone et contribue à en limiter les concentrations au voisinage des sources de NO_x .

Pendant la nuit, l'équilibre chimique est rompu par l'interruption de la photolyse de NO_2 , alors que la réaction R 3 se poursuit jusqu'à épuisement de l'ozone ou du monoxyde d'azote. Dans la couche résiduelle et la couche limite peu polluée, cela conduit en général à la disparition totale (titration) du monoxyde d'azote pendant la nuit. Inversement, dans la couche limite polluée, la poursuite des émissions de NO_x pendant la nuit peut conduire à la titration de l'ozone dans la couche limite nocturne. La couche résiduelle joue alors un rôle de réservoir : le matin, lorsque la

nouvelle couche limite convective grignote la couche résiduelle, de grande quantités d'ozone sont ramenées vers le sol. On peut ainsi voir les niveaux d'ozone augmenter brusquement le matin, plusieurs heures avant le maximum de production photochimique (vers 15h TU).

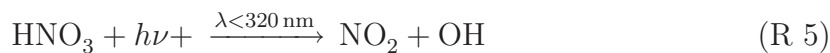
2.2.2 Puits et réservoirs de NO_x

Les NO_x sont principalement détruits par réaction avec le radical hydroxyle (OH) pour former de l'acide nitrique (HNO_3) :



L'acide nitrique peut ensuite se dissoudre dans les nuages, avant d'être retiré de l'atmosphère par lessivage. Il peut également être déposé sur le sol (dépôt sec) et constitue ainsi un puits de NO_x .

Toutefois, l'acide nitrique peut également redonner du dioxyde d'azote par photolyse ou bien par réaction avec OH, suivie de la photolyse du radical NO_3 :



Or, en l'absence de nuages, l'acide nitrique possède un temps de vie plus long que le dioxyde d'azote. Il peut donc être transporté par le vent hors des zones d'émissions de NO_x , où sa destruction libèrera des oxydes d'azote sous une forme plus réactive, c'est pourquoi on dit que l'acide nitrique est une espèce réservoir des NO_x .

Il existe d'autres espèces réservoir : l'acide nitreux (HONO), le pentoxyde de diazote (N_2O_5), les peroxy-alkyl-nitrates (PANs ou RO_2NO_2 ⁵) ou les alkyl-nitrates (ANs, RONO_2). Certaines sont aussi des puits (e.g. N_2O_5 qui peut être hydrolysé une fois dissous dans les nuages).

2.2.3 Temps de vie des NO_x

Par définition, le temps de vie τ_{NO_x} des oxydes d'azote vaut :

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = -\frac{[\text{NO}_x]}{\tau_{\text{NO}_x}} \quad (1.3)$$

Si on tient compte de la seule formation de HNO_3 , la vitesse de disparition des NO_x peut s'écrire :

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = \left(\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \right)_{\text{R } 4} = -k_4[\text{NO}_2][\text{OH}][\text{M}] \quad (1.4)$$

En combinant les équations 1.4 et 1.3, on obtient :

$$\tau_{\text{NO}_x} = \frac{1}{k_4[\text{OH}][\text{M}]} \left(1 + \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} \right) \quad (1.5)$$

5. La notation R désigne un groupe d'atomes comportant au moins un atome de carbone, le plus petit étant le groupe méthyle CH_3 . Dans la famille des PANs, le plus connu est le peroxy-acétyl-nitrate ou $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{NO}_2$.

Cette formule permet d'estimer un temps de vie d'environ 9h dans la couche limite polluée, contre 3,5 jours dans la haute troposphère (Delmas et *al.*, 2005, p. 304). Toutefois, dans la couche limite polluée, le temps de vie réel peut-être beaucoup plus court, du fait de la formation d'une grande variété d'alkyl-nitrates et d'espèces réservoir. Les oxydes d'azote sont donc des espèces à temps de vie assez court.

2.2.4 NO_x et NO_y

La notation NO_y désigne l'ensemble des espèces azotées, à tous les degrés d'oxydation, et la notation NO_z, l'ensemble des espèces azotées, hors NO_x :

$$\text{NO}_y \equiv \underbrace{\text{NO} + \text{NO}_2}_{\text{NO}_x} + \underbrace{\text{HNO}_3 + \text{HONO} + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \Sigma\text{PANs} + \Sigma\text{ANs} + p(\text{NO}_3^-)}_{\text{NO}_z} \quad (1.6)$$

Le pentoxyde de diazote compte deux fois car il inclut deux atomes d'azote; la notation $p(\text{NO}_3^-)$ désigne les ions nitrate présents en phase solide dans les particules en suspension. Même près de sources importantes de NO_x, les NO_z peuvent constituer une part importante des NO_y (Rosen et *al.*, 2004, Dunlea et *al.*, 2007). Cette part varie fortement en fonction de l'heure et de la saison car la formation d'ANs est très liée à l'activité photochimique, qui fournit les radicaux peroxydes précurseurs. Par exemple, les mesures de Dunlea et *al.* (2007) à Mexico City ont montré que le matin, NO_x $\simeq$ NO_y mais que l'après-midi, on pouvait descendre jusqu'à NO_x $\simeq$ 0,5 NO_y.

2.3 Variabilité spatiale des NO_x dans l'atmosphère

Vu le temps de vie relativement court des NO_x, leur transport vertical comme horizontal sera fortement limité par la destruction photochimique.

2.3.1 Répartition verticale

À part la foudre et les avions, les sources de NO_x sont toutes situées au ras du sol. On s'attend donc à avoir un fort gradient dans la couche de surface, gradient d'autant plus marqué que les émissions sont importantes. Ensuite, comme on l'a vu dans la partie 1.2, la forme du profil de concentration dans la couche mélangée dépend du rapport entre le temps de mélange vertical et le temps de vie des NO_x. Dans une couche limite convective, le temps de mélange vertical est très faible (10-20 minutes) et assure *a priori* un brassage suffisant pour avoir des concentrations homogènes dans la couche mélangée. Dans une couche limite neutre ou stable, en revanche, il n'est pas exclu que le temps de mélange vertical et le temps de vie soient du même ordre de grandeur, ce qui conduirait à un profil de concentration hétérogène dans la couche mélangée ou la couche limite nocturne. L'export des NO_x hors de la couche limite est très limité, sauf convection profonde due à une cellule orageuse ou un incendie. Les concentrations dans la troposphère libre sont donc très inférieures à celles observées dans la couche limite et on trouve un gradient de concentration très marqué dans la zone d'entraînement ou dans la zone d'inversion nocturne.

Considérons maintenant la colonne troposphérique de NO_2 , c'est-à-dire l'intégrale de la concentration, du sol jusqu'à la tropopause :

$$\Omega_{\text{tr}} = \int_{\text{tropo.}} C(z)dz = \int_{\text{CL}} C(z)dz + \int_{\text{TL}} C(z)dz = \Omega_{\text{CL}} + \Omega_{\text{TL}} \quad (1.7)$$

La contribution de la troposphère libre à cette intégrale sera la plupart du temps faible face à celle de la couche limite, même si cette dernière est beaucoup plus mince. En effet, la pression diminue de façon exponentielle avec l'altitude tandis que la part des NO_x se trouvant sous forme de NO_2 baisse également. Ainsi, même si le temps de vie est plus important dans la haute troposphère, la quantité absolue de NO_2 y est très faible. Aux latitudes moyennes et élevées, la contribution de la troposphère libre peut devenir notable seulement au-dessus des zones très peu polluées, où la quantité de NO_2 contenue dans la couche limite est elle aussi très faible. Le problème peut par contre se poser au-dessus des zones tropicales. La fréquence et la violence des orages y permet à la fois une production importante de NO_x dans la troposphère libre et leur soulèvement efficace depuis la couche limite jusqu'à la tropopause.

Passons maintenant à la colonne totale de NO_2 , c'est-à-dire l'intégrale de la concentration, du sol jusqu'au sommet de l'atmosphère :

$$\Omega = \int_0^{+\infty} C(z)dz = \Omega_{\text{tr}} + \Omega_{\text{st}} \quad (1.8)$$

La contribution de la stratosphère à la colonne totale de NO_2 est du même ordre de grandeur que celle de la troposphère. En effet, le rapport de mélange de NO_2 augmente très fortement avec l'altitude dans la stratosphère, jusqu'à atteindre des valeurs similaires à celles de la couche limite polluée. Bien sûr, la densité de l'air est très faible à ces altitudes, mais l'épaisseur sur laquelle il faut intégrer est aussi beaucoup plus grande. Dans la mésosphère, le rapport de mélange des NO_x diminue à nouveau fortement et cette couche ne contribue pas de façon significative à la colonne.

2.3.2 Répartition horizontale

La répartition horizontale des NO_x est très hétérogène car leur temps de vie (inférieur à un jour dans la couche limite) est trop court pour permettre au vent de les transporter à plus de quelques centaines de kilomètres des sources. Les quantités pouvant être transportées sous forme d'espèces réservoir restent faibles devant celles émises directement à proximité des sources.

La figure 1.7 présente la moyenne annuelle de la concentration de surface de NO_2 en Île de France. On peut voir que la concentration de NO_2 reproduit fidèlement la répartition géographique des émissions de NO_x . Les grands axes routiers et les principales avenues sont nettement visibles sur la carte agrandie du cœur d'agglomération. Cela montre aussi que les concentrations sont extrêmement variables à des échelles spatiales de quelques dizaines de mètres. Le fond urbain oscille entre 35 et 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mais la concentration moyenne dépasse les 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ près des grands axes de circulation (elle atteint même 114 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à la station Porte d'Auteuil, sur

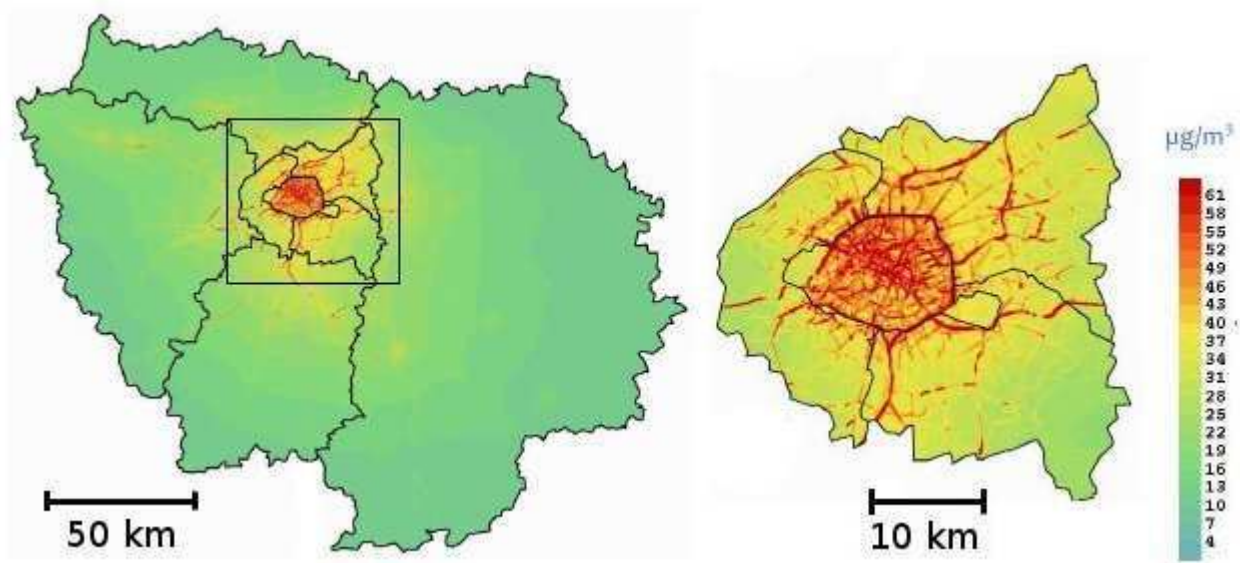


FIGURE 1.7 - Moyenne annuelle de la concentration de surface en NO_2 en Île de France en 2010 et zoom sur Paris et les trois départements limitrophes. D'après AIRPARIF (2011).

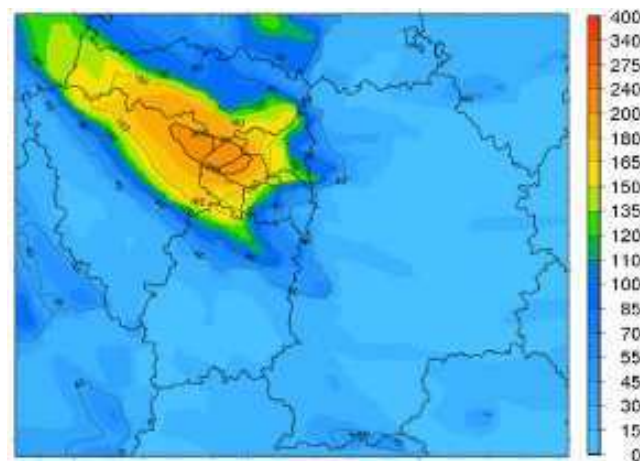


FIGURE 1.8 - Carte de prévision des concentration de surface en NO_2 pour le 30 septembre 2011 montrant le panache de NO_x parisien (projet ESME-RALDA).

le boulevard périphérique). Dans les zones rurales, la concentration n'est que de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle. Cependant, dans les zones rurales dans le panache de Paris, la concentration peut être temporairement aussi élevée qu'en centre-ville, comme le montre la simulation présentée dans la figure 1.8.

3 Enjeux de l'étude de la distribution verticale des NO_x

Comme on l'a vu dans la partie 1, la stratification de l'atmosphère influence fortement la qualité de l'air. L'épaisseur de la couche limite limite le volume disponible pour la dilution verticale des polluants, et l'intensité de la turbulence

détermine la possibilité, pour les polluants à durée de vie courte, d'atteindre les niveaux supérieurs de la couche mélangée. Une meilleure connaissance de la variabilité de la couche limite et des processus de dispersion des polluants en son sein serait donc utile pour mieux comprendre les mécanismes qui interviennent dans la formation des épisodes de pollution intense (pics).

D'autre part, dans les modèles météorologiques ou les modèles de chimie-transport (CTM⁶), l'épaisseur de la couche limite et le mélange vertical sont calculés à partir des flux de surface, de la vitesse du vent, du gradient de température potentielle etc. Le modèle physique mis en jeu (la « paramétrisation ») aura un grand impact sur le comportement du modèle vis-à-vis de la diffusion verticale des polluants. Une meilleure connaissance de la variabilité de la couche limite et de la distribution verticale des polluants à l'intérieur est donc d'une grande importance pour améliorer la paramétrisation du mélange vertical dans les modèles. En particulier, une meilleure connaissance du comportement de la couche limite urbaine est essentielle pour améliorer les prévisions de qualité de l'air par les CTM.

Dans la partie 2, nous avons vu que les NO_x sont un exemple d'espèce polluante dont le temps de vie est suffisamment long pour permettre le mélange vertical, mais pas assez pour conduire à une distribution homogène à grande échelle. Leur variabilité spatiale est donc très grande et très liée à celle des sources qui se situent principalement en ville près du sol. L'étude de la dispersion verticale des NO_x est donc d'une grande importance pour comprendre comment ces polluants sont exportés hors des villes et donc, quel sera leur impact sur la qualité de l'air régionale et globale.

6. CTM = Chemistry-Transport Model

Chapitre 2

Mesures et méthodologie

L'objectif de ce travail est de caractériser la distribution verticale du NO_2 dans la couche limite parisienne, et de déterminer quels paramètres ont une influence sur la variabilité de cette distribution. Pour cela nous nous appuierons sur les mesures réalisées dans le cadre de la station Qualair. Cette plate-forme d'observation, située en plein cœur de Paris, sera présentée dans la partie 1. Elle est équipée, entre autres, d'un microlidar rétro-diffusion que nous utiliserons pour estimer l'épaisseur de la couche limite. L'instrument et le processus de traitement des données seront présentés dans la partie 2.

En ce qui concerne le dioxyde d'azote, ce travail reposera sur la comparaison entre mesures *in-situ* de concentration et observations à distance intégrées selon la verticale (colonnes). Les mesures *in-situ* sont fournies par l'association AIRPARIF, chargée de la surveillance de la qualité de l'air en Île de France. Les observations intégrées sont fournies par le spectromètre UV-visible à visée au zénith (SAOZ) de la station Qualair. Nous utiliserons également les colonnes mesurées par les instruments spatiaux SCIAMACHY et GOME-2. Toutes ces observations seront présentées, avec leurs incertitudes, dans la partie 3.

Enfin, dans la partie 4, nous ferons l'état de l'art des recherches sur le NO_2 . Nous discuterons en particulier des recherches publiées sur le mélange vertical et sur le temps de vie photochimique des oxydes d'azote à l'intérieur de la couche limite. Nous aborderons ensuite les problèmes méthodologiques posés par les comparaisons entre les mesures réalisées depuis le sol et les observations par satellite.

Sommaire

1	La station Qualair	41
1.1	Objectifs	41
1.2	Instrumentation	41
2	Suivi de la couche limite par lidar	42
2.1	Principe du lidar et de la mesure de la hauteur de couche limite	43
2.2	Construction de la base de données des hauteurs de couche limite	45
2.3	Maximum journalier et taux de croissance de la couche limite	46
3	Les méthodes de mesure de NO_2 en Île de France	48
3.1	Mesures <i>in-situ</i>	48
3.1.1	Principe de la mesure par chimiluminescence	48
3.1.2	Interférences dans la mesure des NO_x	49
3.1.3	Le réseau AIRPARIF, choix des stations	50
3.2	Mesures par spectrométrie UV-visible	52
3.2.1	La méthode DOAS	52
3.2.2	Ligne de visée et facteur de masse d'air	53
3.2.3	Le SAOZ	55
3.2.4	Les instruments spatiaux	57
3.3	Autres méthodes de mesures	60
4	État de l'art des recherches sur le NO_2	61
4.1	Mélange des NO_x à l'intérieur de la couche limite	62
4.1.1	Mesures de profils de concentration	62
4.1.2	Modèles de diffusion turbulente	65
4.1.3	Effet du mélange vertical sur les inversions DOAS	65
4.2	Temps de vie des NO_x <i>vs</i> temps de mélange vertical dans la couche limite	66
4.2.1	Temps de vie des NO_x dans la couche limite	66
4.2.2	Évaluation expérimentale du temps de mélange	67
4.3	Validation satellite et suivi de la pollution depuis l'espace	68
4.3.1	Satellite <i>vs</i> mesures de concentration	70
4.3.2	Satellite <i>vs</i> DOAS zénith ou MAX-DOAS	71
4.3.3	Comparaison entre inversions et avec des modèles	72
4.4	Émissions de NO_x	73
4.5	Synthèse	74
5	Objectifs et méthodologie de la thèse	75

1 La station Qualair

La station Qualair est une plate-forme d'observation commune à deux laboratoires : le LATMOS et le LPMAA¹. Elle est située en plein cœur de Paris, sur le campus de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC).

1.1 Objectifs

Le premier objectif de la station Qualair est d'améliorer la connaissance de la distribution verticale des polluants dans la couche limite urbaine en fournissant, si possible, des profils de concentration, et sinon des mesures de colonnes intégrées selon la verticale. Ces observations permettent d'étudier la dispersion verticale des polluants, en lien avec la modélisation, et d'améliorer la connaissance des processus mis en jeu lors des pics de pollution. Elles permettent aussi d'évaluer la représentativité des mesures réalisées au niveau du sol par AIRPARIF afin d'optimiser l'usage.

Un autre objectif de la station Qualair est de fournir des observations pour la validation des instruments spatiaux en milieu urbain. En effet, le traitement des observations par satellite au-dessus d'une zone de fortes émissions pose de nombreux problèmes, notamment à cause de la grande hétérogénéité spatiale des concentrations à l'intérieur d'un pixel de l'instrument. Or les observations spatiales sont vitales pour le suivi des émissions de polluants et de gaz à effet de serre dans les zones qui ne sont pas couvertes par un réseau de suivi de la qualité de l'air. Le fait de disposer de mesures du même type que celles des instruments spatiaux, mais réalisées depuis le sol et au cœur du « point chaud » de pollution parisien, permettra donc d'améliorer le traitement des observations par satellite au-dessus des villes.

Le troisième objectif de la station Qualair est de développer des instruments innovants de mesure de la pollution, ainsi que de nouvelles synergies instrumentales mieux à même de remplir le premier objectif c'est-à-dire de fournir des informations sur la distribution verticale des polluants.

Enfin, la station a aussi vocation à accueillir les étudiants des masters environnement de l'UPMC afin de les familiariser aux méthodes de mesure de la pollution urbaine.

1.2 Instrumentation

La table 2.1 présente la liste de paramètres géophysiques mesurés depuis la station Qualair, en distinguant ceux pour lesquels on mesure un profil et ceux pour lesquels on mesure une colonne.

Les techniques de télédétection actives comme le lidar ou le radar sont celles qui donnent le plus d'informations sur la distribution verticale puisqu'elles permettent d'obtenir un vrai profil. La résolution verticale est de quelques dizaines de mètres pour les propriétés optiques des aérosols (lidar rétrodiffusion) ou le vent et la turbulence (radar vent). Pour les concentrations d'ozone mesurées par le lidar à absorption différentielle (ou DIAL), la résolution est plutôt de quelques centaines de mètres.

1. LPMAA = Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique

Paramètre géophysique	Résol. verticale	Instrument
Rétrodiffusion ou extinction des aérosols à 532 nm	Profil	Microlidar rétro-diffusion (CAML)
Épaisseur de la couche limite		Microlidar CAML
Épaisseur optique des aérosols	Colonne	Photomètre AERONET
Vent, turbulence en air clair	Profil	Radar Curie
Ozone	Profil	Lidar DIAL (ALTO)
Dioxyde d'azote	Colonne tropo.	Spectro. UV-vis (SAOZ)
Monoxyde de carbone, méthane...	Colonne (profil)	Spectro. IR à TF

TABLE 2.1 - Liste des paramètres géophysiques mesurés depuis la station Qualair, résolution verticale et instruments utilisés.

Les techniques de télédétection passives ne permettent pas en général de remonter à une information résolue selon la verticale. Dans le cas du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la grande résolution spectrale de l'instrument permet malgré tout d'obtenir des informations sur la distribution verticale de gaz polluants comme le monoxyde de carbone ou le méthane. Toutefois, le traitement des données se fait en déformant un profil *a priori* de concentration, donc la capacité à rendre compte de structure fines est limitée. De plus, seuls les gaz dont la signature spectrale est suffisamment forte peuvent donner lieu à ce type de traitement. Pour les autres gaz (N_2O , HCl ...), on se limite à inverser les mesures en colonnes troposphériques.

Le dioxyde d'azote, qui constitue le sujet de cette thèse, est mesuré par l'instrument SAOZ qui sera présenté dans la section 3.2.3.

2 Suivi de la couche limite par lidar

La présentation détaillée du lidar de la station Qualair, du processus de traitement des données, ainsi que les performances obtenues ont fait l'objet d'une publication incluse dans l'annexe C et qui sera soumise sous peu à la revue *Applied Optics*. On se contentera ici de rappeler les principales caractéristiques de l'instrument (table 2.2, parties 1-3).

Il s'agit d'un lidar micro-pulse, c'est-à-dire fonctionnant avec des impulsions laser de faible énergie ($10 \mu\text{J}$), compensées par une fréquence de répétition très élevée (4,7 kHz) donc une moyenne sur un grand nombre de tirs. L'instrument est pointé au zénith et comprend deux voies d'acquisition : une voie à large champ de vue, destinée aux basses couches, et une voie à champ de vue étroit, destinée aux hautes couches de l'atmosphère. Le processus de raccord entre les deux voies est détaillé dans l'annexe C. Les profils sont moyennés sur 1 ou 10 minutes avec une résolution verticale de 15 m. Les données sont ensuite lissées au moyen d'un filtre gaussien de largeur 60 m.

Ce système est différent de celui utilisé lors de la campagne AMMA au Bénin en 2006 (Pelon et *al.*, 2008). Il intègre désormais une voie basses couches qui permet d'observer les couches limites peu épaisses et que nous avons particulièrement utilisée dans cette étude.

Dans cette partie, nous présentons la méthode de détection du sommet de la couche limite (section 2.1), la construction de la base de données utilisée au

chapitre 3 (section 2.2) et le calcul du taux de croissance de la couche limite (section 2.3).

2.1 Principe du lidar et de la mesure de la hauteur de couche limite

Le principe du lidar² est d'envoyer l'impulsion lumineuse émise par un laser vers le ciel afin de sonder l'atmosphère. Pendant sa propagation, la lumière est diffusée par les molécules de l'air (diffusion Rayleigh) ainsi que par les aérosols (diffusion de Mie). Bien que la plupart des photons partent dans une direction quelconque et soient perdus, une partie de la lumière est rétrodiffusée, c'est-à-dire diffusée vers l'arrière et renvoyée vers l'émetteur. L'« écho » lumineux est alors collecté avec un télescope puis détecté et numérisé. Le temps t qui s'écoule entre l'émission de l'impulsion lumineuse et son retour au détecteur est proportionnel à la distance r à laquelle a eu lieu la diffusion ($r = t/(2c)$ avec c la vitesse de la lumière). Ainsi on peut reconstituer un profil des propriétés optiques de l'atmosphère.

Le signal détecté S est décrit par l'équation lidar :

$$S(r) = C \frac{O(r)}{r^2} \beta(r) T(0, r)^2 + B \quad (2.1)$$

C est la constante d'appareil, elle inclut par exemple le gain du détecteur. $O(r)$ est la fonction de recouvrement géométrique entre le faisceau laser émis et le champ de vue du télescope. B est le bruit de fond – aussi appelé fond de ciel – dû à la lumière solaire diffusée dans la direction du télescope. $T(0, r)$ est la transmission

2. LIDAR = LIght Detection And Ranging

Laser	
Longueur d'onde	532 nm (Nd :YAG doublé)
Énergie	10,6 μ J
Fréquence de répétition	4,7 kHz
Télescopes (2 voies)	
Visée	Zénith
Champ de vue	55 μ rad et 484 μ rad
Plage d'altitude	1-30 km et 0-2 km
Altitude de raccord	0,9-1,1 km
Acquisition et numérisation	
Résolution verticale	15 m natif filtre gaussien (demi-largeur 30 m)
Résolution temporelle	0,8 s natif moyennes 1 et 10 minutes
Hauteur de couche limite	
Hauteur minimale	$\sim$ 100 m avec la voie basses couches (corrigée du facteur géométrique)
Incertitude typique	$\pm$ 30 à 75 m

TABLE 2.2 - Principales caractéristiques du lidar de la station Qualair et performances pour l'observation de la couche limite.

atmosphérique entre le sol et la distance r , elle décrit l'extinction du faisceau laser due à l'absorption et à la diffusion dans les autres directions. Mathématiquement, la transmission correspond à l'intégrale de l'extinction le long du chemin optique :

$$T(0, r) = \exp \left[- \int_0^r \alpha(r') dr' \right] \quad (2.2)$$

Le coefficient de rétro-diffusion $\beta = \beta_m + \beta_p$ et le coefficient d'extinction $\alpha = \alpha_m + \alpha_p$ incluent tous les deux une contribution des molécules (indice m) et des aérosols (indice p pour particules).

La détection du sommet de la couche limite est basée sur la méthode du gradient décrite par Dupont (1991), Flamant et *al.* (1997) et Menut et *al.* (1999). On travaille sur le signal corrigé de la distance, aussi appelé RCS (*Range-Corrected Signal*), et corrigé du facteur géométrique :

$$P(r) = \frac{[S(r) - B] r^2}{O(r)} = C\beta(r)T(0, r)^2 \quad (2.3)$$

Dans le cas du microlidar de la station Qualair, l'instrument possède deux voies : on a donc un profil de RCS pour la voie hautes couches (P_N) et un pour la voie basses couches (P_W) qu'il faut raccorder par continuité (cf. annexe C). La détection de la hauteur de couche limite se fait alors sur le profil de RCS synthétique P' .

Comme les aérosols sont plus nombreux et plus humides (donc plus diffusants) dans la couche limite, le coefficient de rétro-diffusion β_p y est beaucoup plus grand que dans la troposphère libre. Par temps clair, la zone d'entraînement se caractérise donc par une transition rapide entre les valeurs de la couche mélangée et celles de la troposphère libre. Sur le signal lidar (fig. 2.1a), cela se traduit par une brusque diminution de P' qui correspond en général au minimum absolu de la dérivée première $(dP'/dr)_{\min}$ (Menut et *al.*, 1999). La zone où P' décroît et où $dP'/dr < 0$ ($[z_0; z_2]$) correspond à la zone d'entraînement, et l'altitude z_1 de $(dP'/dr)_{\min}$ correspond au milieu de la zone d'entraînement (Flamant et *al.*, 1997). Le sommet proprement dit de la couche limite se situe au sommet de la zone d'entraînement (z_2) mais ce qu'on mesure en réalité est son milieu (z_1).

Pour évaluer la largeur de la zone d'entraînement et donc l'incertitude sur notre estimation de la hauteur de couche limite, on recherche les altitudes où $dP'/dr > 0,8(dP'/dr)_{\min}$. La figure 2.1(a) montre que ce seuil ne permet pas forcément d'englober toute la zone d'entraînement mais il assure que, sur un profil plus complexe, la zone sélectionnée n'en déborde pas. Lorsque l'interprétation du profil est ambiguë (plusieurs minima de dP'/dr), on s'appuie sur la continuité temporelle des observations. D'un profil à l'autre (intervalle de 1 ou 10 minutes), l'épaisseur de la couche limite ne varie pas de plus de quelques dizaines de mètres (Flamant et *al.*, 1997).

Lorsqu'un nuage est présent au sommet de la couche limite, on observe au contraire une forte augmentation de P' à la base du nuage (fig. 2.1b) car les gouttelettes d'eau diffusent très fortement la lumière. Le signal est ensuite rapidement éteint par absorption et diffusion, c'est pourquoi il n'est en général pas possible d'observer le sommet d'un nuage par lidar, sauf s'il est peu épais. Or, le nuage se situant dans la zone d'entraînement, sa base correspond au sommet de la couche mélangée et pas à celui de la couche limite. On ne peut donc pas observer le milieu de la zone d'entraînement comme par temps clair. À la place, on considèrera la base du nuage, que l'on définit comme le maximum absolu de dP'/dr .

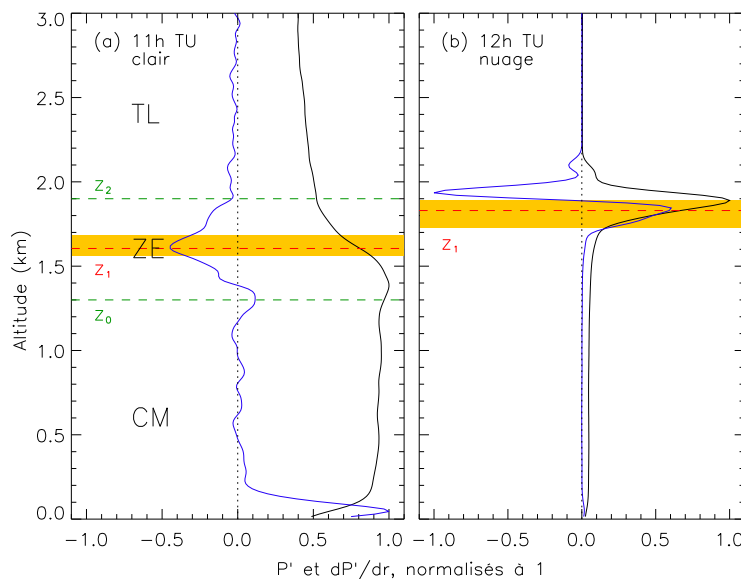


FIGURE 2.1 - Profils du signal lidar $P'(r)$ (noir) et de sa dérivée dP'/dr (bleu) dans le cas (a) d'un ciel clair et (b) d'un nuage au sommet de la couche limite. Sont également représentés : la hauteur de couche limite détectée (rouge) avec l'incertitude associée au seuil sur le gradient (jaune) et les limites de la zone d'entraînement (vert). CM = couche mélangée, ZE = zone d'entraînement, TL = troposphère libre. Les courbes sont normalisées à 1 en raison de l'ordre de grandeur très différent de $P'(r)$ et dP'/dr . Pour le profil nuageux, les valeurs très élevées de $P'(r)$ et dP'/dr dans le nuage écrasent les courbes. Les deux profils sont des moyennes sur 10 minutes, le 4 juillet 2009, à 11 et 12h TU.

2.2 Construction de la base de données des hauteurs de couche limite

Pour les cas d'étude, où on travaille sur quelques jours, un algorithme de détection automatisée et un algorithme de continuité temporelle ont été développés pendant cette thèse sur le modèle de celui décrit par Flamant et *al.* (1997). Les deux algorithmes sont présentés en détail dans l'annexe C. La détection automatisée ajoute au principe de la mesure décrit dans la partie précédente des conditions de seuil afin d'écarter les gradients de P' qui ne correspondent pas à une réelle stratification de l'atmosphère (fluctuations dues au bruit, extinction du signal par un nuage etc.). Ensuite, l'algorithme de continuité temporelle permet de suivre les différentes couches au cours de la journée. Toutefois, il est difficile de trouver des conditions et des valeurs de seuils qui marchent dans tous les cas (couche d'aérosols en altitude, plusieurs couches de nuages etc.). Le *quicklook*, c'est-à-dire l'image 2D de P' en fonction de l'heure et de l'altitude permet de vérifier les résultats. Par exemple, sur la Figure 2.2, on voit que l'algorithme suit correctement la couche limite, en passant sous les nuages présents après 11h30 TU (trait noir). La couche résiduelle est elle aussi correctement détectée (trait bleu) mais la présence d'autres gradients plus faibles peut donner des résultats non physiques comme ces deux couches qui se « croisent » vers 8h45 TU.

C'est pourquoi, hors cas d'étude, la base de données des hauteurs de couche limite a été construite en moyenne horaire, afin de limiter le temps de traitement

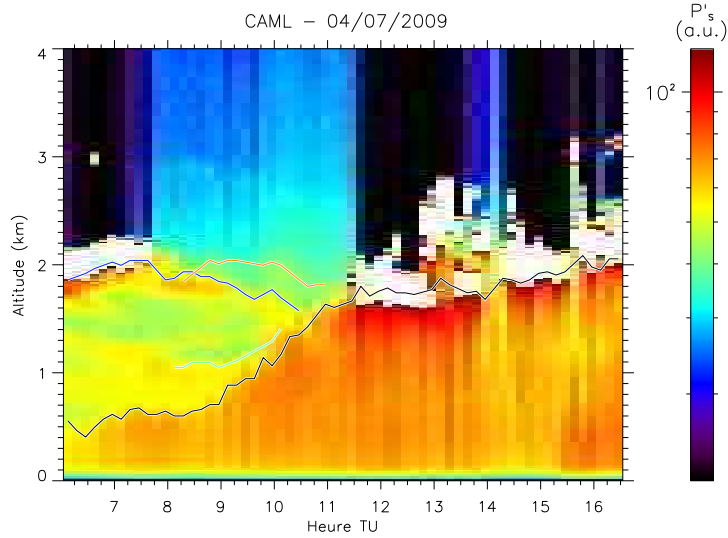


FIGURE 2.2 - Signal lidar corrigé de la distance P' en fonction du temps et de l'altitude, le 4 juillet 2009. L'image est construite à partir des profils moyens sur 10 minutes. Le trait noir représente le sommet de la couche de mélange tel que détecté par l'algorithme de détection de gradient avec continuité temporelle. Le trait bleu foncé correspond au sommet de la couche résiduelle. Les traits vert et orange représentent le sommet d'autres couches détectées par l'algorithme.

des données. Cela correspond également aux mesures *in-situ* de concentration de NO_2 , qui sont fournies en moyenne horaire par le réseau de suivi de la qualité de l'air AIRPARIF. Les mesures couvrent des heures entières (e.g. de 9 à 10h TU) et sont donc centrées sur une heure demi-entière (e. g. 9h30 TU).

La méthode utilisée pour construire la base de données est semi-automatisée : on calcule la moyenne horaire du profil de $P'(r)$ puis on utilise l'algorithme de détection de gradient pour trier les extrema de dP'/dr . Par contre, l'algorithme de continuité temporelle est remplacé par un examen *de visu* des profils de P' . Chaque profil est de plus marqué comme « clair » ou « nuageux » selon la présence d'un nuage au sommet de la couche limite.

La figure 2.3 montre les 11 mesures horaires de la journée présentée dans la figure 2.2. Jusqu'à 9h TU, la couche limite stagne aux environs de 600 m puis elle monte rapidement entre 9h et 11h et finit par atteindre 2,1 km en fin d'après-midi. Les périodes 6-8h et 11-18h TU sont marquées comme nuageuses.

2.3 Maximum journalier et taux de croissance de la couche limite

L'analyse de la base de données des hauteurs de couche limite au chapitre 3 utilisera en particulier deux paramètres : le maximum journalier de hauteur et le taux de croissance moyen de la couche limite. Comme son nom l'indique, le maximum journalier de hauteur $h_{\max}$ correspond à l'extension maximale de la couche de mélange au cours de la journée. Il se produit en général dans l'après-midi, donc on considérera dans la suite que pour l'observer, il faut que la journée comporte au moins six mesures horaires s'étendant après 14h TU. Dans l'exemple

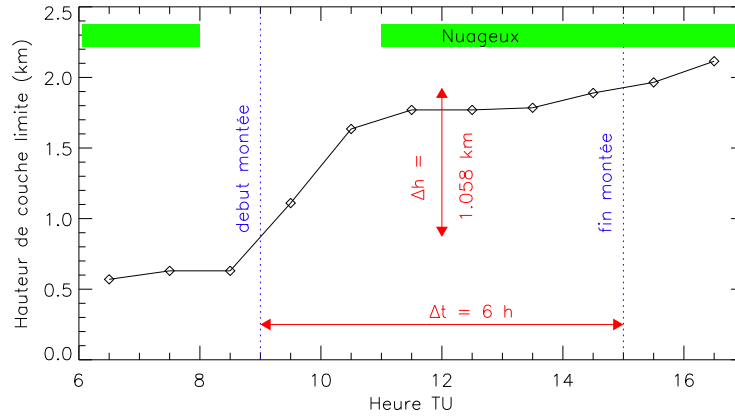


FIGURE 2.3 - Moyennes horaires de la hauteur de couche limite le 4 juillet 2009. En vert, les périodes marquées comme nuageuses. En bleu, le début et la fin de la période principale de croissance de la couche limite tels que définis dans la partie 2.3.

de la Figure 2.3, le maximum est atteint sur la période 16-17h TU et $h_{\max} = 2115$ m. On pourrait arguer que la couche limite est encore en croissance en fin de journée mais à 17h, le flux solaire a déjà beaucoup diminué et la croissance résiduelle sera probablement de l'ordre de 100 à 200 m dans une couche limite de près de 2 km, soit 5 à 10%.

Le taux de croissance de la couche limite peut être défini sur une base horaire comme la variation de hauteur entre les périodes $[N-1; N]$ et $[N; N+1]$ (on rappelle que les mesures se font entre deux heures entières, donc qu'elles sont centrées sur une heure demi-entière) :

$$\frac{dh}{dt}(N) = h(N - \frac{1}{2}) - h(N + \frac{1}{2}) \quad (2.4)$$

D'un point de vue géophysique, il est plus intéressant de calculer un taux de croissance moyen pendant la période où la couche limite se développe fortement. Cette « période principale de croissance » est définie de la même façon que dans l'article de Baars et *al.* (2008) :

- Le début de la période de croissance est défini comme le moment où le taux de croissance horaire dépasse une valeur seuil : $dh/dt(N_{\text{deb}}) > 0.11 \text{ km.h}^{-1}$.
- La fin de la période de croissance est définie comme le moment où la hauteur de couche limite atteint 90% de son maximum journalier : $h(N_{\text{fin}} + \frac{1}{2}) \geq 0,9 \times h_{\max}$.

Le taux de croissance est alors calculé sur cette période principale de croissance :

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{h_{\text{fin}} - h_{\text{deb}}}{t_{\text{fin}} - t_{\text{deb}}} \quad (2.5)$$

où h_{deb} est la moyenne de $h(N_{\text{deb}} - \frac{1}{2})$ et $h(N_{\text{deb}} + \frac{1}{2})$, et idem pour h_{fin} . Dans l'exemple de la Figure 2.3, la croissance de la couche limite a lieu entre 9h et 15h TU ($\Delta t = 6$ h), $h_{\text{deb}} = 870$ m et $h_{\text{fin}} = 1928$ m ce qui donne $\Delta h = 1058$ m et $\Delta h/\Delta t = 176 \text{ m.h}^{-1}$.

L'épaisseur de la zone d'entraînement, telle qu'évaluée à partir du seuil sur le gradient, n'est pas prise en compte dans le calcul de $h_{\max}$ ou de $\Delta h/\Delta t$. De façon

générale, on se contentera dans la suite de ce travail d'utiliser les valeurs de la hauteur de la couche de mélange en les assimilant à la hauteur de couche limite. Quant aux propriétés optiques des aérosols, leur inversion à partir des observations lidar est présentée en annexe (C) car elle sort du cadre de cette thèse.

3 Les méthodes de mesure de NO₂ en Île de France

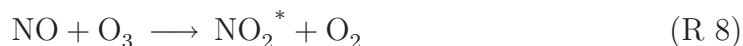
En Île de France, on dispose de deux types de mesures du dioxyde d'azote : les mesures *in-situ* réalisées dans le cadre du réseau de surveillance de la qualité de l'air AIRPARIF, et les mesures spectroscopiques intégrées selon la verticale réalisées depuis la station Qualair ou depuis les satellites.

3.1 Mesures *in-situ*

Les objectifs de qualité de l'air et les niveaux d'alerte au public sont définis pour un type d'analyseurs donné, fixé par l'Union Européenne ou par l'US Environmental Protection Agency. Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air sont donc tous équipés du même type d'analyseurs *in-situ*, dits analyseurs standards dont on va présenter le principe et les inconvénients.

3.1.1 Principe de la mesure par chimiluminescence

Le principe de la mesure *in-situ* de NO par chimiluminescence a été décrit et testé par Fontijn et *al.* (1970). Il est basé sur la réaction :



où la molécule de dioxyde d'azote est produite dans un état excité³. Elle retourne dans son état fondamental en émettant un photon⁴ de longueur d'onde comprise entre 600 et 875 nm :



L'intensité de la lumière émise, que l'on peut mesurer avec un photorécepteur, est alors proportionnelle au nombre de molécules de monoxyde d'azote qui ont réagi. Et pour s'assurer que toutes les molécules de NO ont bien été transformées en NO₂, on maintient l'ozone en excès. Ridley et Howlett (1974) ont présenté un premier instrument automatisé basé sur ce principe et permettant une mesure en continu de NO dans le flux d'air aspiré par une pompe.

La mesure du dioxyde d'azote par ce système suppose de le réduire préalablement en monoxyde d'azote à l'aide d'un convertisseur. Dans un convertisseur de type catalytique, on fait passer l'air sur une surface métallique (généralement en molybdène) chauffée entre 300 et 400 °C, et sur laquelle se produit la réaction :



3. Seule une partie des molécules de NO₂ sont produites dans un état excité mais à température constante, cette fraction ne varie pas.

4. Les molécules de NO₂ peuvent aussi se désexciter par collision avec une molécule du milieu ambiant mais à pression donnée, la proportion de molécules qui se désexcite par émission lumineuse est constante.

On peut aussi provoquer la photolyse de NO₂ en éclairant avec une lampe UV, on parle alors de convertisseur photolytique. Ensuite, on mesure la quantité totale de NO, qui représente donc la somme NO + NO₂ c'est-à-dire le total des NO_x. Pour obtenir la concentration de dioxyde d'azote, il suffit alors de mesurer alternativement NO avec et sans passage dans le convertisseur de NO₂ et de calculer la différence NO_x - NO.

3.1.2 Interférences dans la mesure des NO_x

Si l'on excepte les problèmes liés aux tubes de prélèvement d'air, deux phénomènes peuvent impacter la fiabilité des mesures de NO_x par chimie-luminescence. D'une part, des réactions consommant NO peuvent entrer en compétition avec la réaction entre NO et l'ozone. Cela diminue la quantité effective de NO détectée : on parle alors d'interférence négative par effet d'inhibition (quenching). Ce phénomène affecte de la même façon les mesures de NO et de NO₂ car il se produit indépendamment de la conversion. D'autre part, des espèces azotées autres que NO₂ peuvent être transformées en NO par le convertisseur, soit parce qu'elles réagissent aussi avec le catalyseur, soit parce qu'elles peuvent être photolysées aux mêmes longueurs d'onde que NO₂. Dans ce cas, la mesure de NO n'est pas affectée, mais la concentration effective de NO_x mesurée sera un intermédiaire entre la concentration de NO_x et de NO_y : on parle alors d'interférence positive.

Les interférences négatives sont principalement dues à la vapeur d'eau. Des mesures en laboratoire ont permis à Gerboles et *al.* (2003) de montrer que cet effet est proportionnel à l'humidité absolue et provoque une diminution de 0,5% des concentrations de NO et de NO₂ observées pour chaque g.m⁻³ de vapeur d'eau.

Malheureusement, les catalyseurs en molybdène sont les convertisseurs les plus répandus, d'abord pour des raisons financières et techniques (ils sont moins chers et plus simples à mettre en œuvre que les convertisseurs photolytiques) mais aussi car ce sont les analyseurs standards imposés par les normes de qualité de l'air. Les convertisseurs photolytiques sont plutôt réservés aux stations de recherche ou aux campagnes de mesures.

La sélectivité des convertisseurs NO₂ → NO vis-à-vis de différentes espèces de NO_x a été étudiée en laboratoire dès les années 70. Winer et *al.* (1974) ont mesuré sur un catalyseur molybdène une efficacité de conversion de 92% pour le PAN et de 100% pour l'éthyl-nitrate (H₂C₅-O-NO₂). De même, Grosjean et Harrison (1985) ont obtenu des taux de conversion supérieurs à 98% pour l'acide nitrique, le PAN, et trois alkyl-nitrates (le méthyl, le n-propyl et le n-butyle nitrate). Les convertisseurs photolytiques sont beaucoup plus sélectifs, surtout les modèles récents sur lesquels la lumière UV est filtrée afin de ne conserver que la bande spectrale où NO₂ absorbe le plus. Ryerson et *al.* (2000) ont établi que dans ce cas, l'acide nitreux (HONO) représente l'interférence la plus importante avec un taux de conversion de 37%.

Jusqu'au milieu des années 2000, on a considéré que les problèmes d'interférences concernaient uniquement les stations rurales ou péri-urbaines, car elles échantillonnent des masses d'air âgées dans lesquelles PANs, HNO₃ et alkyl-nitrates ont eu le temps de se former. Toutefois, avec l'amélioration de la résolution spatiale des observations par satellite, les tentatives de comparaison en milieu urbain posent maintenant le problème des interférences près des sources.

En milieu rural, Steinbacher et *al.* (2007) et Lamsal et *al.* (2008, 2010) ont comparé les deux types d'analyseurs sur cinq ans de mesures colocalisées en Suisse.

Ils observent un minimum des interférences pendant le pic d'émission matinal de NO_x , et un maximum l'après-midi avec le vieillissement photochimique de l'air. La surestimation de NO_2 par l'analyseur standard varie entre 20 et 40% le matin et entre 40 et 80% dans l'après-midi selon les saisons. La différence est beaucoup plus importante en été ou en automne qu'au printemps ou en hiver. Steinbacher et al. (2007) attribuent de 30 à 50% des interférences au PAN, l'autre contribution importante provenant des aérosol nitrés $\text{p}(\text{NO}_3^-)$.

En milieu urbain, Dunlea et al. (2007) ont comparé un analyseur standard avec un système de mesure par spectroscopie infrarouge (TILDAS, voir partie 3.3) pendant la campagne MCMA-2003 à Mexico. Il s'agit donc d'une comparaison dans un environnement urbain fortement pollué (près de 20 Mhab.) avec une photochimie très active du fait de l'altitude (2200 m) et de la latitude tropicale de Mexico. La surestimation des concentrations mesurées par l'analyseur standard est fortement modulée par la photochimie : elle est très faible la nuit et le matin mais elle peut atteindre 50% l'après-midi. Dunlea et al. (2007) attribuent environ 60% de ces interférences à l'acide nitrique HNO_3 , le reste provenant probablement des alkyl-nitrates, les concentrations de PANs étant très faibles à Mexico.

Sous nos latitudes, Kondo et al. (2008) ont réalisé le même genre de comparaison à Tokyo dans le cadre d'une vaste étude sur la chimie des NO_y . Leurs observations montrent que si les NO_z ne constituent que 6 à 14% des NO_y la nuit et le matin, cette proportion monte à 30-40% dans l'après-midi (voire 70% lors d'un pic de pollution estival). Les interférences sont également maximales en été et en automne, beaucoup plus faibles en hiver, mais la dépendance à la saison est moins marquée qu'à Mexico. Quand il n'y a pas de soleil, quelle que soit la saison, la part des NO_z dans les NO_y reste inférieure à 18%.

3.1.3 Le réseau AIRPARIF, choix des stations

En France, la surveillance de la qualité de l'air est déléguée par l'État à des associations indépendantes comme AIRPARIF pour l'Île de France. Leurs missions sont de réaliser des observations et de développer des outils de prévision de la qualité de l'air afin d'informer le public et les décideurs. Le but est d'une part, de prévoir les pics de pollution afin de mettre en place des mesures temporaires de réduction des émissions, et d'autre part, d'évaluer l'efficacité des politiques de lutte contre la pollution à moyen terme.

Le réseau d'AIRPARIF comprend environ 50 stations de mesure automatisées dont 43 sont équipées d'analyseurs de NO_x (liste complète en annexe D). Ces dernières se répartissent en 9 stations dites « trafic » situées en bordure d'axes de circulation majeurs, 26 stations de fond urbain, situées en ville mais pas à proximité immédiate des sources (dans des parcs), ainsi que 5 stations péri-urbaines, 2 stations rurales et une station installée au sommet de la Tour Eiffel, à 300 m au-dessus du sol. Pour évaluer la concentration de NO_2 dans Paris, on utilisera la moyenne des 6 stations installées *intra muros* (fig. 2.4, en noir). Parmi les 20 stations situées en périphérie, nous en avons sélectionné 11, réparties tout autour de Paris (en jaune sur la figure). Par rapport à Qualair, qui occupe une position assez centrale, ces 11 stations sont situées à une distance comprise entre 5,5 et 12,2 km et forment une ovale autour de l'hypercentre. Cela permettra d'avoir toujours une mesure de la concentration en amont et en aval de Paris ainsi qu'une estimation de la concentration moyenne dans la couronne.

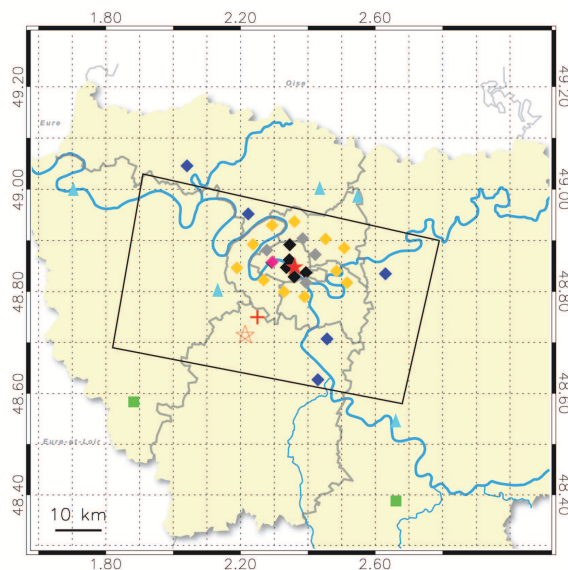


FIGURE 2.4 - Mesure des NO_x par AIRPARIF : station de fond urbain (losanges), péri-urbaines (triangles cyans) et rurales (carrés verts). Les stations utilisées pour calculer la moyenne *intra muros* (« couronne ») sont en noir (jaune). La Tour Eiffel est en rose et les stations trafic ne sont pas représentées. La station Qualair et le Sirta sont représentés par une étoile rouge pleine / vide. La croix rouge indique le centre de la maille du modèle ECMWF la plus proche de Paris. Le rectangle noir représente l'empreinte au sol d'un pixel de SCIAMACHY.

Il n'existe pas, en Île de France, de mesures par un analyseur de NO_x à convertisseur photolytique, aussi il est difficile d'évaluer les interférences causées par les NO_y sur les mesures de NO₂ d'AIRPARIF. Dans la littérature, les seuls coefficients correctifs pour les heures de passage de SCIAMACHY et GOME-2 ont été proposés par Ordóñez et *al.* (2006). Ils sont calculés à partir des mêmes mesures que dans Steinbacher et *al.* (2007), Lamsal et *al.* (2008, 2010) donc en Suisse sur un site péri-urbain.

La figure 2.5 représente le cycle annuel médian des concentrations en NO₂ mesurées par AIRPARIF dans Paris, sur la période 10h-11h TU, avec et sans correction. Les coefficients d'Ordóñez et *al.* varient entre 0,858 en janvier et 0,485 en juin, ce qui équivaut à dire que les NO_y causent une surestimation des concentration de NO₂ de 15,2% en janvier et de 51,5% en juin. La correction relative est donc importante lorsque la concentration de NO₂ est faible (en été) et *vice-versa*, ce qui fait que la correction absolue reste modérée. D'août à février, elle est pratiquement constante et oscille entre 7 et 8 µg/m³. C'est au printemps que l'effet de cette correction est maximal, puisque d'avril à mai, elle vaut entre 13 et 14 µg/m³. Ces valeurs correspondent toutefois aux concentrations en médiane mensuelle, lors de pics de pollution, on aurait une variation absolue beaucoup plus importante.

Si on suit plutôt les conclusions de Dunlea et *al.* (2007) en considérant que Paris est plus proche de Mexico que d'un site péri-urbain sur le plateau Suisse, alors la correction à apporter aux mesures à 10-11h serait nulle. La correction réelle se situe donc quelque part entre rien et celle d'Ordóñez et *al.*. Dans la suite, par défaut, on utilisera pas de correction pour éviter d'introduire un biais supplémentaire.

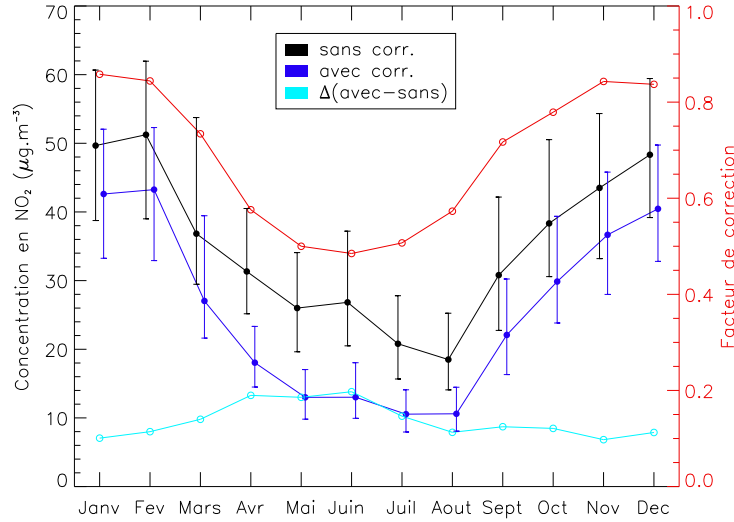


FIGURE 2.5 - Concentration médiane de NO_2 dans Paris sur la période 10h-11h TU en fonction du mois de l'année. Les médianes calculées à partir des concentrations brutes (noir) sont ensuite corrigées (bleu) d'après Ordóñez et *al.* (2006) au moyen des coefficients représentés en rouge (axe de droite). En cyan, la différence absolue entre les médianes brutes et corrigées.

3.2 Mesures par spectrométrie UV-visible

Les premières mesures spectroscopiques de NO_2 ont été publiées par Brewer et McElroy (1973). Puis Noxon (1975) a posé les bases de la méthode DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) qui a ensuite été formalisée par Platt et *al.* (1979) et Platt et Perner (1980). Les instruments DOAS ont acquis leur configuration actuelle avec l'invention des capteurs CCD qui permettent la mesure instantanée de l'ensemble du spectre UV-visible donc l'étude en temps réel de plusieurs gaz (Platt et Perner, 1983, Platt, 1994).

3.2.1 La méthode DOAS

Quelle que soit la géométrie de la ligne de visée, la méthode DOAS s'applique de la même façon. Elle nécessite deux spectres : un spectre dit de référence, mesuré en l'absence du gaz absorbant que l'on cherche à étudier (ou lorsqu'il y en a très peu), et un spectre mesuré en présence d'une quantité importante de ce gaz. La radiance spectrale $I(\lambda)$ (normalisée par la radiance I_0 avant transmission atmosphérique) est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I_i(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp \left[- \sum_{g=1}^{N_g} \sigma_g(\lambda) \omega_{i,g} \right] \quad (2.6)$$

avec $i \equiv mes$ pour le spectre de mesure et $i \equiv ref$ pour le spectre de référence. $\sigma_g(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de l'espèce chimique g à la longueur d'onde λ ($g \equiv \text{NO}_2, \text{O}_3 \dots$). $\omega_{i,g}$ est le nombre de molécules de l'espèce g présentes le long du chemin suivi par la lumière lors de la mesure, par unité de surface au sol. $\omega_{i,g}$

est aussi appelé *colonne oblique* (ou SCD pour *slant column density*⁵).

On calcule ensuite l'épaisseur optique $D(\lambda)$ de l'atmosphère :

$$D(\lambda) = \ln \left[\frac{I_{ref}(\lambda)}{I_{mes}(\lambda)} \right] = \sum_{g=1}^{N_g} \sigma_g(\lambda) [\omega_{mes,g} - \omega_{ref,g}] \quad (2.7)$$

La quantité $\Delta\omega_l = \omega_{mes,g} - \omega_{ref,g}$ s'appelle la *colonne oblique apparente* du gaz g . Comme le spectre de référence a été mesuré en présence d'une très faible quantité du gaz g , la colonne oblique de référence est quasi nulle ($c_{ref,g} \simeq 0$) et la colonne oblique apparente est très proche de la colonne oblique ($\Delta\omega_g \simeq \omega_{mes,g}$).

Dans l'étape suivante, $D(\lambda)$ est filtrée pour en retirer toutes les variations basse fréquence, c'est-à-dire le « fond » du spectre dû à la dépendance des diffusions Rayleigh et Mie en fonction de la longueur d'onde. Le même traitement est appliqué aux sections efficaces d'absorption : on obtient une épaisseur optique différentielle $D'(\lambda)$ et des sections efficaces différentielles $\sigma'_g(\lambda)$. Pour déterminer les colonnes obliques apparentes, on effectue un ajustement aux moindres carrés de $D'(\lambda)$ sur une fenêtre spectrale où seules les espèces que l'on désire étudier absorbent⁶.

La conversion de la colonne oblique en une quantité ayant une signification géophysique dépend de la géométrie de la ligne de visée via un paramètre appelé *facteur de masse d'air*.

3.2.2 Ligne de visée et facteur de masse d'air

Le SAOZ est un instrument DOAS à visée au zénith : il mesure le spectre de la lumière solaire diffusée selon la verticale en direction du sol. Les instruments embarqués sur satellite mesurent aussi le spectre de la lumière solaire diffusée selon la verticale, mais en direction de l'espace (visée au nadir). On peut citer par exemple SCIAMACHY, GOME-2 ou OMI. La géométrie de la ligne de visée du SAOZ est présentée sur la figure 2.6(a) et celle des instruments satellites sur la figure 2.6(b). On voit que la colonne oblique inclut à la fois une contribution troposphérique et une contribution stratosphérique :

$$\omega = \omega_{st} + \omega_{tr} \quad (2.8)$$

Le chemin optique étant beaucoup plus long dans la stratosphère, la colonne oblique stratosphérique ω_{st} est beaucoup plus importante que la colonne oblique troposphérique ω_{tr} . De plus les variations de ω sont dominées par celles de ω_{st} c'est-à-dire par le cycle diurne de NO₂ dans la stratosphère. Par conséquent, si on veut observer les variations du NO₂ d'origine anthropique dans la couche limite, il est nécessaire de soustraire la partie stratosphérique de la colonne oblique totale.

D'autre part, tous les photons arrivant à l'instrument n'ont pas suivi le même chemin optique : ils ont été diffusés en direction du sol à différentes altitudes, situées principalement dans la haute troposphère et dans la basse stratosphère. La colonne oblique est donc une moyenne – sur tous les chemins optiques possibles – du

5. Le français ne distingue pas les termes de *slant column* (nombre de molécules d'absorbant le long de la ligne de visée) et *slant column density* (nombre de molécules le long de la ligne de visée par unité de surface au sol).

6. Pour le SAOZ, on utilise deux fenêtres spectrales à [410; 427] nm et [433; 530] nm. Pour SCIAMACHY et GOME-2, on utilise une fenêtre plus restreinte [425; 450] nm.

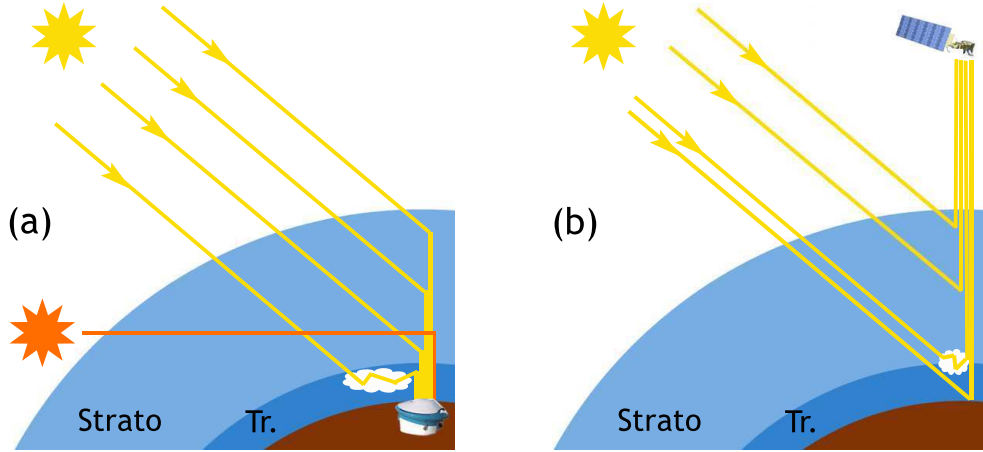


FIGURE 2.6 - Schéma du chemin optique pour (a) le SAOZ (visée au zénith) et (b) les instruments satellites (visée au nadir). Pour chaque instrument, quatre chemins optiques possibles sont représentés (en jaune). Pour le SAOZ, un exemple de chemin optique à l'aube ou au crépuscule (en orange) illustre l'augmentation de la distance parcourue dans la stratosphère aux angles zénithaux élevés, alors que le chemin dans la troposphère varie peu.

nombre de molécules de NO_2 présentes le long du trajet des photons. Le paramètre qui relie la colonne oblique ω à la colonne verticale Ω , s'appelle le facteur de masse d'air ou *air mass factor* (AMF), noté A :

$$\Omega = \frac{\omega}{A} \quad (2.9)$$

Si les photons suivaient tous le même trajet et si la répartition du NO_2 dans l'atmosphère était homogène, l'AMF serait égal au rapport entre la longueur du chemin optique et l'épaisseur de l'atmosphère. Dans ce cas, il ne dépendrait que de l'angle zénithal solaire ou *solar zenith angle* (SZA). En réalité, l'AMF doit tenir compte des différents chemins optiques possibles mais aussi de la répartition du NO_2 par rapport à ces chemins. En effet, si un chemin optique conduit à un trajet plus long dans une zone riche en NO_2 , alors l'absorption sera d'autant plus forte et on obtiendra un AMF et une colonne oblique plus importante. Inversement, les chemins optiques qui minimisent la distance parcourue par les photons dans les zones riches en NO_2 diminuent la sensibilité de l'instrument à ces zones et donnent un AMF et des colonnes obliques plus faibles.

L'AMF est donc un paramètre critique qu'il faut évaluer avec précision car une erreur se répercute directement sur la colonne. Par exemple, si on sous-estime l'AMF de 10%, on sur-estimera la colonne de 10%. Pour calculer l'AMF, on utilise un modèle de transfert radiatif dans lequel on entre une hypothèse sur les profils de densité de l'air et de concentration en NO_2 . Il faut également prendre en compte la diffusion et l'absorption par les aérosols et les nuages, ce qui suppose de nouvelles hypothèses.

Les méthodes employées pour déterminer la colonne oblique stratosphérique et l'AMF diffèrent dans le cas du SAOZ ou des instruments satellites et sont détaillées dans les deux sous-parties suivantes.

3.2.3 Le SAOZ

Le spectromètre SAOZ (Système d'Analyse par Observation au Zénith) a été conçu au LATMOS par Pommereau et Goutail (1988) pour suivre l'ozone stratosphérique au-dessus des pôles. L'instrument fonctionne de façon autonome et mesure un spectre toutes les 15 minutes, de l'aube au crépuscule.

Correction stratosphérique

C'est la mesure à l'aube qui permet d'évaluer la colonne stratosphérique. En effet, quand le soleil est bas, le chemin optique moyen dans la stratosphère augmente fortement alors qu'il varie peu dans la troposphère (fig. 2.6a). La contribution du NO₂ troposphérique à la colonne oblique totale est alors très faible et on peut considérer que $\omega \simeq \omega_{\text{st}}$. Ce type de mesures est utilisé dans les stations du réseau NDSC/NDACC⁷ pour suivre l'évolution de la composition chimique stratosphérique. Ces stations sont implantées dans des lieux isolés, où la pollution est négligeable, afin de s'assurer que le NO₂ présent dans la couche limite ne perturbe pas la mesure stratosphérique. Ce n'est bien sûr pas le cas à Paris, c'est pourquoi on se limite aux SZA compris entre 90 et 91°, contre 86 à 91° dans les stations NDACC. De plus, on utilise la médiane sur les trois derniers jours plutôt que la colonne stratosphérique du jour même.

Pour estimer la colonne stratosphérique oblique pendant la journée (SZA < 90°), on multiplie la colonne mesurée à l'aube ω_{aube} par un coefficient correctif $R(j, t)$ qui dépend du jour de l'année j et de l'heure de la journée t . R inclut la variation de l'AMF stratosphérique ainsi que l'évolution photochimique de la concentration en NO₂ dans la stratosphère au cours de la journée (cf. annexe E). Pour le calculer, nous avons utilisé des profils de concentrations issus d'une simulation du modèle de chimie stratosphérique SLIMCAT et un modèle de transfert radiatif.

R n'est pas recalculé tous les jours; il est issu d'une simulation d'un an, initialisée grâce à un profil de concentration stratosphérique mesuré par le SAOZ selon la méthode décrite par Hendrick et al. (2004). Ce profil n'a pas été mesuré depuis Paris mais depuis Gap, en 2004. En effet, l'inversion en profil nécessite tous les SZA de l'intervalle 75-94°, angles auxquels la pollution dans la couche limite ne peut plus être négligée. Pour chaque heure de la journée, les résultats ont été regroupés dans une moyenne mensuelle $R(m, t)$. On calcule alors la colonne oblique stratosphérique dans la journée $\omega_{\text{st}}(t) = \omega_{\text{aube}} \times R(m, t)$ puis la colonne oblique troposphérique $\omega_{\text{tr}}(t) = \omega(t) - \omega_{\text{st}}(t)$. Reste à calculer l'AMF troposphérique A_{tr} qui permettra d'obtenir enfin la colonne troposphérique verticale $\Omega_{\text{tr}}(t) = \omega_{\text{tr}}(t)/A_{\text{tr}}(t)$.

Air Mass Factor

Lors de la campagne CINDI⁸, qui a eu lieu en juin et juillet 2009 à Cabauw (Pays-Bas), des profils troposphériques de NO₂ et d'aérosols ont été mesurés par le MAX-DOAS (voir partie 3.3) du laboratoire IASB/BIRA⁹ de Bruxelles. Ces profils ont permis de calculer une série d'AMF pour les différents instruments

7. NDSC = Network for Detection of Stratospheric Change

NDACC = Network for Detection of Atmospheric Composition Change

8. CINDI = Cabauw Intercomparison Campaign of Nitrogen Dioxide measuring Instruments

9. Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique, au sein du Belgian Institute for Space Astronomy

participant à la campagne, dont le SAOZ. Les colonnes troposphériques obtenues en utilisant ces AMF sont en bon accord avec les mesures colocalisées de deux instruments à visée directe et un MAX-DOAS (Peters et *al.*, 2012) i.e. la variabilité des colonnes est bien reproduite par les trois instruments et les différences entre eux ne dépassent pas 30%. Cela peut sembler être une grosse différence, mais vu le nombre d'hypothèses intervenant dans l'inversion, il s'agit d'un bon résultat. Les AMF calculés pour le SAOZ peuvent être considérés comme réalistes dans les conditions de Cabauw.

À Paris, les niveaux de pollution sont plus élevés qu'à Cabauw, qui est un site péri-urbain. Toutefois, on ne dispose pas des mesures (profil de NO_2) qui nous permettraient de calculer un AMF spécifique à Paris. Utiliser un profil climatologique ou un profil issu de modèle ne représente pas non plus une solution vraiment satisfaisante. En effet, il existe en général un seul profil climatologique pour les zones urbaines, alors que la composition de la pollution est très différente en Europe, en Amérique du Nord ou en Chine. Et dans le cas des modèles, leur résolution ne permet pas de rendre compte des « points chauds » de pollution situés au cœur des villes. Au final, il est aussi réaliste de travailler avec des profils de NO_2 et d'aérosols réels mesurés depuis un site péri-urbain qu'avec des profils climatologiques ou des profils produits par un modèle de chimie-transport.

Normalement, il faudrait faire varier l'AMF avec la saison et la charge en aérosols (et la hauteur de couche limite qui influe sur les profils). Toutefois, on ne dispose que des AMF calculés pendant la campagne CINDI, qui eu lieu en juin et juillet, aussi on se contentera d'utiliser l'AMF moyen pendant la campagne¹⁰. Pour estimer l'erreur, on peut se baser sur l'article de Chen et *al.* (2009) sur des mesures DOAS-zénith depuis le centre-ville de Shanghai. Chen et *al.* ont réalisé une étude de sensibilité de l'AMF à différents paramètres au moyen d'un modèle de transfert radiatif. Ils ont montré que l'AMF dépendait peu de la saison, de la hauteur de couche limite (pourvu qu'on assume une répartition homogène de NO_2 et des aérosols à l'intérieur), ou même de l'épaisseur optique des aérosols. En revanche, les propriétés optiques des aérosols comme l'albédo de diffusion simple ou le paramètre d'asymétrie ont une grande influence, ainsi que la répartition relative des aérosols et du NO_2 dans la couche limite¹¹. Il n'est donc pas déraisonnable d'avoir un seul AMF pour toute l'année, sachant que ce sont les variations des propriétés optiques des aérosols d'un jour à l'autre qui vont causer le plus d'erreur. Vu la lourdeur des calculs d'AMF, il ne serait pas possible de calculer un AMF ad hoc pour chaque jour même si on disposait des mesures nécessaires.

Correction de la diffusion multiple et filtrage des nuages

Dans un nuage, les photons sont diffusés un grand nombre de fois, ce qui augmente fortement la sensibilité de l'instrument au NO_2 situé dans la couche nuageuse. Si le nuage se situe dans la troposphère libre, où la quantité de NO_2 est faible, la mesure de la colonne n'en sera que peu perturbée. En revanche, s'il s'agit

10. En fait, on calcule un AMF moyen pour chaque angle zénithal, ce qui donne une AMF qui ne dépend plus que du SZA. On distingue également matin et après-midi pour lesquels, à angle zénithal égal, le profil de NO_2 et d'aérosols est très différent du fait de la croissance de la couche limite.

11. Si le NO_2 est moins bien mélangé que les aérosols (donc qu'il y a des aérosols au-dessus du NO_2), l'AMF décroît fortement et *vice-versa*.

d'un nuage bas, en contact avec le NO₂ de la couche limite ou de la couche résiduelle, la colonne observée sera artificiellement très élevée. Pour corriger cet effet, il faudrait tenir compte des propriétés optiques du nuage dans le calcul de l'AMF, mais cela est excessivement compliqué.

Un autre solution serait d'utiliser la mesure de la colonne oblique de O₄, le dimère de l'oxygène O₄ ≡ O₂-O₂. En l'absence de nuages, ω_{O₄} dépend uniquement de la géométrie du chemin optique, c'est-à-dire du SZA. Lorsqu'un nuage est présent, le chemin optique s'allonge du fait de la diffusion multiple, et ω_{O₄} augmente à proportion. Pour corriger les colonnes de NO₂, il faudrait donc les diviser par le ratio entre la colonne de O₄ mesurée par le SAOZ et une colonne calculée par un modèle de transfert radiatif. Cette correction fonctionne bien pour des concentrations faibles en aérosols, mais dans les zones fortement polluées comme Paris, il faudrait tenir compte des aérosols dans le modèle de transfert radiatif.

Faute de pouvoir corriger la diffusion multiple par les nuages ou les aérosols, on filtre les données en utilisant la couleur du ciel. Concrètement, on extrait du spectre mesuré par le SAOZ les flux lumineux à 550 et 600 nm – zone où il y a peu d'absorption par les espèces atmosphériques – et on calcule la différence relative entre les deux $\Phi = (F_{550} - F_{600})/F_{550}$. Lorsque le ciel est bleu, le flux est plus important à 550 qu'à 600 nm et $\Phi \simeq 0,5$. Quand le ciel est blanc (à cause d'un nuage ou des aérosols) la différence entre les flux se réduit et $\Phi \simeq 0,35$. On va donc filtrer les spectres tels que $\Phi < \Phi_s$ avec une valeur seuil choisie empiriquement autour de 0,45 (voir annexe F).

Incertitudes

L'incertitude sur la colonne oblique totale dépend :

- de la qualité de l'ajustement de $D'(\lambda)$.
- de l'erreur commise en supposant nulle la colonne oblique de référence.
- de l'erreur commise en calculant l'AMF, du fait des hypothèses sur les profils de NO₂ et d'aérosols.

La qualité de l'ajustement est évaluée grâce au résidu c'est-à-dire à l'intégrale sur toute la fenêtre spectrale de la différence $D'(\lambda) - D'_{\text{fit}}(\lambda)$ tandis que l'erreur due à la colonne oblique de référence est négligée. Florence Goutail (communication personnelle) estime que cela cause une erreur sur la colonne troposphérique oblique inférieure à $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ dans la journée et $2.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ aux SZA très élevés.

L'erreur due à la correction stratosphérique est très difficile à évaluer. Il est probable que la colonne stratosphérique mesurée à l'aube est quand même un peu surestimée à cause de la pollution, et donc les colonnes troposphériques sont potentiellement sous-estimées mais cet effet n'a pas été quantifié.

Concernant l'erreur causée par l'AMF, Chen et *al.* (2009) estiment qu'aux SZA inférieurs à 70 ° l'erreur est inférieure à 25% pour les fortes valeurs de colonnes troposphériques ($> 50.10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Par contre, l'erreur sur les faibles valeurs de colonnes ($< 10.10^{15} \text{ cm}^{-2}$) atteint 40 à 50%.

3.2.4 Les instruments spatiaux

Les premières observations du NO₂ troposphérique par satellite ont été possibles grâce à l'instrument GOME¹², lancé en 1995 sur la plateforme ERS-2 (Bur-

12. GOME = Global Ozone Monitoring Experiment

rows et *al.*, 1999). Par la suite, GOME a été suivi de SCIAMACHY¹³ lancé en 2002 sur Envisat (Bovensmann et *al.*, 1999), puis d'OMI¹⁴ lancé en 2004 sur Aura (Levelt et *al.*, 2006) et enfin de GOME-2 lancé en 2006 sur MEtOp-A (Callies et *al.*, 2000). GOME-2 est le premier d'une série de trois satellites qui seront lancés successivement afin d'assurer un suivi continu sur 25 ans.

Cette thèse s'appuie sur les mesures des instruments SCIAMACHY et GOME-2, dont les principales caractéristiques sont résumées dans la table 2.3. Les deux satellites survolent la région parisienne le matin, un peu après la fin du pic de pollution matinal (cf. chapitre 1). Les pixels au sol de GOME-2 sont plus grands mais il offre une bien meilleure couverture temporelle que SCIAMACHY, qui alterne entre deux modes de visée (nadir et limbes) et balaye une surface au sol beaucoup moins large. L'instrument OMI a des pixels beaucoup plus petits ($13 \times 24 \text{ km}^2$) mais il passe vers 13h50 au-dessus de Paris, heure où la concentration en NO_2 marque un minimum entre les deux pics d'émissions journaliers. De plus, nous avons vu dans la partie 3.1.2 que les interférences sur les mesures *in-situ* sont beaucoup plus importantes dans l'après-midi que le matin. Ainsi, pour réaliser une comparaison entre satellite et *in-situ* sans disposer d'un facteur correctif pour les interférences, mieux vaut travailler le matin.

Plusieurs groupes de recherche traitent indépendamment les données des instruments satellites. Dans cette thèse, nous utiliserons l'inversion produite par l'équipe d'Andreas Richter à l'Université de Brême (IUP Bremen). Il existe aussi une inversion conjointe par le KNMI¹⁵ et le BIRA, et une inversion par l'équipe de Randall V. Martin à l'université de Dalhousie (Canada).

Correction stratosphérique

Le processus de traitement des données de l'IUP Bremen est similaire pour SCIAMACHY et GOME-2, c'est une version améliorée de celui mis au point pour GOME et décrit dans Richter et Burrows (2002). Par rapport au SAOZ, la princi-

13. SCIAMACHY = SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric Cartography

14. OMI = Ozone Monitoring Instrument

15. KNMI = Royal Netherlands Meteorological Institute

Instrument	SCIAMACHY	GOME-2
Plateforme	Envisat	MetOp-A
Date de lancement	mars 2002	octobre 2006
Heure de passage (Paris)	~10h25	~9h55
Taille du pixel	$30 \times 60 \text{ km}^2$	$40 \times 80 \text{ km}^2$
Largeur de balayage (swath)	960 km	1920 km
Nb moyen de passages / jour	~ 0,6	~ 1,9

TABLE 2.3 - Principales caractéristiques des instruments SCIAMACHY et GOME-2. Les satellites Envisat et MetOp-A suivent tous les deux une orbite polaire héliosynchrone qui croise l'équateur (nœud descendant) respectivement à 10h30 et 10h locales. Le nombre moyen de passages par jour est donné pour la latitude de Paris ($\sim 49^\circ \text{ N}$) et en tenant compte de l'alternance de SCIAMACHY entre les modes nadir et limbes (source : IXION en ligne).

pale différence porte sur la correction de la contribution stratosphérique. Comme le satellite passe dans la matinée, il est impossible de faire une mesure de la colonne stratosphérique à l'aube et on utilise la méthode dite du secteur de référence. Celle-ci consiste à supposer que la colonne stratosphérique de NO₂ est constante à une latitude donnée. On choisit alors une bande de longitude supposée non polluée au-dessus de l'océan Pacifique (entre 180° et 190°) sur laquelle on suppose que la colonne troposphérique est négligeable. Comme tous les points situés à une latitude donnée sont survolés à la même heure locale par le satellite, l'AMF stratosphérique ne dépend pas de la longitude. On peut donc soustraire directement la colonne stratosphérique de référence aux colonnes totales mesurées ailleurs sur la planète, et on obtient les colonnes troposphériques obliques.

L'hypothèse d'homogénéité longitudinale du NO₂ dans la stratosphère est justifiée aux basses et moyennes latitudes par le fait que la concentration en NO₂ y est principalement déterminée par la photolyse des espèces réservoir de NO_x, c'est-à-dire par la durée du jour. Aux hautes latitudes, des problèmes peuvent apparaître au voisinage du vortex polaire : lorsque celui-ci fluctue, une langue d'air stratosphérique polaire – plus pauvre en NO₂ – peut créer des hétérogénéités longitudinales. Ce problème se pose aux saisons où le vortex polaire existe, c'est-à-dire en hiver et au printemps. Dans l'inversion de l'IUP Bremen, les prévisions du modèle de chimie stratosphérique SLIMCAT sont utilisées pour corriger les colonnes mesurées dans le secteur de référence.

AMF troposphérique

Les AMF troposphériques de l'IUP Bremen ont été calculés avec le modèle de transfert radiatif SCIATRAN. Les profils d'aérosols utilisés sont issus de la base de données de LOWTRAN tandis que les profils de NO₂ viennent d'une simulation du modèle de chimie-transport MOZART-2 pour l'année 1997 (résolution 2° × 2,5°). La réflectivité du sol (albédo) a été déterminée pour chaque satellite, directement à partir des mesures de radiance de l'instrument dans la bande spectrale de NO₂. Les AMF ont été calculés pour chaque jour de l'année puis agrégés en moyennes mensuelles.

Filtrage des nuages

Les nuages impactent beaucoup plus fortement les mesures par satellite que les mesures depuis le sol. En effet, le sommet des nuages constitue une surface très réfléchissante et la majorité des photons est alors renvoyée vers l'espace sans avoir traversé la couche limite. Le NO₂ présent sous les nuages est donc invisible depuis l'espace : on parle d'un effet bouclier des nuages. La seule solution est de filtrer les données pour éliminer les pixels nuageux.

La fraction nuageuse et l'altitude du sommet des nuages sont déterminées par l'algorithme FRESCO¹⁶ (Koelemeijer et al., 2001) en utilisant une autre portion du spectre mesuré par l'instrument satellite (758-766 nm) contenant une bande d'absorption du dioxygène. L'effet des nuages sur l'absorption par O₂ est le même que pour NO₂ – les nuages masquent le dioxygène situé sous eux – mais le profil de concentration de O₂ est bien connu car il ne dépend que du profil de densité. L'algorithme va donc simuler plusieurs spectres en faisant varier les deux paramètres

16. FRESCO = Fast Retrieval Scheme for Clouds from the Oxygen A-band

– fraction nuageuse f et altitude du sommet des nuages – qui influent sur l’absorption par O_2 . Un ajustement par moindres carrés permet alors de déterminer leur valeur optimale.

Même si le pixel n’est que partiellement nuageux, la colonne de NO_2 sera sous-estimée car une partie du NO_2 est invisible. Le critère sur la fraction nuageuse doit donc être très strict, c’est pourquoi on écarte tous les pixels où $f > 0,2$.

Incertitudes

Comme pour le SAOZ, l’incertitude sur la colonne oblique est relativement faible (inférieure à 5%) et les principales sources d’erreur sont les hypothèses utilisées pour corriger la contribution stratosphérique et pour calculer l’AMF. L’erreur due à la correction stratosphérique est très difficile à quantifier. Pour GOME, Richter et Burrows (2002) estiment qu’elle est inférieure à $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ quand les colonnes obliques totales sont typiquement de l’ordre de 10 à $20.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ au-dessus de Brême.

Concernant l’AMF troposphérique, le paramètre le plus critique est l’albédo de la surface. D’après l’étude de sensibilité réalisée par Leitão et *al.* (2010), une variation de cet albédo de 0,01 à 0,10 provoque en moyenne une variation de 90% de l’AMF. Les problèmes liés à l’albédo de surface se posent surtout en hiver, lorsqu’il y a de la neige. Comme une surface plus brillante renvoie plus de lumière, la sensibilité de l’instrument au NO_2 est accrue. L’AMF est réel est donc sous-estimé et les colonnes, fortement surestimées.

La disposition relative du NO_2 et des aérosols est aussi très importante. La présence d’une couche d’aérosols dans la troposphère libre aura un effet de serre similaire à celui d’un nuage, en raison de la diffusion multiple et de l’absorption de la lumière par les aérosols. Toutefois, Leitão et *al.* (2010) trouvent que cet effet n’est notable que pour des charges en aérosols très élevées et/ou des aérosols très absorbants (suies). Au dessus de Paris, le cas est peu probable, excepté en présence d’une couche d’aérosols désertiques exportée depuis le Sahara.

Les aérosols mélangés au NO_2 dans la couche limite ont plutôt tendance à augmenter la sensibilité de l’instrument car la diffusion multiple accroît la longueur du chemin optique dans la zone riche en NO_2 . On peut donc s’attendre à une sous-estimation de l’AMF en milieu urbain si les aérosols sont négligés. D’après Leitão et *al.* (2010) cet effet est limité à 7% pour une AOD de 0,9 quand l’épaisseur optique moyenne des aérosols à Paris est de 0,22 à 440 nm (photomètre AERONET). On peut toutefois observer des AOD plus élevées en hiver, lorsque l’humidité relative est importante et que les aérosols sont rendus plus absorbants par adsorption d’eau.

Au final, l’incertitude sur la colonne troposphérique verticale est au minimum de 30% à 50% mais l’erreur peut s’avérer beaucoup plus élevée en hiver (sol enneigé, humidité) ou au printemps (fluctuations du vortex polaire) ou lors d’un pic de pollution d’envergure.

3.3 Autres méthodes de mesures

Il existe d’autres systèmes d’observation du dioxyde d’azote basés sur la méthode DOAS, mais avec des géométries de visée différentes. Les instruments du type Multi-Axis DOAS (MAX-DOAS) mesurent, comme le SAOZ, la lumière solaire diffuse, mais à plusieurs angles d’élévation compris entre 2° ou 5° (quasi horizontal)

et 90 ° (zénith). Les angles d'élévation faibles permettent d'avoir un chemin plus long dans les basses couches de l'atmosphère et donc une mesure plus sensible au NO₂ présent dans la couche limite (mais qui peut aussi être perturbée par l'hétérogénéité horizontale des concentrations). D'un autre côté, le traitement simultané de plusieurs spectres mesurés à des angles d'élévation différents permet de dériver un profil de concentration du NO₂ dans la troposphère (Hönninger et *al.*, 2004).

Il existe aussi des systèmes de DOAS actifs, utilisant une lampe UV comme source lumineuse. Celle-ci est en général placée à côté du spectromètre et la lumière fait un aller-retour jusqu'à un miroir placé à quelques centaines de mètres. La colonne oblique divisée par la longueur du trajet optique donne alors une mesure de la concentration moyenne entre l'instrument et le miroir. En plaçant des miroirs à différentes altitudes sur un immeuble de grande hauteur, on peut même dériver un profil de concentration dans les premières centaines de mètres (Stutz et *al.*, 2004).

Concernant les mesures *in-situ*, il existe également des analyseurs basés sur la chimiluminescence de la réaction entre NO₂ et le luminol. Un instrument adapté aux radio-sondes a notamment été développé par Sluis et *al.* (2010). Une autre famille d'instruments regroupe les systèmes de mesure purement optiques à diode laser de type TILDAS / TDLAS¹⁷ (Li et *al.*, 2004) qui présentent l'avantage d'être spécifiques au NO₂. Ces instruments utilisent une diode laser infrarouge accordable dont on fait varier la longueur d'onde pour scanner une des raies d'absorption de NO₂. La portion de spectre obtenue permet de déterminer la concentration dans la chambre de mesure.

Enfin, il existe également un lidar DIAL (Differential Absorption Lidar) pour le NO₂ (Volten et *al.*, 2009) mais sa sensibilité est trop faible pour fonctionner en visée au zénith comme un lidar ozone. Réaliser un profil requiert donc de combiner plusieurs angles de tir, ce qui prend 50 minutes, temps pendant lequel les concentrations peuvent beaucoup varier si on est proche des sources ou lorsque la couche limite se développe rapidement.

4 État de l'art des recherches sur le NO₂

Maintenant que nous avons présenté les différentes méthodes de mesure du dioxyde d'azote avec leur incertitudes, nous allons voir quelles sont les stratégies de mesure et de comparaison utilisées dans la littérature et en quoi la variabilité du NO₂ peut les perturber.

Dans la section 4.1, on s'intéresse au problème du mélange vertical dans la couche limite : le profil de NO₂ y est-il homogène ? comment la forme de ce profil influence-t-elle l'inversion des mesures DOAS ? Ensuite, dans la section 4.2 on s'intéresse au problème du temps de vie des NO_x et au temps de mélange dans la couche limite : les processus de destruction chimique sont-ils suffisamment rapides face aux processus de mélange turbulent pour expliquer l'existence d'un gradient vertical dans la couche limite ?

Dans la section 4.3, on aborde la méthodologie des comparaisons entre observations par satellite et observations depuis le sol : comment concilier des échelles

17. TILDAS = Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy
TDLAS = Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

spatiales très différentes? comment surmonter la grande incertitude des mesures DOAS? Enfin, on abordera plus brièvement dans la section 4.4 une application des mesures de NO_x : comment améliorer les inventaires d'émissions en utilisant les observations, notamment spatiales? Toutes ces considérations sont synthétisées dans la partie 4.5.

4.1 Mélange des NO_x à l'intérieur de la couche limite

Dans un premier temps, on recherche la présence ou l'absence de gradients verticaux dans les profils de concentration en NO_2 ou NO_y mesurés dans la couche limite lors de campagnes. On s'intéresse aussi aux profils de CO car le monoxyde de carbone son temps de vie est long et il constitue un très bon traceur passif à l'échelle de la couche limite. Dans un second temps, on s'intéresse au traitement du mélange vertical dans les modèles utilisés pour l'inversion des données DOAS.

4.1.1 Mesures de profils de concentration

La méthode de mesure qui se rapproche le plus d'une photo instantanée du profil de concentration est la mesure *in-situ* sous ballon captif ou à bord d'un avion volant en hélice (ou bien lors du décollage ou de l'atterrissage). Le ballon permet de couvrir les altitudes comprises entre le sol et 800 à 1200 m maximum. L'avion permet de monter jusque dans la troposphère libre mais il ne peut descendre en dessous de plusieurs centaines de mètres. De plus, il faut supposer que les concentrations sont homogènes horizontalement dans la zone couverte par l'hélice ou survolée au décollage ou à l'atterrissage. Dans les deux cas, obtenir les autorisations pour opérer en centre-ville est délicat, c'est pourquoi la plupart des mesures existant dans la littérature ont été réalisées depuis des zones péri-urbaines, voire rurales. En centre-ville, il est possible d'installer des analyseurs *in-situ* sur des bâtiments de grande hauteur mais dans ce cas, la résolution verticale du profil est beaucoup plus réduite. La table 2.4 donne une liste des articles présentant des profils de concentration de NO_x ou de NO_y mesurés sous ballon captif, par avion ou depuis une tour.

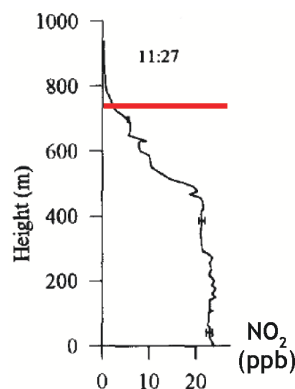


FIGURE 2.7 - Profil de concentration en NO_2 mesuré sous un ballon captif dans la banlieue de Los Angeles à 11h37 locales le 1^{er} août 1993. La ligne rouge matérialise l'altitude de l'inversion de température (peu marquée) située au sommet de la couche limite. D'après Pisano et *al.* (1997)

Référence	Lieu	Type de site	Méthode	Observations
Pisano et <i>al.</i> (1997)	Los Angeles, USA	péri-urbain	ballon captif	$\nabla_z[\text{NO}_2]$ dans la ZE
Pérez-Vidal et Raga (1998)	Mexico City, Mexique	urbain	avion	$\nabla_z[\text{NO}_2]$ dans la CS
Chen et <i>al.</i> (2002)	Tsaoton, Taiwan	péri-urbain	ballon captif	pas d'info sur la CL
Heland et <i>al.</i> (2002)	vallée de la Donnanu Autriche	rural	avion	$\nabla_z[\text{NO}_2]$ dans la ZE mesures pour $z > 900\text{ m}$
Baumbach et Vogt (2003)	Stuttgart, Allemagne	péri-urbain	ballon captif	$\nabla_z[\text{NO}_2]$ dans la ZE
Doran et <i>al.</i> (2003)	Phoenix, USA	urbain	tour	$\nabla_z[\text{CO}]$ dans la CS
Glaser et <i>al.</i> (2003)	Berlin, Allemagne	rural	ballon captif	homogène pour NO ₂
Vautard et <i>al.</i> (2003)	Paris, France	rural	avion	$\nabla_z[\text{NO}_y]$ dans la ZE
Berkowitz et <i>al.</i> (2006)	Phoenix, USA	urbain	tour + avion	$\nabla_z[\text{CO}]$ dans la CS et $\nabla_z[\text{CO}]$ et $[\text{NO}_y]$ dans la CM
Bucsela et <i>al.</i> (2008)	Ohio, Virginie, USA	rural	avion	pas d'info sur la CL
Velasco et <i>al.</i> (2008)	Mexico City, Mexique	urbain	ballon captif	$\nabla_z[\text{COV}]$ dans la CS
Gorchakov et <i>al.</i> (2009)	Moscou, Russie	urbain	tour	$\nabla_z[\text{CO}]$ et NO ₂ dans les CS et CM pas d'info sur la CL
Volten et <i>al.</i> (2009)	Cabauw, Pays-bas	rural	lidar DIAL	$\nabla_z[\text{NO}_2]$ dans la ZE
Sluis et <i>al.</i> (2010)	Cabauw, Pays-bas	rural	radio-sonde	homogène pour NO ₂
Villena et <i>al.</i> (2011)	Santiago, Chili	urbain	tour	$\nabla_z[\text{NO}_2]$ dans la CS

TABLE 2.4 - Profils de NO_x, de NO_y ou de CO mesurés en condition réelles disponibles dans la littérature. Rappel : ZE = zone d'entraînement, CL = couche limite, CS = couche de surface, CM = couche mélangée (partie de la couche limite située hors de la couche de surface).

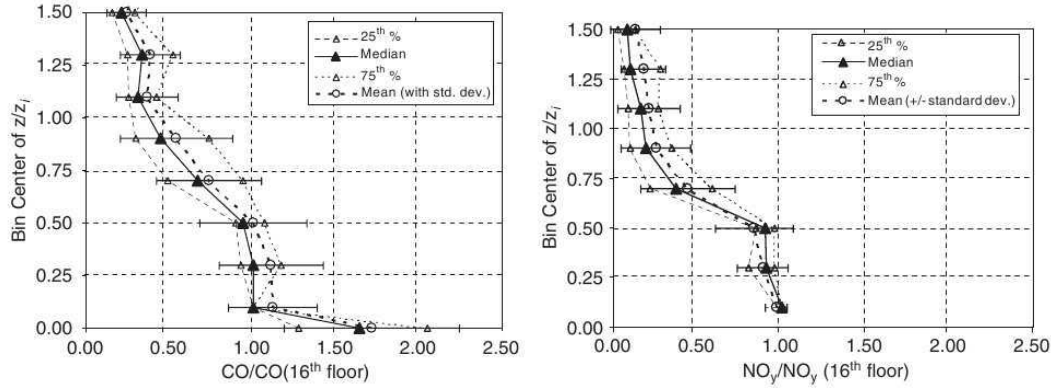


FIGURE 2.8 - Profils médians de concentrations normalisées dans la couche limite pour (a) CO et (b) les NO_y . L'altitude est normalisée par la hauteur de couche limite (notée z_i) et les concentrations sont normalisées par la mesure concomitante à 140 m d'altitude. Source : Berkowitz et *al.* (2006)

Plusieurs auteurs ((Pisano et *al.*, 1997, Heland et *al.*, 2002, Baumbach et Vogt, 2003, Vautard et *al.*, 2003, Volten et *al.*, 2009) ont observé une décroissance des concentrations en NO_2 ou NO_y un peu avant le sommet de la couche limite (Fig. 2.7). Ce phénomène se produit pour des couches limites en croissance ou déjà bien développées dans lesquelles la turbulence est très active. Le gradient de concentration se forme dans la zone d'entraînement, lorsque l'air pollué venant du sol est dilué par de l'air propre venant de la troposphère libre.

Le gradient de concentration entre couche de surface et couche mélangée est observé uniquement depuis les sites urbains, car il ne peut se former que lorsque les émissions sont suffisamment élevées pour prendre le pas sur les processus de transfert turbulents. Par exemple, au-dessus de Mexico, Pérez-Vidal et Raga (1998) ont observé depuis un avion une diminution d'environ 45 à 50% de la concentration de NO_x entre le sol et 100 m d'altitude (dans une couche limite de 150 m). Toujours à Mexico, les mesures de Velasco et *al.* (2008) concernant les COV montrent l'existence d'une couche de surface d'environ 40 m d'épaisseur pendant le pic d'émission matinal. À Moscou, Gorchakov et *al.* (2009) observent une forte diminution de la concentration de CO et de NO_y entre les altitudes 0 et 130 m, diminution qui peut atteindre environ 45% de la valeur au sol. À Santiago, Villena et *al.* (2011) observent également un net gradient de NO_2 et de NO entre 0 et 50 m d'altitude, avec une diminution de l'ordre de 30% des concentrations. Dans les deux villes, le gradient est faible pendant la nuit, quand la couche limite est fine, et augmente dans l'après-midi quand elle se développe.

Berkowitz et *al.* (2006) ont reconstruit un profil médian de concentration dans la couche limite urbaine turbulente en agrégeant l'ensemble des mesures d'une campagne (vols avion et mesures sur une tour). Pour cela, toutes les altitudes sont normalisées par la hauteur de couche limite et toutes les concentrations sont normalisées par celles au sommet de la tour (140 m au-dessus du sol). Le résultat (fig. 2.8) montre une forte diminution des concentrations de CO et NO_y au-delà de $0,5h_{CL}$ puisqu'il ne reste que 33% du CO et 10% des NO_y au sommet de la couche limite. Cela montre surtout que la zone d'entraînement peut occuper jusqu'à la moitié de la couche limite.

Gorchakov et *al.* (2009) observent une diminution des concentrations de NO_2

et de CO entre 130 et 250 m d'altitude. Puis entre 250 et 350 m, CO continue à diminuer alors que NO₂ ré-augmente légèrement. Toutefois, il est difficile d'interpréter ces mesures car on ne sait pas si les stations à 250 et 350 m d'altitude se trouvent hors de la couche limite, ce qui est probablement le cas pendant la nuit et même une partie du matin (mesures à Moscou en décembre et janvier).

Il y a donc très peu de mesures de NO₂ en altitude et encore moins de mesures de profil en milieu urbain, ce qui fait que la répartition du NO₂ dans la couche limite urbaine est mal connue. En particulier, on aurait besoin de mesures de profils à différents moments de la journée pour évaluer l'influence du cycle diurne de la couche limite sur le profil.

4.1.2 Modèles de diffusion turbulente

Le problème de la dispersion des polluants dans la couche limite a également été abordé à l'aide de modèles de diffusion turbulente. Par exemple, de Arellano et Duynkerke (1992) ont réalisé un modèle à une dimension de la diffusion turbulente dans la couche de surface, couplé avec la chimie du système NO-O₃-NO₂ (réactions R 1 à R 3). Leur modèle présente un gradient vertical de concentration en NO₂ positif dans toute la couche de surface ($\partial C/\partial z > 0$) dû à la conversion progressive du NO émis au niveau du sol en NO₂ (réaction R 3) et au dépôt de NO₂ sur le sol. Toutefois, dans le modèle étendu à l'ensemble de la couche limite convective élaboré par Kristensen et *al.* (2010a,b), le gradient de NO₂ est positif seulement au voisinage immédiat du sol (quelques mètres dans une couche limite de 1 km). Ensuite, on a une décroissance des concentrations avec l'altitude ($\partial C/\partial z < 0$) dans le reste de la couche de surface et dans la couche mélangée, avec un gradient d'autant plus marqué que les émissions au niveau du sol sont importantes.

On trouve également des études utilisant des modèles tri-dimensionnels mis au point pour prendre en compte l'effet des panaches thermiques (Large Eddy Simulation ou LES model). Par exemple, Krol et *al.* (2000) ont couplé un tel modèle avec un système chimique incluant NO, O₃, NO₂, un COV (RH) et les radicaux OH et HO₂. Leur modèle donne également un gradient de concentration négatif en NO₂ dans la couche de surface.

Enfin, un modèle de diffusion turbulente à trois dimensions peut être utilisé pour évaluer l'effet que le transport horizontal, c'est-à-dire l'export des polluants hors de la zone émettrice, a sur le profil de concentration. Par exemple, Vinuesa et Galmarini (2009) ont montré que la concentration d'une espèce, même non réactive, décroît rapidement avec l'altitude du fait de l'export. Le gradient de concentration négatif qu'ils obtiennent est très marqué dans toute la couche de surface et persiste dans la couche mélangée. D'après ces travaux, il n'est pas certain qu'on puisse réduire le problème du profil de NO₂ dans la couche limite à une compétition entre mélange turbulent selon la verticale et destruction chimique.

4.1.3 Effet du mélange vertical sur les inversions DOAS

Dans l'inversion des données DOAS (sol ou satellite), les profils de NO₂ servant à calculer l'AMF sont le plus souvent fournis par des modèles globaux de chimie-transport (Chemistry Transport Model ou CTM). L'IUP Bremen utilise le modèle MOZART, le BIRA/KNMI TM4, et l'Université de Dalhousie GEOS-Chem.

Lamsal et *al.* (2010) testent le remplacement de TM4 par GEOS-Chem dans l'inversion d'OMI et concluent que cela améliore le rendu de la variabilité saisonnière en comparaison aux mesures *in-situ*. Or le mélange vertical du NO₂ dans la couche limite est supposé parfait dans GEOS-Chem alors que TM4 produit des gradients de NO₂ assez prononcés. Hains et *al.* (2010) comparent les profils TM4 avec les profils moyens mesurés pendant plusieurs campagnes à divers endroits du globe par avion ou lidar DIAL. Ils concluent eux aussi que TM4 surestime le gradient vertical de NO₂ dans la couche limite. L'usage des profils mesurés pendant les campagnes conduit systématiquement à des AMF plus élevés et donc réduit les colonnes verticales observées par OMI.

Inversement, Lin et McElroy (2010) étudient les effets d'une amélioration de la paramétrisation du mélange vertical dans GEOS-Chem. Cette modification consiste à tenir compte du flux de chaleur net à la surface plutôt que de supposer un mélange parfait dans la couche limite. Ce genre de paramétrisation est en général utilisé dans les modèles météo mais pas dans les CTM et il produit des profils beaucoup moins homogènes. D'après Lin et McElroy (2010), ce nouveau schéma de mélange améliore la saisonnalité des émissions obtenues par modélisation inverse (voir partie 4.4) au-dessus de la Chine avec les mesures de OMI et GOME-2.

4.2 Temps de vie des NO_x vs temps de mélange vertical dans la couche limite

Le temps de vie des oxydes d'azote dans la couche limite, tel que défini dans le chapitre précédent (équation 1.3), est un paramètre important. Il permet de juger quel processus sera le plus rapide dans la compétition entre les transformations chimiques, les processus de mélange vertical par turbulence et les processus de transport horizontal par le vent.

4.2.1 Temps de vie des NO_x dans la couche limite

Il existe peu de mesures directes du temps de vie photochimique des NO_x dans la couche limite polluée, pas plus que du temps caractéristique associé à la déposition des NO_z (principalement de HNO₃). Les différents résultats disponibles dans la littérature sont résumés dans la table 2.5.

La méthode de mesure employée par Spicer (1982), Nunnermacker et *al.* (2000) et Neuman et *al.* (2004) est la même. Elle consiste à voler à basse altitude dans le

Référence	Lieu	Saison	τ_{NO_x} (h)	τ_{NO_z} (h)
Spicer (1982)	Boston, USA	été	4,2 à 7,1	
Nunnermacker et <i>al.</i> (2000)	Nashville, USA	été	2,0 à 4,2	2,5 à 5
Neuman et <i>al.</i> (2004)	Texas, USA	fin été	1,3 à 3,1	1,5 à 12,5
Kondo et <i>al.</i> (2008)	Tokyo, Japon	été	6,3 à 35	
		hiver	25 à 180	

TABLE 2.5 - Mesures en conditions réelles du temps de vie photochimique des NO_x et du temps caractéristique de déposition des NO_z d'après la littérature.

panache de pollution et à mesurer à différentes distances de la source la concentration des NO_x ou des NO_y ainsi que celle d'une espèce chimique dont le temps de vie est beaucoup plus long que celui des NO_x (CO, CO₂ ou un CFC) et que l'on appelle « traceur passif ». Les concentrations du traceur permettent de calculer le facteur de dilution afin d'isoler, dans la décroissance des concentrations de NO_x ou de NO_y, la part due à la seule photochimie. Cette méthode fonctionne à condition d'étudier un panache isolé de nouvelles sources de pollution, c'est-à-dire advecté au-dessus d'une zone rurale ou de la mer.

Les mesures de Spicer (1982) dans le panache urbain de Boston correspondent à des masses d'air modérément polluées, advectées au-dessus de l'Océan Atlantique lors de journées assez ensoleillées. Le temps de vie des NO_x y varie selon les jours entre 4,2 et 7,1 h. Autour d'une ville de plus petite taille (Nashville, ~0,5 Mhab.), Nunnermacker et *al.* (2000) ont mesuré un temps de vie de 2 h pour les NO_x et 5 h pour les NO_z.

Nunnermacker et *al.* (2000) ont aussi mesuré le temps de vie des NO_x dans les panaches de deux centrales électriques. Le temps de vie des NO_x y est plus long que dans le panache urbain (2,8 et 4,2 h). En effet, les émissions urbaines se composent d'un mélange de NO_x et de COV qui permet un démarrage immédiat de la photochimie et une oxydation rapide des NO_x en NO_z. Mais dans une centrale électrique, les processus de combustion sont quasi complets, contrairement à ce qui se passe dans un moteur de voiture ou une chaudière. Les émissions des centrales sont donc très riches en NO_x mais très pauvres en COV, et la photochimie ne peut démarrer que quand la dilution parvient à apporter des COV issus d'autres sources (biomasse, transports). Le temps de vie des NO_z est plus court que dans le panache urbain (3 et 2,5 h) mais cette mesure est très imprécise.

Les mesures de Neuman et *al.* (2004) dans les panaches de 7 centrales électriques texanes donnent des temps de vie plus courts qu'à Nashville pour les NO_x (entre 1,3 et 3,1 h) et pour les NO_z (entre 1,5 et 4,3 h, avec une seule valeur extrême à 12,5 h). Ce temps est calculé à partir du moment où la photochimie démarre et pas à partir de l'émission des polluants.

Pour évaluer le temps de vie des NO_x en centre-ville, alors qu'il y a de nouvelles émissions en permanence, il faut employer une autre méthode. Kondo et *al.* (2008) ont utilisé des mesures *in-situ* de OH et NO₂ dans le centre de Tokyo pour calculer la vitesse de disparition de NO₂ par formation d'acide nitrique (réaction R 4). En supposant que cette réaction constitue le principal puits de NO_x, alors on peut obtenir par ce biais une estimation du temps de vie des NO_x. Les valeurs trouvées sont très variables selon les saisons et l'ensoleillement, ce sont des moyennes entre 10 et 15h solaires. En été, le temps de vie est de 6,3h en moyenne les jours ensoleillés et 35h les jours nuageux. En hiver, les valeurs sont beaucoup plus élevées : 25h les jours clairs et 180h les jours nuageux. Toutefois, ces valeurs constituent une borne supérieure du temps de vie puisque l'autre puits de NO_x que constituent les réactions de formation des alkyl-nitrates n'a pas été pris en compte dans ce calcul. Au final, la valeur du temps de vie des NO_x est probablement plutôt de l'ordre de 1 à 5h selon la saison et l'ensoleillement.

4.2.2 Évaluation expérimentale du temps de mélange

Le temps de mélange vertical est très difficile à mesurer directement. Il est en général calculé à l'aide des théories de la turbulence et de mesures réalisées en

surface ou sur un mât (flux de chaleur sensible, vent etc.). Stull (1988, p. 450) estime l'ordre de grandeur de la vitesse verticale dans les panaches thermiques à $\sim 1 \text{ m.s}^{-1}$ ce qui donne un temps de mélange d'environ 20 minutes dans une couche limite de 1,3 km d'épaisseur. Cette référence est reprise encore aujourd'hui par quasiment tous les auteurs qui ont besoin d'une évaluation du temps de mélange.

Plus récemment, Barlow et *al.* (2011) ont mesuré le temps mis par un traceur passif lâché au niveau du sol pour atteindre le sommet d'une tour. Dans une couche limite convective, le traceur met environ 10 minutes pour monter à 200 m d'altitude, ce qui donnerait 35 minutes pour atteindre le sommet de la couche limite si la relation est linéaire. Dans une couche limite stable, le traceur met 20 à 50 minutes pour atteindre le sommet de la tour, qui est presque au sommet de la couche limite.

Sangiorgi et *al.* (2011) dérivent un temps de mélange à partir des profils de concentration de différents alcanes, mesurés au printemps et en été dans la couche limite au-dessus de Milan. Les profils observés ne sont pas homogènes en raison de l'oxydation des alcanes par le radical OH pendant le processus de mélange vertical. Sangiorgi et *al.* (2011) supposent un profil de concentration exponentiel et l'ajustent aux mesures, ce qui donne un temps de mélange de 80 à 120 minutes. Cette valeur doit être considérée avec précautions car elle dépend de la concentration en OH, qui n'était pas mesurée pendant cette campagne. Toutefois, la valeur obtenue est malgré tout beaucoup plus élevée que le temps de mélange communément admis et surtout, elle est du même ordre de grandeur que le temps de vie des NO_x dans la couche limite urbaine.

Les ordres de grandeur respectifs du temps de vie et du temps de mélange vertical plaident donc pour une concentration homogène dans la couche mélangée. Ceci dit, on a vu que la zone d'entraînement pouvait représenter jusqu'à 50% de l'épaisseur de la couche limite et qu'elle était le siège d'un important gradient de concentration à cause du mélange entre air pollué venu de la couche de surface et air propre venu de la troposphère libre.

4.3 Validation satellite et suivi de la pollution depuis l'espace

Dans cette partie, on s'intéresse aux études comparant les observations par satellite avec des mesures réalisées depuis le sol (*in-situ* ou DOAS), ou bien avec des modèles. Parmi ces études, on se limite à celles portant sur des comparaisons à moyen terme (sur plusieurs mois ou années de données) comme celle qu'on se propose de réaliser dans cette thèse. La liste des publications citées dans cette partie est donnée dans la table 2.6.

Certains auteurs cherchent plutôt à évaluer la qualité des observations par satellite et à en identifier les biais éventuels. D'autres cherchent à établir une relation permettant de prédire les concentrations au niveau du sol à partir des observations par satellite afin de pouvoir suivre la pollution depuis l'espace. D'autres enfin cherchent plutôt à évaluer la capacité prédictive des modèles de chimie-transport ou de qualité de l'air. Quoi qu'il en soit, le but de cette partie n'est pas de discuter les résultats obtenus mais plutôt de mettre en évidence les problèmes méthodologiques posés par ces comparaisons et quelles solutions les différents auteurs ont choisi pour tenter de les résoudre.

Référence	Lieu	Satellite	Sol	Comparaison		
Petricoli et <i>al.</i> (2004)	vallée du Pô, Italie	GOME	<i>in-situ</i> et DOAS zénith	P		
Ordóñez et <i>al.</i> (2006)	Milan, Italie	GOME	<i>in-situ</i>	P	AH	D
Schaub et <i>al.</i> (2006)	plateau suisse	GOME	<i>in-situ</i>	P		
van Noije et <i>al.</i> (2006)	planète	GOME	modèles	C	A	
Blond et <i>al.</i> (2007)	Europe	SCIAMACHY	modèle <i>in-situ</i>	PC		
Kramer et <i>al.</i> (2008)	Leicester, UK	OMI	<i>in-situ</i> MAX-DOAS	P	AH	
Lamsal et <i>al.</i> (2008)	USA et Canada	OMI	<i>in-situ</i> modèle	PCS		
Boersma et <i>al.</i> (2009)	Israël	SCIAMACHY	<i>in-situ</i>	PC	AH	D
Chen et <i>al.</i> (2009)	Shangai, Chine	SCIAMACHY	DOAS horiz. et zénith	P		D
Gruzdev et Elokhov (2010)	Zvenigorod, Russie	OMI	DOAS zénith	P		
Huijnen et <i>al.</i> (2010)	Europe	OMI	modèles	C	A	
Lamsal et <i>al.</i> (2010)	USA	OMI	<i>in-situ</i>	CS		

TABLE 2.6 - Comparaison de mesures par satellite avec des mesures depuis le sol (*in-situ* ou de type DOAS) et/ou des modèles de chimie-transport dans la littérature. P = comparaison point à point en un lieu donné. C = comparaison de cartes (maillage des données satellite). S = comparaison en moyennes saisonnières. A / H / D = comparaison en cycle annuel / hebdomadaire / diurne.

Nous avons vu dans la partie 3.2 que les incertitudes associées aux observations DOAS au zénith ou au nadir sont très élevées. Cela rend les comparaisons point à point difficiles : les points sont très dispersés, ce qui donne en général des coefficients de corrélation assez moyens et une régression linéaire peu prédictive. C'est pourquoi beaucoup d'auteurs s'intéressent également à la variabilité annuelle et/ou hebdomadaire du NO_2 . Cela permet d'atténuer la dispersion des points en calculant des moyennes ou des médianes. Il est alors plus facile d'interpréter les différences entre les mesures en terme de photochimie, de mélange vertical etc.

4.3.1 Satellite *vs* mesures de concentration

Les mesures *in-situ* sont des candidats naturels pour valider les observations spatiales car il existe de nombreuses stations opérées en routine dans le cadre des réseaux de suivi de la qualité de l'air. Toutefois, leur comparaison avec les observations par satellite est difficile à cause de la grande hétérogénéité spatiale des concentrations en NO_2 à l'échelle du volume couvert par les mesures réalisées depuis un satellite.

Calcul de colonnes à partir des concentrations

Le premier problème est que les mesures *in-situ* sont en général réalisées au niveau du sol alors que le satellite est sensible à l'ensemble de la troposphère. Certains auteurs (Petrinoli et *al.*, 2004, Kramer et *al.*, 2008) comparent directement les colonnes observées par satellite avec les concentrations mesurées au niveau du sol par les réseaux de qualité de l'air. Cette approche permet d'évaluer la capacité des satellites à reproduire la variabilité observée près du sol. Si la corrélation entre les deux est suffisante, on peut espérer suivre la pollution dans les zones qui ne sont pas couvertes par les réseaux de qualité de l'air. Toutefois, cette approche passe sous silence le problème de la répartition verticale du NO_2 : en toute rigueur, il faut comparer des colonnes entre elles, c'est-à-dire estimer la colonne troposphérique à partir des mesures au sol.

Une première approche consiste à supposer que le NO_2 présent dans la troposphère libre est négligeable devant celui contenu dans la couche limite, ce qui constitue une hypothèse raisonnable au-dessus d'une zone polluée. Ensuite, il faut faire une hypothèse sur le profil vertical de NO_2 dans la couche limite – en général les auteurs supposent une répartition homogène – et estimer l'épaisseur de la couche limite. La colonne troposphérique vaut alors simplement $\Omega_{\text{calc}} = C_{\text{sol}} \times h$ avec C_{sol} la concentration au niveau du sol et h la hauteur de couche limite. Dans Petritoli et *al.* (2004), la hauteur de couche limite est fournie par un modèle de chimie-transport (MOZART) et dans Boersma et *al.* (2009) et Chen et *al.* (2009) il s'agit de valeurs climatologiques.

Pour éviter de faire une hypothèse sur le profil de concentration en NO_2 , une autre approche consiste à utiliser les profils fournis par un modèle de chimie-transport. En intégrant le profil de concentration entre le sol et la tropopause, on obtient une estimation de la colonne par le modèle. Ordóñez et *al.* (2006) multiplient cette colonne par le rapport des concentrations au niveau du sol entre modèle et observations, ce qui leur donne une colonne corrigée à comparer aux observations satellites. Lamsal et *al.* (2008) utilisent l'approche inverse : ils comparent les concentrations au niveau du sol après avoir corrigé la concentration modélisée en

utilisant le rapport entre la colonne observée par satellite et celle intégrée à partir du modèle.

Une approche alternative consiste à combiner les mesures de plusieurs stations situées à des altitudes différentes, afin de reconstituer un profil. Cette méthode est intéressante si le relief de la zone étudiée est important et qu'on dispose de points jusque dans la troposphère libre, comme par exemple sur le plateau Suisse (Schaub et *al.*, 2006). La seule faiblesse de ce type d'approche est que les stations de mesures sont réparties sur une zone géographique très large (plusieurs centaines de kilomètres pour Schaub et *al.* (2006)), ce qui pose un problème de représentativité spatiale. Dans notre cas, on ne dispose que d'une mesure en altitude (la Tour Eiffel) et seulement à 300 m du sol, on ne peut donc pas dériver un profil mais on peut déjà estimer le gradient entre couche de surface et couche mélangée et donc la représentativité des mesures sol.

Choix des stations de mesure

Le second problème posé par la comparaison de mesures par satellite avec des observations *in-situ* ou même un DOAS à visée au zénith vient de la dimension des pixels satellites. Celle-ci est très grande par rapport aux distances caractéristiques sur lesquelles varient les concentrations de NO₂ au voisinage des sources de pollution. Ainsi, le satellite n'est pas sensible aux variations locales mais plutôt au niveau de fond régional et il faut choisir des mesures *in-situ* qui en soient représentatives ou bien trouver un moyen de prendre en compte la variabilité intra-pixel.

En raison de la très grande taille des pixels de GOME ($320 \times 40 \text{ km}^2$), Petritoli et *al.* (2004) ont choisi une station rurale qu'ils supposent représentative à l'échelle régionale. Toutefois, Lamsal et *al.* (2008) ont constaté que les stations situées dans des zones vraiment très peu polluées ne sont guère comparables aux mesures par satellite car le NO₂ dans la troposphère libre n'est plus négligeable devant celui situé dans la couche limite. Ordóñez et *al.* (2006) utilisent quant à eux la médiane d'un grand nombre de stations afin d'avoir une concentration plus représentative à l'échelle régionale.

La diminution de la taille des pixels sur les instruments plus récents permet de faire des comparaisons avec des stations de fond urbain (Kramer et *al.*, 2008, Boersma et *al.*, 2009). Souvent les auteurs testent d'ailleurs à la fois des stations rurales, péri-urbaines et de fond urbain (Ordóñez et *al.*, 2006, Blond et *al.*, 2007, Lamsal et *al.*, 2008). Toutefois, Boersma et *al.* (2009) ont constaté que les stations situées trop près d'une importante source ponctuelle de NO_x (grosse usine, port) ne conviennent pas non plus car les concentrations mesurées sont perturbées par la direction du vent qui place la source en amont ou en aval.

Enfin, un autre approche consiste à calculer une concentration moyenne dans le pixel en tenant compte des hétérogénéités spatiales c'est-à-dire une moyenne entre stations urbaines et rurales, pondérée par la fraction du pixel occupée par des zones urbanisées ou non. C'est ce que font Schaub et *al.* (2006) et Kramer et *al.* (2008).

4.3.2 Satellite vs DOAS zénith ou MAX-DOAS

Il existe peu de mesures troposphériques régulières par MAX-DOAS ou par DOAS zénith. Dans l'étude de Petritoli et *al.* (2004), les résultats du DOAS zénith

sont peu représentatifs car l'instrument était situé en altitude et en bordure de la zone étudiée. De même, le DOAS zénith de Gruzdev et Elokhov (2010) se situe à 50 km du centre-ville de Moscou, dans une zone rurale.

Le MAX-DOAS de Kramer et *al.* (2008) était en plein centre mais Leicester étant une petite ville, même un pixel d'OMI recouvre aussi les zones rurales alentour. Cette étude est toutefois très intéressante car elle pose des problèmes qu'on s'attend à trouver aussi à Paris avec SCIAMACHY et GOME-2 (zone urbaine, mais aussi pixels plus grands). Leur jeu de données n'est malheureusement pas assez étendu pour tester des conditions plus strictes sur la réjection des pixels nuageux d'OMI tout en gardant un nombre de points statistiquement significatif.

Les mesures DOAS zénith de Chen et *al.* (2009) sont également réalisées en centre-ville mais le niveau de pollution est tel que la colonne mesurée à l'aube est largement perturbée par le NO₂ troposphérique et ne peut pas servir à corriger la contribution stratosphérique dans la journée. Cette étude comporte toutefois une étude de sensibilité sur l'AMF troposphérique sur laquelle on pourra s'appuyer pour interpréter les données du SAOZ de Paris.

4.3.3 Comparaison entre inversions et avec des modèles

Par rapport à des mesures sol, la comparaison avec un modèle permet de moyenner les observations satellite sur de grandes régions, ce qui est une autre façon de surmonter la dispersion des observations satellites. Les résultats des modèles eux-mêmes sont très dépendants de l'inventaire d'émissions, du mécanisme chimique et de la paramétrisation du mélange vertical utilisés. Ainsi, les comparaisons satellites / modèle visent en général plutôt à vérifier les inventaires d'émissions de NO_x et la capacité des modèles à reproduire la variabilité spatiale et temporelle du NO₂ observée par les satellites.

Pour étudier la variabilité spatiale du NO₂, on compare la carte des colonnes calculées par le modèle avec la carte générée en moyennant, dans chaque maille, toutes les colonnes mesurées par le satellite. Ces cartes sont le plus souvent calculées en moyenne annuelle comme le sont les inventaires d'émissions (van Noije et *al.*, 2006, Blond et *al.*, 2007), parfois en moyenne saisonnière (Blond et *al.*, 2007) ou mensuelle (Huijnen et *al.*, 2010). Dans tous les cas, cela permet d'agréger un grand nombre de pixels et de modérer les larges incertitudes dues à l'inversion.

Lorsque plusieurs modèles utilisant le même inventaire d'émissions échouent à reproduire un motif géographique présent sur la carte satellite, on peut en déduire le type de source de NO_x manquante ou mal quantifiée dans l'inventaire. Inversement, lorsqu'un seul modèle ne parvient pas à reproduire les observations, on peut en déduire que le problème vient de son mécanisme chimique ou de la paramétrisation du mélange vertical. On peut aussi comparer les cartes issues de plusieurs inversions des données du même satellite (van Noije et *al.* (2006) pour trois inversions de GOME). Le but est d'identifier les sources de biais potentiels e.g. le type de surface ou de conditions climatiques pour lesquels on observe le plus de différences.

Pour étudier la variabilité temporelle du NO₂, l'approche communément employée dans la littérature est de sélectionner des zones géographiques dans lesquelles les sources de NO_x et d'aérosols sont relativement homogènes. On peut par exemple considérer la région Ruhr-Benelux ou le nord de l'Italie (Huijnen et *al.*, 2010), la côte est de la Chine ou des USA, ou encore le bassin amazonien

(van Noije et *al.*, 2006). Dans chaque zone, toutes les mailles du modèle et tous les pixels sont moyennés pour calculer un cycle annuel et/ou hebdomadaire. La saisonnalité des différences observées ajoute des informations sur le type de source de NO_x ou de phénomène physique mis en jeu (e.g. la neige couvrant le sol en hiver).

Le fait de travailler avec des modèles permet aussi de disposer d'un profil complet de NO₂ et donc, de tenir compte du NO₂ présent dans la troposphère libre et de la variation de sensibilité du satellite en fonction de l'altitude. En effet, seule une partie des photons reçus par le satellite sont passés dans la couche limite car la plupart ont été diffusés plus haut dans l'atmosphère. Le satellite est donc plus sensible au NO₂ présent dans la troposphère libre qu'à celui présent dans la couche limite. Pour tenir compte de cet effet, il faut convoluer le profil de concentration par la fonction de sensibilité de l'instrument (*averaging kernels* ou AK) avant d'intégrer la colonne. Au dessus des zones polluées comme Paris, où la majorité du NO₂ est dans la couche limite, Huijnen et *al.* (2010) ont montré que tenir compte des AK faisait diminuer la colonne moyenne de NO₂ de 1 à 2.10^{15} molec.cm⁻². Cette valeur correspond au mois d'août, où les concentrations de NO₂ sont minimales, on peut donc s'attendre à plus dans les mois d'hiver.

4.4 Émissions de NO_x

Cette partie a pour objet de présenter les enjeux de la mesure des NO_x, quelle que soit la méthode employée. L'application principale de ces mesures, au-delà du simple suivi de la qualité de l'air, concerne la correction des inventaires d'émissions de NO_x à des fins de modélisation climatique. Comme on l'a évoqué au paragraphe précédent, les résultats des modèles sont très dépendants des émissions avec lesquelles on « nourrit » les simulations. Les émissions sont d'abord évaluées en quantifiant les différentes sources de NO_x – approche montante ou *bottom-up* – et on peut ensuite utiliser les observations pour corriger l'inventaire – approche descendante ou *top-down*.

Konovalov et *al.* (2010) font l'hypothèse d'une relation linéaire entre les émissions d'une mégacité et la colonne de NO₂ observée au-dessus de la ville. Ils corrigent alors les émissions par le rapport entre la moyenne saisonnière des colonnes observées par GOME et SCIAMACHY d'une part, et les colonnes modélisées par CHIMERE. Cette approche est valable à condition que les émissions des zones adjacentes soient négligeables, ce qui est vrai si on considère l'agglomération dans son ensemble. Cette méthode ne permet toutefois que d'obtenir un coefficient de correction global pour la mégacité. Si on veut travailler sur une zone plus vaste ou obtenir une correction résolue dans l'espace, il faut tenir compte du transport et donc des émissions dans les zones adjacentes. Dans le travail de Boersma et *al.* (2008) puis Lamsal et *al.* (2010), les émissions et les colonnes observées par OMI sont discrétisées sur la grille du modèle GEOS-Chem. Dans chaque maille, les émissions sont corrigées par un facteur identique à celui de Konovalov et *al.* (2010) mais aussi par un second facteur. Celui-ci est calculé à partir d'une moyenne pondérée entre les émissions dans la maille même et les émissions dans les mailles adjacentes. Ainsi on obtient une carte des émissions corrigées.

Il existe aussi des méthodes dans lesquelles on utilise directement le modèle pour modifier les émissions : on parle alors de modélisation inverse. Dans ce cas,

on définit une fonction de coût à partir de la différence entre concentrations (ou colonnes) observées et simulées. Cette fonction dépend indirectement des émissions et prend en compte le transport par le vent et la turbulence via le processus de modélisation des concentrations (ou colonnes). La modélisation inverse consiste à faire varier les émissions de façon à minimiser la fonction de coût ; on obtient alors un inventaire corrigé sur la grille du modèle. Pison *et al.* (2007) ont réalisé un travail de ce type à l'aide du modèle CHIMERE et des mesures *in-situ* d'AIRPARIF pendant la campagne ESQUIF.

4.5 Synthèse

Il n'y a pas eu, jusqu'à présent, de mesures de profils complets de concentration de NO_x en milieu urbain. En centre-ville, on trouve uniquement des mesures sur des tours, qui n'échantillonnent pas la partie supérieure de la couche limite quand celle-ci est bien développée. Ces observations montrent l'existence d'un gradient marqué entre couche de surface et couche mélangée mais ne nous renseignent pas sur le comportement plus haut dans la couche mélangée. En zone péri-urbaine, les mesures de profil montrent qu'il existe un gradient de concentration dans la zone d'entraînement mais ne nous donnent pas de renseignements sur l'allure du profil en présence d'émissions. Dans la couche mélangée, les mesures du temps de vie des NO_x ne permettent pas de supposer l'existence d'un gradient de concentration. En effet, ce temps de vie (1,3h minimum) est largement supérieur au temps de mélange dans la couche limite communément admis (15 minutes), bien qu'il n'y ait pas de mesures directes du temps de mélange. Toutefois, les modèles couplés diffusion turbulente / chimie produisent des gradients assez marqués dans la couche de surface et la couche mélangée. La forme exacte du profil de concentration en NO_2 n'est donc pas connue, mais on sait que ce profil est hétérogène, au moins car les observations montrent un gradient couche de surface / couche mélangée, et dans la zone d'entraînement.

Cela pose un problème pour relier la concentration au niveau du sol au contenu intégré (colonne). Or, trouver un lien entre ces deux quantités est nécessaire pour évaluer correctement les émissions à partir des concentrations mesurées au niveau du sol, ou pour valider les observations spatiales (colonnes) et pouvoir les utiliser pour suivre la pollution dans les zones où il n'y a pas de mesures *in-situ*. On trouve dans la littérature trois façons de traiter le problème :

- rechercher directement une relation statistique entre concentration au sol et colonne, sans prendre en compte la hauteur de couche limite ou sa structure, ce qui revient à ignorer le problème de la distribution verticale des NO_x .
- faire l'hypothèse d'un profil de concentration simple (généralement homogène dans la couche limite) et l'utiliser pour calculer la colonne, mais on a vu que ce n'est guère réaliste.
- utiliser les profils de concentration fournis par un modèle de chimie-transport pour calculer la colonne, mais cela revient à se retrancher derrière les hypothèses faites lors de la paramétrisation du mélange vertical dans le modèle.

Aucune des trois approches n'est satisfaisante, ce qui souligne le besoin d'une meilleure connaissance de la distribution verticale des NO_x dans la couche limite urbaine.

5 Objectifs et méthodologie de la thèse

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre la variabilité du NO_2 en milieu urbain, et surtout sa variabilité verticale, dont nous avons vu dans l'état de l'art qu'elle est peu documentée. Pourtant, la distribution verticale du NO_2 dans la couche limite urbaine a des conséquences importantes sur la représentativité spatiale des mesures de qualité de l'air et sur la façon d'interpréter et d'utiliser les observations spatiales. En effet, en l'absence de connaissances sur le profil de concentration, il est très difficile de faire le lien entre concentrations de surface et contenu intégré dans la couche limite.

Pour mener notre étude, nous ne disposons certes pas de mesures de profils, mais d'une base des données unique de mesures colocalisées de colonnes et de de hauteur de couche limite, réalisées en centre-ville. Dans ce cadre, nous allons pouvoir étudier les variabilités croisées des concentrations, de la hauteur de couche limite et du contenu intégré, et le lien entre ces trois quantités.

Dans le chapitre suivant (3), nous nous attacherons à caractériser la variabilité de la couche limite en Île de France. Par la suite, cela nous permettra de mieux comprendre l'influence que ce paramètre peut avoir sur les concentrations et les colonnes de NO_2 . D'abord, nous observerons la variabilité de l'épaisseur de couche limite à l'échelle locale, grâce aux mesures du lidar de la station Qualair. Nous explorerons également sa variabilité régionale par comparaison avec un second lidar situé dans la banlieue de Paris. Ce chapitre comporte aussi une comparaison entre les hauteurs mesurées par le lidar et les réanalyses du Centre Européen de Prévisions à Moyen Terme (European Centre for Medium Range Forecast, ou ECMWF). Cette comparaison a pour but de valider les réanalyses afin de les utiliser les jours où il n'y a pas de mesure lidar.

La variabilité du NO_2 proprement dite sera abordée dans le chapitre 4. La comparaison entre les mesures au sol et au sommet de la Tour Eiffel nous permettra d'évaluer le gradient entre couche de surface et couche mélangée et de comparer la variabilité aux deux niveaux. Puis, nous comparerons les colonnes mesurées par le SAOZ et par les satellites avant d'aborder le point central, c'est-à-dire la relation entre concentration et colonne. En combinant les mesures du SAOZ, du lidar et d'AIRPARIF, nous établirons une relation statistique entre le contenu intégré, la hauteur de couche limite et la concentration au sol. Nous testerons aussi différentes hypothèses de profil de concentration pour calculer les colonnes. Le lien avec les régimes photochimiques sera abordé dans le cadre d'un cas d'étude portant sur un pic de pollution estival. Au final, la forme de la relation statistique et les performances des différentes hypothèses nous donnerons des indications sur le mélange vertical.

Chapitre 3

Variabilité de la couche limite en Île de France

L'épaisseur de la couche limite est l'un des principaux paramètres qui modulent les concentrations de polluants près du sol. L'étude de sa variabilité est donc un préalable à celle de la variabilité du dioxyde d'azote.

Dans la première partie, nous présenterons la base de données des hauteurs de couche limite constituée à partir des mesures du lidar de la station Qualair. Grâce à ces observations, nous analyserons la variabilité locale de la couche limite au-dessus de Paris en terme de cycle annuel et diurne. Nous étudierons également l'influence de différents paramètres auxiliaires (éclairage solaire, couverture nuageuse...) sur le développement de la couche limite.

Afin de disposer de valeurs de la hauteur de couche limite pendant les jours où il n'y a pas d'observations lidar, nous utiliserons dans le prochain chapitre les réanalyses du Centre Européen de Prévisions (ECMWF). Avant cela, nous allons qualifier ces hauteurs de couche limite en les comparant avec les observations du lidar. Dans la partie 2, nous présenterons donc les réanalyses ERA-Interim de l'ECMWF. Nous comparerons les hauteurs de couche limite du modèle et du lidar, d'abord aux heures de sorties du modèle, avant de tester l'interpolation aux heures de passage des satellites.

Enfin, on peut se poser la question de la représentativité régionale des mesures réalisées depuis la station Qualair, vu que le centre de Paris est affecté par l'îlot de chaleur urbain. Dans la partie 3, nous présenterons donc une comparaison entre le lidar de Qualair et celui du SIRTa, situé à 20 km du centre-ville.

Sommaire

1	Analyse de la base de données du lidar Qualair	79
1.1	Répartition temporelle des observations	79
1.2	Représentativité des observations par rapport à la météo moyenne . .	81
1.3	Variabilité annuelle de la couche limite	84
1.3.1	Mesures du lidar de Qualair	84
1.3.2	Comparaison avec d'autres mesures en Europe	86
1.4	Variabilité journalière de la couche limite	88
1.4.1	Cycle diurne observé au-dessus de Qualair	88
1.4.2	Croissance la couche limite	91
1.5	Influence des paramètres auxiliaires sur la couche limite	94
1.5.1	Influence sur le maximum journalier de hauteur	94
1.5.2	Influence sur le taux de croissance moyen	97
2	Comparaison des mesures lidar avec les réanalyses ECMWF . .	97
2.1	Présentation des réanalyses ERA-interim	97
2.2	Comparaison aux heures de sortie modèle	98
2.3	Comparaison au cycle diurne observé par lidar	101
2.4	Interpolation aux heures de passage des satellites	101
3	Variabilité régionale de la couche limite	104
3.1	Les mesures lidar au SIRTÀ	105
3.2	Comparaison statistique Qualair / SIRTÀ	105
3.3	Cycle diurne	107
3.4	Discussion	109
4	Conclusions	109

1 Analyse de la base de données du lidar Qualair

La partie 1.1 présente la répartition des mesures lidar en fonction du mois et de la saison ainsi que leur fractionnement entre données nuageuses et en ciel clair. Ensuite, la partie 1.2 s'attache à caractériser le biais de l'ensemble des jours avec observations lidar par rapport aux conditions météorologiques moyennes. La variabilité de la couche limite est abordée dans les parties 1.3 (cycle annuel) et 1.4 (cycle diurne) en distinguant les jours avec ou sans couverture nuageuse. Enfin, la partie 1.5 s'intéresse à l'influence des autres paramètres auxiliaires (flux solaire, température, vent, etc.).

1.1 Répartition temporelle des observations

Les mesures lidar ont démarré de façon régulière avec l'installation de la voie basses couches et le début de la campagne MEGAPOLI été, le 1^{er} juillet 2009. Bien que l'instrument soit en sécurité oculaire, il n'a pas encore reçu d'autorisation en bonne et due forme et ne fonctionne donc que pendant la journée, afin que quelqu'un soit toujours présent pour l'arrêter en cas d'urgence. De plus, en cas de pluie, le lidar doit être éteint pour fermer la trappe dans le toit. Les mesures couvrent donc seulement la journée, en semaine et quand il ne pleut pas.

Ce travail intègre les mesures de juillet 2009 à février 2011, soit 20 mois de données. Le nombre de jours où il y a eu des observations lidar est de 301 soit 50% du total (608 jours). Pour la détermination du maximum journalier de hauteur de couche limite, on conserve les jours où il y a eu au moins 6 mesures horaires et où les mesures ont duré au moins jusqu'à 15h TU (dernière mesure horaire sur la période 14-15h TU). Cela laisse 247 jours d'observations, soit 41% du total. Parmi ces jours, la croissance de la couche limite a pu être détectée sur 191 jours, soit

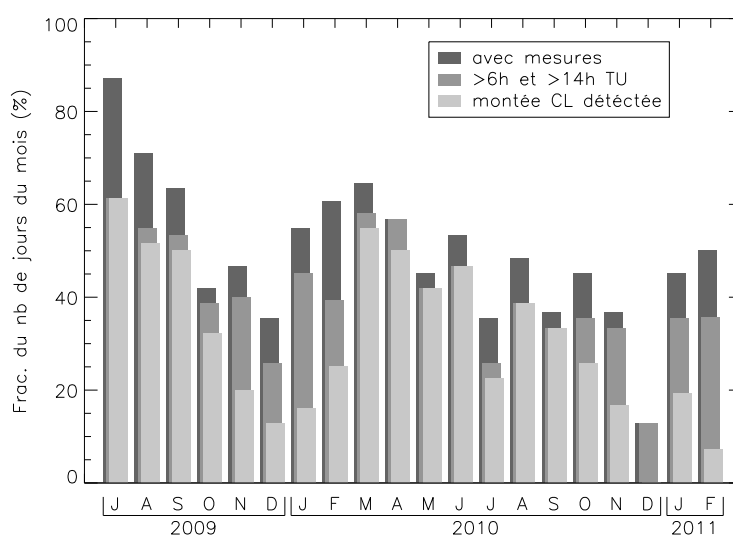


FIGURE 3.1 - Fraction des jours du mois où le lidar de la station Qualair a fonctionné pour chaque mois de juillet 2009 à février 2011. Sont représentés : la fraction des jours où il y a des données (gris foncé), la fraction des jours où le maximum journalier de hauteur a pu être déterminé (gris moyen) et la fraction des jours où la période principale de croissance de la couche limite a pu être détectée (gris clair).

Saison	Nb jours obs.				Heure mesures (TU)		Nb mes./j
	Tous	Haut. max.	Crois.		Début	Fin	
Printemps	51	48 (19 %)	45		7h11	17h24	9,8
Été	91	70 (28 %)	68		6h59	15h42	8,6
Automne	82	71 (29 %)	54		7h46	16h25	8,6
Hiver	77	58 (23 %)	24		9h02	15h25	7,1
Total	301	247 (100 %)	191				

TABLE 3.1 - Nombre de jours par saison où il y a eu des observations lidar, nombre de jours qui sont utilisables pour déterminer le maximum journalier de hauteur de couche limite et nombre de jours où la période principale de croissance de la couche limite a pu être détectée. Heure moyenne de début et de fin des mesures et nombre moyen de mesures horaires de la hauteur de couche limite par jour.

31% du nombre total de jours mais 77% des 247 jours précédemment retenus. La figure 3.1 détaille ces chiffres mois par mois. Le détail des jours où il y a eu des observations lidar est donné dans l'annexe C, partie 3.

Le mois de juillet 2009 présente la meilleure couverture temporelle car, du fait de la campagne MEGAPOLI été, le lidar a fonctionné même les week-ends. Pendant la campagne MEGAPOLI hiver (de mi-janvier à mi-février 2010), il y a aussi eu beaucoup de mesures mais la hauteur de couche limite n'a pas toujours pu être déterminée (nuages trop bas ou brouillard). Hors campagnes, la couverture possible se limite au nombre de jours ouvrables (74% des jours du mois au maximum) et de façon générale, il y a plus de mesures au printemps et en été car la météo est meilleure et les jours plus longs.

La table 3.1 donne le nombre de jours de mesure par saison, l'heure moyenne de début et de fin ainsi que le nombre de mesures horaires de la hauteur de couche limite par jour. En moyenne, il y a de 8 à 10 mesures horaires par jour sauf en hiver, où il y en a plutôt, 7 du fait de la durée plus courte des jours. L'été et l'automne sont les saisons les mieux échantillonnées avec respectivement 28 et 29% des jours d'observation avec au moins 6h de mesures et jusqu'à 15h TU au minimum. L'hiver suit de près avec 23% des jours tandis que le printemps est un peu en retard puisque les données ne couvrent qu'une seule année.

Sur les 247 jours sur lesquels on peut déterminer le maximum journalier de hauteur de couche limite, 130 (53%) sont classés comme nuageux (c'est-à-dire qu'un nuage est présent au sommet de la couche limite dans plus de la moitié des mesures horaires). Toutefois, cette proportion est très variable d'un mois à l'autre selon les conditions météorologiques. Comme le montre la figure 3.2, elle varie entre 20 et 85%. Si on considère les données horaires, la proportion de données nuageuses est identique (54%, soit 1366h sur 2532h de mesures) mais les deux histogrammes ne coïncident pas exactement car la fraction en jours n'inclut que les 247 jours sélectionnés pour étudier le maximum journalier de hauteur.

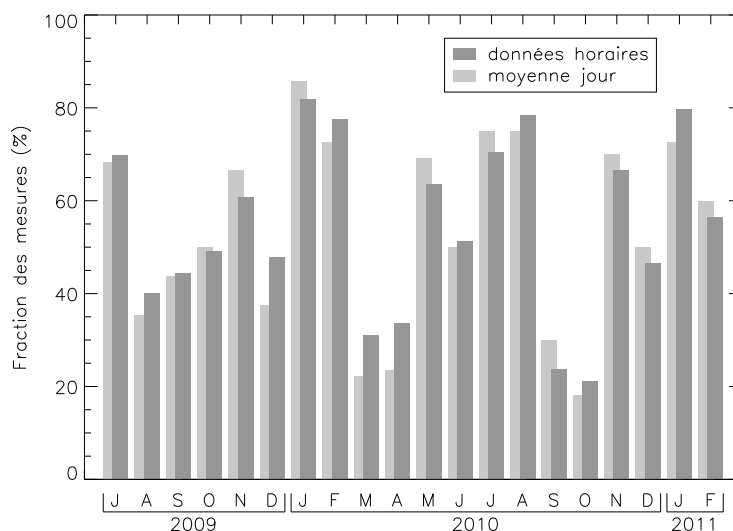


FIGURE 3.2 - Fraction (en %) des données horaires marquées comme nuageuses (gris clair) et fraction des jours où le maximum journalier de hauteur a pu être déterminé et qui sont considérés comme nuageux (gris foncé). Un jour est considéré comme nuageux si plus de la moitié des données horaires y sont marquées comme nuageuses.

1.2 Représentativité des observations par rapport à la météo moyenne

Dans la partie précédente, nous avons vu que la base de donnée des observations lidar couvre environ la moitié des jours sur les mois de juillet 2009 à février 2011. Avant d'analyser les mesures de hauteur de couche limite, nous allons caractériser le biais de cet ensemble de jours par rapport aux conditions météorologiques moyennes, en terme de vent, de pression, de température de surface et de flux solaire incident. Pour ce faire, nous allons comparer les médianes calculées (*i*) sur les seuls jours où il y a eu des observations lidar et (*ii*) sur l'ensemble de la période 2005-2010. Les données météorologiques sont issues des réanalyses de l'ECMWF qui seront présentées en détail dans la partie 2.1.

La rose des vents de surface (fig. 3.3) montre que les flux de nord-est sont sur-représentés dans les jours avec observations lidar, alors que les flux de sud-ouest sont sous-représentés. En Île de France, le vent vient du nord-est lorsqu'un anticyclone est présent sur le nord de l'Europe. Il y a alors import de masses d'air continentales, plus froides mais aussi plus polluées puisqu'elles ont survolé les régions de la Ruhr ou du Benelux. Les observations lidar sont plus nombreuses ces jours-là simplement car la météo est meilleure. Inversement, lorsqu'une dépression passe au-dessus de l'Irlande ou du Royaume-Uni, le vent vient du sud-ouest. Il y a alors import de masses d'air océaniques, plus chaudes et plus humides, mais aussi moins polluées. En général, cette direction de vent est liée au passage d'un front, donc de précipitations, ce qui limite les observations lidar.

La figure 3.4a présente les variations en médiane mensuelle de la pression au niveau de la mer pour Paris. La pression ne présente pas vraiment de cycle annuel mais le temps, donc la pression, est plus variable en hiver. Pendant les mois de novembre 2009 à février 2010, ainsi que novembre et décembre 2010, les jours d'observations lidar ont été marqués par des pressions de surface significativement plus

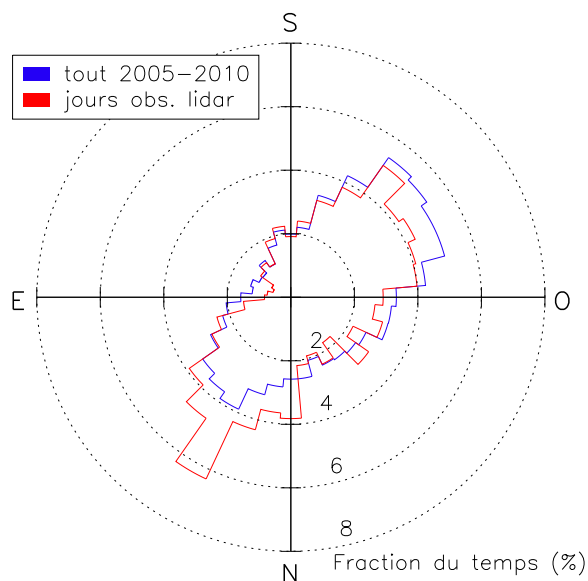


FIGURE 3.3 - Rose des vents de surface, calculée à partir des réanalyses ECMWF, en incluant l'ensemble des jours des années 2005 à 2010 (bleu) ou bien seulement les jours où les observations lidar ont permis de déterminer le maximum journalier de hauteur de couche limite (rouge). Un vent de nord est représenté vers le bas, dans la direction que prend le panache sortant de Paris.

basses que la moyenne. Cette prédominance des situations dépressionnaires fait qu'une majorité des observations lidar ont été réalisées avec un plafond nuageux très bas. Cela explique la fraction nuageuse élevée pendant ces mois-là (fig. 3.2). Inversement, les jours d'observations des mois de septembre et octobre 2009, et mars à juin 2010 correspondent à des pressions plus élevées que la moyenne. Le printemps 2010 en particulier, a été exceptionnel puisqu'il a vu la persistance d'une situation anticyclonique pendant une bonne partie des mois de mars et avril. Cela a permis de nombreuses observations, majoritairement en ciel clair, et explique la fraction nuageuse très faible sur ces mois-là (fig. 3.2).

En terme de température à 2 m (fig. 3.4b), les jours d'observation des mois de janvier/février 2009 et novembre/décembre 2010 ont été largement plus froids que la moyenne. De façon générale, les mois de janvier et décembre 2010 ont été très froids (avec des pointes à -20°C certains jours en Île de France). Inversement, les jours d'observation de décembre 2009 et février 2011 ont été plus chauds que la moyenne. Concernant les étés, le mois d'août 2009 (et les jours d'observations en particulier) a été bien plus chaud que la moyenne tandis que l'été 2010 et le mois de juillet 2009 ont été normaux. Au printemps, les nombreux jours d'observation des mois de mars et avril 2010 ont été un peu plus chauds que la moyenne, mais le mois de mai a été plutôt frais.

En terme de flux solaire descendant cumulé sur la journée (fig. 3.4c), on s'attend à ce que les jours d'observation soient plus ensoleillés que la moyenne puisqu'on ne fait pas fonctionner le lidar par temps pluvieux. Malgré cela, on peut dire que les mois d'août 2009, avril et septembre 2010 sont marqués par un ensoleillement largement supérieur à la moyenne. Inversement, les mois de septembre et octobre 2009 ont été plus nuageux que la moyenne.

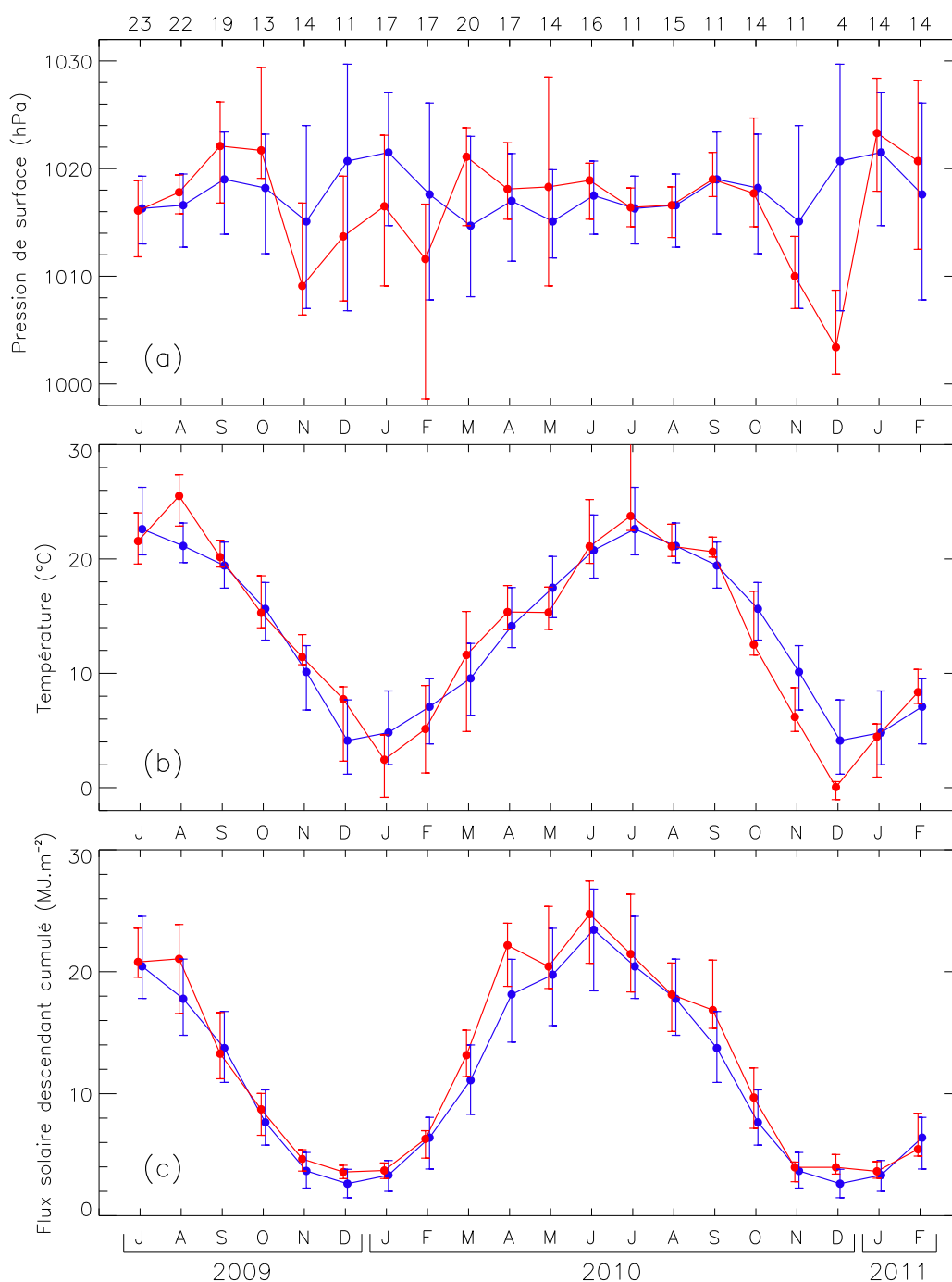


FIGURE 3.4 - Médianes mensuelles de la pression au niveau de la mer (en haut), de la température à 2 m à 12h TU (au milieu), et du flux solaire descendant cumulé du lever de soleil à 18h TU (en bas). Les médianes sont calculées à partir des réanalyses ECMWF, en incluant l'ensemble des jours des années 2005 à 2010 (bleu) ou bien seulement les jours où les observations lidar ont permis de déterminer le maximum journalier de hauteur de couche limite (rouge). Le nombre de jours d'observation lidar est indiqué en haut. Les barres d'erreur représentent les 1^{er} et 3^e quartiles.

En conclusion, on peut dire que la base de données lidar a des chances de représenter correctement l'été et l'automne. En revanche, les deux hivers échantillonnés ont été plutôt froids et pluvieux/neigeux, et on va manquer de situations anticycloniques. Concernant le printemps, c'est l'inverse puisque le printemps 2010 a été exceptionnellement ensoleillé et doux.

1.3 Variabilité annuelle de la couche limite

Dans cette partie, nous allons présenter le cycle annuel de la hauteur de couche limite observé au-dessus de Paris (section 1.3.1), puis le comparer aux observations réalisées ailleurs en Europe (section 1.3.2).

1.3.1 Mesures du lidar de Qualair

La figure 3.5 présente la série temporelle du maximum journalier de hauteur de la couche limite et une moyenne glissante sur 30 jours. La variabilité d'un jour à l'autre est très grande, que ce soit parmi les jours classés comme nuageux ou parmi ceux classés comme dégagés. Le cycle annuel est déjà bien visible, avec des hauteurs maximales en été (entre 1600 et 2600 m) et minimales en hiver (entre 300 et 1200 m). Pendant l'été 2010, la couche limite a atteint des hauteurs globalement moins élevées que pendant l'été 2009. Cela s'explique d'une part, par le début de mois d'août 2009 très chaud et d'autre part, par l'absence de données sur le début du mois de juillet 2010 (qui a été la période la plus chaude de l'été). En 2010, la différence entre le printemps et l'été est d'ailleurs peu marquée, du fait des conditions météo plutôt douces et très ensoleillées au printemps. De même, le fait que les mois de novembre et décembre 2009 aient été plutôt chauds se traduit par des hauteurs de couche limite relativement élevées par rapport à l'automne 2010. Inversement, les épisodes très froids de janvier/février et novembre/décembre 2010 se traduisent par des hauteurs de couche limite très basses.

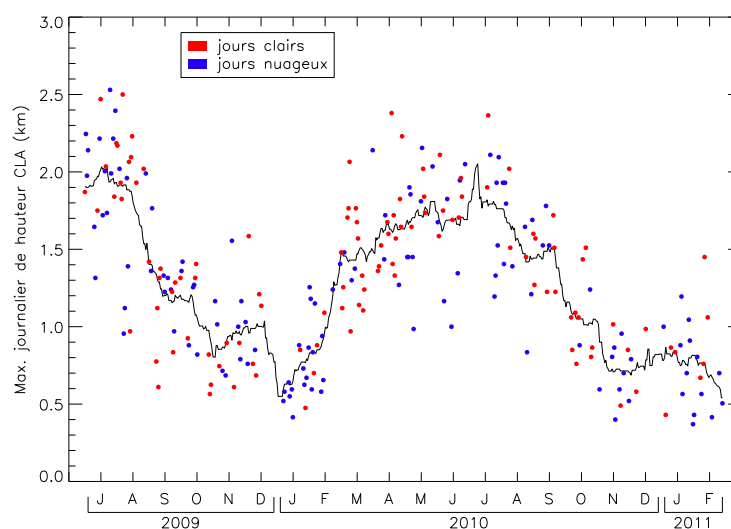


FIGURE 3.5 - Série temporelle du maximum journalier de hauteur de couche limite observé par le lidar de la station Qualair, avec les jours clairs/nuageux en rouge/bleu. La ligne noire représente la moyenne glissante sur 30 jours.

On peut ensuite regrouper les deux années et calculer le cycle annuel médian du maximum journalier de hauteur de la couche limite (fig. 3.6). Sur l'ensemble des jours, le minimum de hauteur se situe en janvier autour de 700 m mais les mois de novembre, décembre et février présentent des hauteurs à peine supérieures (autour de 825 m). La couche limite atteint une hauteur maximale d'environ 2000 m en juillet, et presque autant en août (~1900 m). Les trois mois de printemps présentent des hauteurs très élevées (~1400, 1600 et 1800 m) car ils proviennent du printemps 2010, très doux et ensoleillé. En comparaison, les mois d'automne présentent des hauteurs beaucoup plus faibles (~1300, 1050 et 850 m), surtout le mois de novembre qui a été très froid en 2010.

Pendant les trois mois d'hiver, la différence entre jours clairs et nuageux est très marquée : la couche limite atteint des hauteurs supérieures d'environ 200 m les jours clairs. Ce fait est plutôt contre-intuitif car en hiver, l'effet de serre des nuages bas est d'autant plus important que le rayonnement solaire est faible. Toutefois, sur les 7 jours de décembre inclus dans la médiane, 5 viennent du mois de 2009, qui a été largement plus chaud que la moyenne. Pendant les jours de janvier et février, il y a souvent eu des nuages moyens, nuages dont l'effet de serre est également important. De plus, sur une partie des jours vraiment dégagés, des nuages bas étaient présents pendant la nuit et l'effet de serre a permis de maintenir une couche limite relativement épaisse pendant la nuit. L'écart entre jours clairs et nuageux provient aussi de la façon dont nous déterminons la hauteur de couche limite : le lidar ne permet d'observer que la base des nuages alors que les nuages bas sont en réalité inclus dans la couche limite.

En août, la différence entre jours clairs et nuageux est aussi très marquée (~400 m de plus les jours clairs) mais ce n'est pas surprenant, car le rayonnement solaire est beaucoup plus important en été et pilote directement l'intensité de la

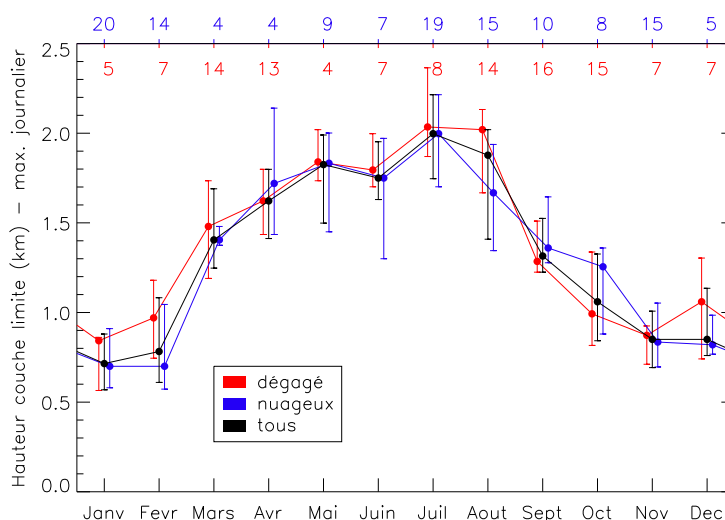


FIGURE 3.6 - Cycle annuel médian du maximum journalier de hauteur de la couche limite observé par le lidar de la station Qualair. La médiane est calculée soit sur les jours clairs (en rouge), soit sur les jours nuageux (en bleu), soit sur l'ensemble des jours (en noir). Les barres d'erreur représentent les 1^{er} et 3^e quartiles. Le nombre de jours inclus dans les médianes est indiqué sur l'axe du haut.

convection. De mars à juillet, la couche limite tend à monter un peu plus haut les jours clairs mais la différence est faible (moins de 100 m). Il faut toutefois se rappeler que les jours marqués comme nuageux incluent aussi les jours avec passage intermittent de cumulus de beau temps. C'est par exemple le cas en avril pour 2 des 4 jours « nuageux », ce qui explique que les jours nuageux présentent des hauteurs de couche limite élevées.

En septembre, et surtout en octobre, on observe à l'inverse des couches limites plus développées pendant les jours nuageux (avec une différence de près de 300 m en octobre). Cela s'explique par le fait que 10 des 16 jours dégagés proviennent du mois de 2010, qui a été beaucoup plus froid que la moyenne, alors que 6 des 9 jours nuageux proviennent du mois de 2009.

1.3.2 Comparaison avec d'autres mesures en Europe

On peut comparer le cycle annuel observé à Paris avec celui présenté par Matthias et Bösenberg (2002) pour la ville de Hambourg (fig. 3.7). Il s'agit de mesures en ciel clair seulement, réalisées avec un lidar Raman peu après le coucher du soleil, donc qui sont normalement représentatives du maximum journalier de hauteur. Comme à Paris, la dispersion des points est très grande et traduit une forte variabilité d'un jour à l'autre. Toutefois, comme les mesures sont réparties sur presque trois ans, le cycle annuel est plus régulier : il est proche d'un sinus dont la phase serait en retard de 19 jours sur le cycle de l'éclairement solaire. Comme à Paris, les hauteurs sont maximales en juillet, où elles atteignent 2000 à 2500 m, et minimales en janvier où elles sont plutôt de l'ordre de 500 à 1500 m. Cette dernière valeur est plutôt élevée mais les auteurs expliquent que l'algorithme de détection peut être induit en erreur par une couche résiduelle.

Dans le cadre du réseau européen de lidars EARLINET, cette étude a été étendue à dix villes par Matthias et *al.* (2004). S'il n'est pas intéressant de comparer

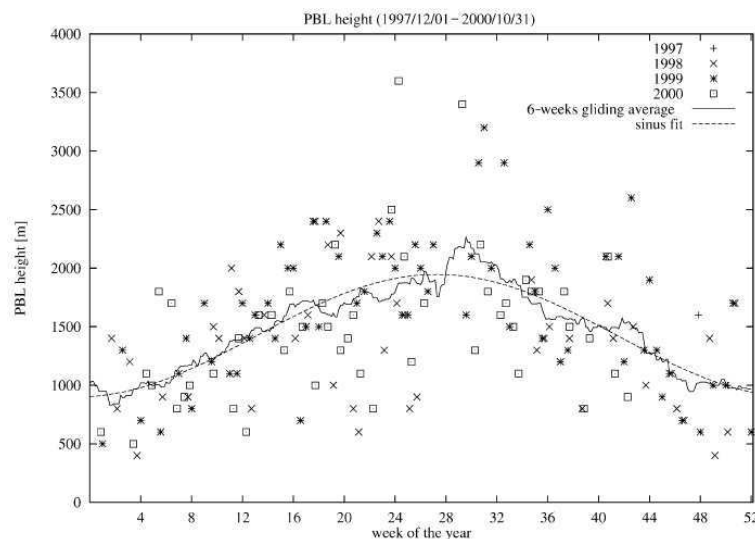


FIGURE 3.7 - Hauteurs de couche limite dérivées de 164 profils de rétro-diffusion des aérosols mesurés par lidar Raman au-dessus de la ville de Hambourg entre décembre 1997 et octobre 2001. Sont aussi représentés : la moyenne glissante sur 6 semaines (trait continu) et la régression par un sinus (pointillés). D'après Matthias et Bösenberg (2002).

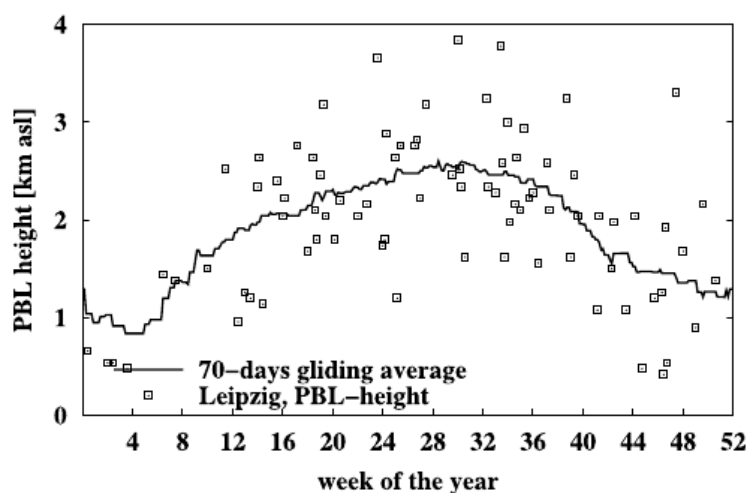


FIGURE 3.8 - Hauteurs de couche limite dérivées de 83 profils de rétro-diffusion des aérosols mesurés par lidar Raman au-dessus de la ville de Leipzig entre mai 2000 et décembre 2002. La moyenne glissante sur 70 jours est représentée par un trait continu. Les hauteurs de couche limite sont données par rapport au niveau de la mer, il faut soustraire l'altitude de Leipzig (~ 115 m). D'après Matthias et *al.* (2004).

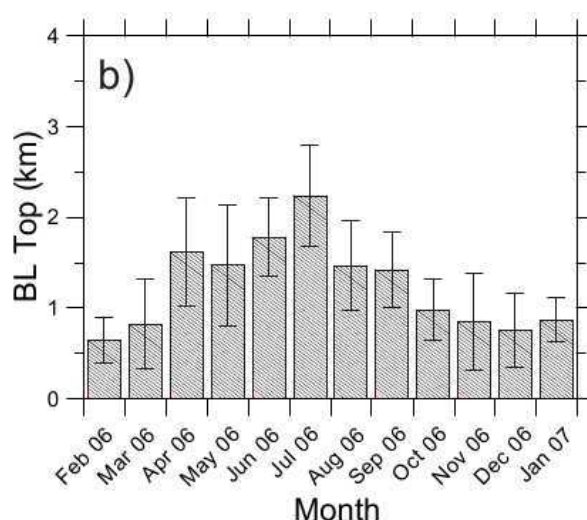


FIGURE 3.9 - Moyennes mensuelles du maximum journalier de hauteur de couche limite mesuré par un lidar Raman automatisé au-dessus de la ville de Leipzig entre février 2006 et janvier 2007. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. D'après Baars et *al.* (2008).

Paris aux villes côtières – dont la couche limite est fortement influencée par la brise de mer – ou aux villes d'altitude, il reste la ville de Leipzig dont la situation géographique est plus comparable à celle de Paris (en plaine et relativement loin de la mer). Les hauteurs de couche limite (fig. 3.8) y sont également minimales en janvier (~ 500 m mais peu de points) et maximales en juillet/août (~ 2400 m en moyenne mais elles peuvent atteindre 3500 m). L'amplitude du cycle annuel est donc plus importante à Leipzig qu'à Paris, ce qui s'explique par la différence de climat : continental tempéré à Leipzig, semi-océanique à Paris. À Leipzig, les hivers sont donc plus froids et les étés plus chauds qu'à Paris.

Baars et *al.* (2008) ont également mesuré la hauteur de couche limite au-dessus de Leipzig. Il s'agit toujours de mesures par lidar Raman en ciel clair, mais de jour et de façon beaucoup plus régulière (automatisée). Les moyennes mensuelles du maximum journalier de hauteur (fig. 3.9), passent par un minimum au mois de février (~ 700 m) et un maximum en juillet (~ 2200 m). On retrouve aussi l'asymétrie entre le printemps et l'automne observée au-dessus de Paris, avec une activité convective qui démarre dès le mois d'avril et dure jusqu'en septembre.

1.4 Variabilité journalière de la couche limite

Dans cette partie, nous présenterons le cycle diurne de la couche limite observé au-dessus de Paris pendant les différentes saisons et nous comparerons sa forme avec un modèle simple de croissance de la couche limite (section 1.4.1). Ensuite, nous présenterons une analyse des heures pendant lesquelles la couche limite croît et de son taux de croissance (section 1.4.2).

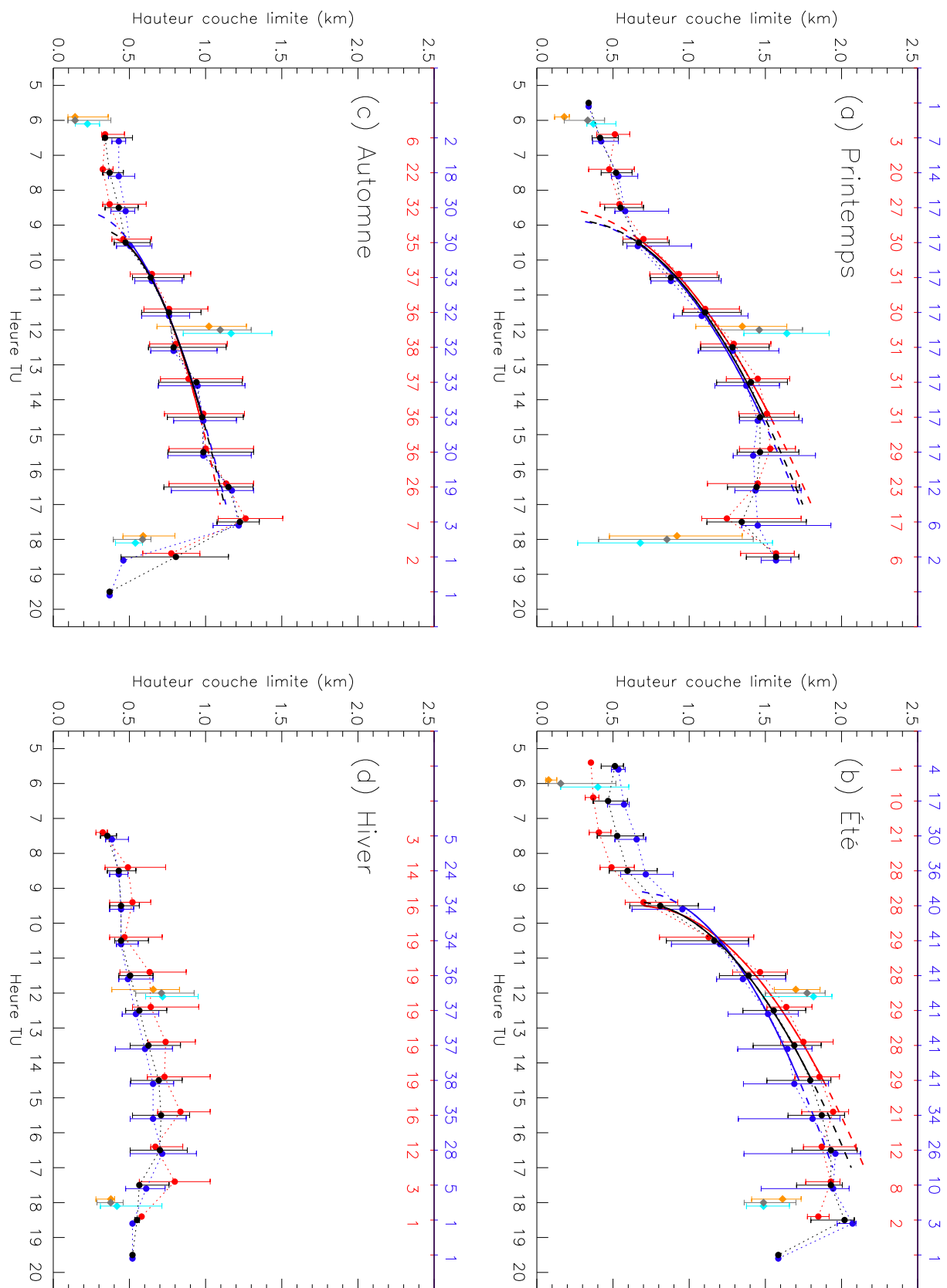
1.4.1 Cycle diurne observé au-dessus de Qualair

La figure 3.10 présente le cycle diurne médian de la couche limite, calculé en moyenne saisonnière. La comparaison avec les réanalyses ECMWF sera discutée dans la partie 2.3.

Printemps (fig. 3.10a)

La différence entre les jours clairs et nuageux est assez faible si on tient compte des barres d'erreur ; elle est même nulle le matin de 7 à 9h TU (avant 7h, il y a trop peu de données pour trancher). Vers 9h, la couche limite commence à croître, un peu plus vite et plus haut pendant les jours clairs. Elle part de 500 m le matin et atteint 1530 m, son maximum, entre 15 et 16h. De 16 à 18h, la convection n'est plus suffisante pour entretenir la couche limite qui décroît par entraînement jusqu'à 1250 m. Les jours nuageux, la hauteur maximale est un peu plus faible (1460 m) et la couche limite cesse de croître une heure plus tôt, mais on n'observe pas de décroissance par entraînement. La remontée après 18h constitue un artifice statistique car ces médianes incluent très peu de jours (2 nuageux, 6 clairs) qui correspondent tous à des journées très ensoleillées où la couche limite a atteint des hauteurs très élevées et où on n'observe pas de décroissance en fin de journée.

FIGURE 3.10 (page de droite) - Cycle diurne médian de la couche limite observé par le lidar de Qualair (cercles) ou les réanalyses ECMWF (losanges). La médiane est calculée sur les jours clairs (en rouge), ou nuageux (en bleu), ou sur l'ensemble des jours (en noir). Les barres d'erreur représentent les 1^{er} et 3^e quartiles. Le nombre de jours inclus dans les médianes est indiqué sur l'axe du haut. Les médianes des réanalyses à 6, 12 et 18h TU sont respectivement calculées sur les jours où il y a des données lidar à 6-7h, 12-13h et 17-18h. Le trait plein représente la régression linéaire par une fonction racine (eq. 3.1) entre 9h et 15h TU.



Été (fig. 3.10b)

Contrairement au printemps, la différence entre jours clairs et nuageux est ici nettement marquée. Le matin, la couche limite est plus fine par temps clair (400 m) que par temps couvert (550 m) en raison de l'effet de serre des nuages pendant la nuit. La couche limite commence à croître plus tôt qu'au printemps (8h TU) et son développement est beaucoup plus rapide pendant les jours dégagés que nuageux. En effet, le flux solaire est maximal en été donc la présence de nuages réduit plus fortement la quantité d'énergie disponible pour alimenter la convection. Dans l'après-midi, le maximum de hauteur est atteint sur la période 15-16h les jours clairs contre 16-17h les jours nuageux, mais la couche limite atteint dans les deux cas une épaisseur voisine de 2000 m. Il peut sembler surprenant qu'il n'y ait pas plus de différence en terme de hauteur maximale mais il faut se rappeler que les jours d'été classés comme nuageux le sont souvent à cause des cumulus de beau temps qui se développent au sommet de la couche limite. Les jours d'été « nuageux » correspondent donc souvent à de belles journées, chaudes et ensoleillées par intermittence. Il existe bien sûr des jours réellement nuageux, voire pluvieux, pendant lesquels la couche limite se développe beaucoup moins ; ces jours apparaissent dans le premier quartile, qui se situe 300 à 400 m plus bas les jours nuageux.

Automne (fig. 3.10c)

Le matin, on observe comme en été une couche limite plus fine par temps clair (340 m) que par temps couvert (430 m) en raison de l'effet de serre des nuages. Toutefois, après 10h TU, il n'y a quasiment plus aucune différence entre jours clairs et nuageux, tant au niveau des médianes que des quartiles. La couche limite croît très progressivement jusqu'à la fin de la journée pour atteindre environ 1150 m sur la période 16-17h (les points suivants ne sont pas significatifs car ils incluent trop peu de jours). Cette absence de différence est sans doute due aux mêmes raisons que celles évoquées dans la discussion du cycle annuel : les jours clairs sont majoritairement issus de l'automne 2009, plutôt froid, tandis que les jours nuageux sont plutôt issus de l'automne 2010, plus chaud. De plus, le flux solaire est plus faible en automne donc la présence d'un nuage module moins fortement qu'en été la quantité d'énergie disponible pour alimenter la convection.

Hiver (fig. 3.10d)

Le matin, la couche limite est aussi épaisse qu'aux autres saisons. Cela peut s'expliquer par l'îlot de chaleur urbain, mais le lidar peut aussi être induit en erreur par la présence d'une couche résiduelle riche en aérosols, ce qui pourrait expliquer la légère baisse à 10h30 (quand on rattrape la vraie couche limite). La couche limite semble plus épaisse par temps clair mais cela peut venir du fait qu'on ne mesure que la base des nuages. À partir de 11h, la couche limite croît lentement pour atteindre son maximum peu avant le coucher de soleil (entre 15 et 16h30 TU à cette saison). La hauteur maximale atteinte se situe aux environs de 835 m les jours clairs contre 715 m les jours nuageux et la couche limite est, de façon générale, plus épaisse par temps clair. On voit aussi que pour 25% des jours d'hiver, le maximum journalier de hauteur dépasse les 1000 m et le minimum, les 600 m. On retrouve ici le fait que les observations lidar ont échantillonné peu de

	h_1 (km)	ζ (km.h ^{-1/2})	t_1 (h TU)
Printemps (tous)	$0,25 \pm 1,45$	$0,53 \pm 0,51$	$8,86 \pm 3,39$
Été (clair)	$0,68 \pm 1,46$	$0,54 \pm 0,51$	$9,50 \pm 3,40$
Été (nuageux)	$0,67 \pm 1,37$	$0,45 \pm 0,52$	$9,10 \pm 3,31$
Automne (tous)	$0,29 \pm 1,00$	$0,30 \pm 0,41$	$9,10 \pm 3,38$

TABLE 3.2 - Régression du cycle diurne médian de la couche limite entre 9h et 15h TU par une fonction racine (eq. 3.1). La régression tient compte de l'incertitude sur la hauteur de couche limite médiane (la moitié de la différence 1^{er}-3^e quartile).

jours clairs et froids représentatifs des situations anticycloniques hivernales.

Discussion

En supposant un gradient de température potentielle constant avec l'altitude dans la couche limite et un flux solaire constant dans le temps, on peut établir une loi simplifiée décrivant la croissance de la couche limite en fonction de l'heure (annexe B). Dans ces conditions, la hauteur de couche limite croît en racine carrée du temps :

$$h(t) = h_1 + \zeta \sqrt{t - t_1} \quad (3.1)$$

L'hypothèse d'un flux solaire constant est bien sûr fausse puisque celui-ci varie de façon sinusoïdale au cours de la journée. Elle peut toutefois constituer une approximation réaliste autour du midi solaire, c'est pourquoi on se limitera à la période 9h-15h TU. Pour cela, on effectue une régression des cycles diurnes médians par l'équation 3.1 sur les 6 points concernés. Les résultats sont représentés sur la figure 3.10, sauf pour l'hiver où la régression ne converge pas. Sur les trois autres saisons, on voit que l'équation 3.1 décrit bien le cycle diurne de la couche limite entre 9h et 15h TU. Les coefficients de la régression sont donnés dans la table 3.2. Ils présentent une incertitude importante car le nombre de points est faible et chacun possède une erreur individuelle élevée. Au printemps et en automne, les résultats sont très proches pour les jours clairs ou nuageux, on discute donc seulement la régression sur l'ensemble des jours.

À 9h30 TU, la couche limite a déjà atteint des hauteurs plus importantes en été ($h_1 \simeq 0,67$ km) qu'au printemps ou en automne ($h_1 \simeq 0,27$ km) car elle a accumulé plus d'énergie depuis le lever de soleil. Le « taux de croissance » ζ est plus élevé au printemps qu'en automne ($0,53$ vs $0,30$ km.h^{-1/2}) conformément à l'allure des deux cycles diurnes. En été, ζ est plus grand par temps clair que par temps nuageux ($0,54$ vs $0,45$ km.h^{-1/2}) car ce paramètre est lié au flux solaire (annexe B). L'heure de début t_0 n'a pas des variations très significatives.

En hiver, la régression ne converge pas mais ce n'est guère surprenant car ce modèle simplifié n'est valable que si la production mécanique de turbulence est négligeable devant la convection (Gryning et Batchvarova, 1990). Or, ce n'est le cas en hiver, lorsque le flux solaire est faible.

1.4.2 Croissance la couche limite

La figure 3.11 représente la période moyenne de croissance de la couche limite pour les différentes saisons. L'heure à laquelle la couche limite commence à croître

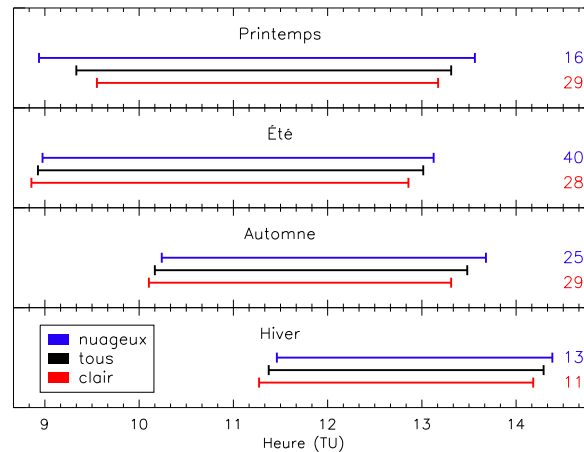


FIGURE 3.11 - Croissance de la couche limite : moyennes saisonnières de l'heure de début et de fin de la période principale de croissance. Les moyennes sont calculées à partir de tous les jours (noir) ou bien des seuls jours clairs (rouge) ou nuageux (bleu), dont le nombre est indiqué à droite. Les écarts types (non indiquées) sont très élevées (plus de 1h30).

suit la variation de l'heure du lever de soleil. La différence entre jours clair et nuageux n'est pas significative (~ 10 minutes) compte tenu du fait qu'on travaille sur des moyennes horaires, sauf au printemps (37 minutes), où de façon contre-intuitive, la couche limite semble croître plus tôt les jours nuageux. Cela s'explique par le fait que 10 des 16 jours de printemps marqués comme nuageux correspondent en fait à la présence intermittente de cumulus de beau temps.

L'heure moyenne à laquelle la croissance de la couche limite cesse ne suit pas l'heure du coucher de soleil, mais varie dans le même sens que l'heure du lever de soleil. Il semble donc qu'à un moment dans la journée, l'épaisseur de la couche limite plafonne et que sa hauteur maximale ne dépendra pas forcément de la durée totale du jour. Là encore, la différence entre jours clairs et nuageux n'est pas significative.

En ce qui concerne la vitesse de croissance, la figure 3.12 présente la répartition des valeurs du taux de croissance moyen de la couche limite pendant sa période principale de croissance. Au printemps, le maximum de la distribution est situé à 175 m.h^{-1} les jours clairs contre 200 m.h^{-1} les jours nuageux mais cette distribution est calculée sur les 16 mêmes jours nuageux déjà évoqués au paragraphe précédent. En été, on voit clairement que la couche limite monte plus vite en l'absence de nuages (la valeur du maximum de la distribution passe de 175 m.h^{-1} à 275 m.h^{-1}) ce qui confirme les observations faites sur le cycle diurne moyen. Quelques jours se singularisent par une croissance très rapide (jusqu'à 550 m.h^{-1}). Les jours couverts, la distribution est très piquée autour de 175 m.h^{-1} .

L'automne n'est pas symétrique du printemps puisque la distribution y est centrée autour de 100 m.h^{-1} au lieu de 200 m.h^{-1} , ce qui est cohérent avec la différence dans les cycles diurnes. La croissance de la couche limite est légèrement plus rapide les jours clairs que nuageux (passage du maximum de la distribution de 75 à 125 m.h^{-1}). En hiver, il n'y a aucune valeur au-delà de 300 m.h^{-1} et les distributions sont très piquées autour du maximum, qui est situé à 75 m.h^{-1} les jours clairs contre 125 m.h^{-1} les jours nuageux. Cela traduit le fait qu'en hiver, l'effet de serre des nuages prédomine sur leur effet parasol. Ainsi, le flux de chaleur

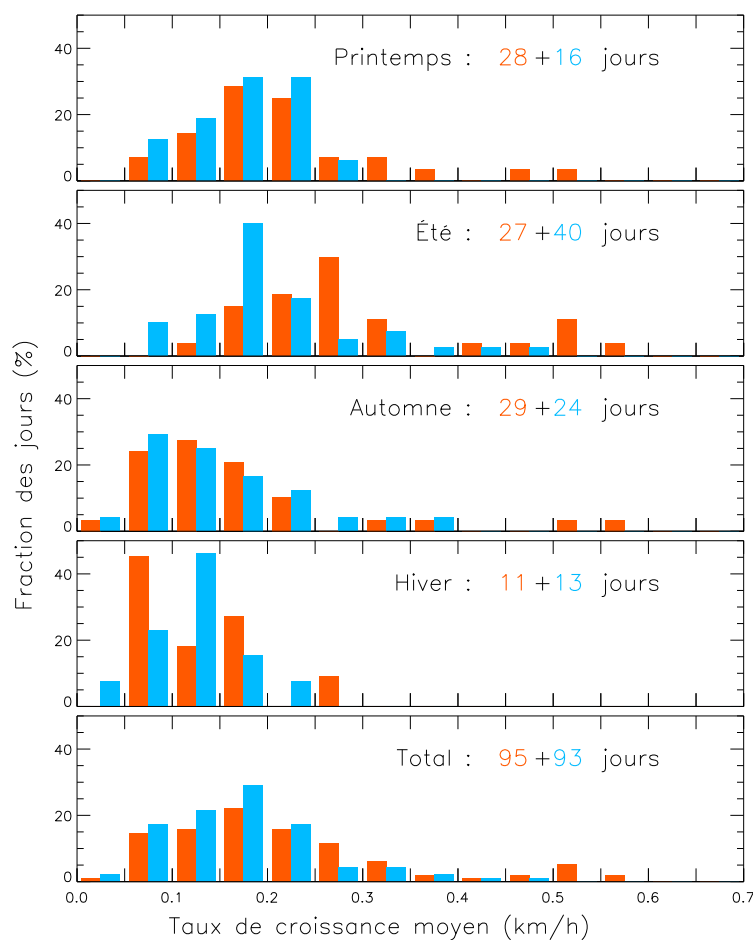


FIGURE 3.12 - Répartition des valeurs du taux de croissance moyen de la couche limite pendant sa période principale de croissance, triées par saison et par type de jour : nuageux (bleu) ou dégagé (orange). Les valeurs sont regroupées par classes de $0,05 \text{ km.h}^{-1}$ par exemple entre 0,10 et 0,15 km.h^{-1} .

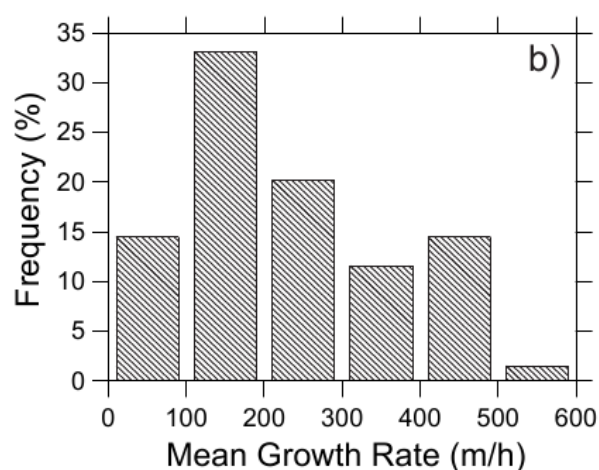


FIGURE 3.13 - Répartition des valeurs du taux de croissance moyen de la couche limite pendant la période principale de croissance au dessus de Leipzig. D'après Baars et *al.* (2008).

sensible qui monte de la ville fait que la couche limite croît plus par temps couvert.

Baars *et al.* (2008) ont aussi présenté une répartition des valeurs du taux de croissance moyen mesuré au-dessus de Leipzig (fig. 3.13). Dans les deux villes, le maximum de la distribution est situé entre 100 et 200 m.h⁻¹, intervalle qui totalise près de 44% des jours clairs à Paris et environ 33% à Leipzig. Les chiffres varient de façon assez similaire pour les classes 0-100 et 200-300 m.h⁻¹, qui regroupent respectivement 18% et 24% des jours à Paris contre 15% et 20% des jours à Leipzig. Le rapport s'inverse au niveau des classes 300-400 et 400-500 m.h⁻¹, qui regroupent seulement 7 et 3% des jours à Paris contre 11 et 15% à Leipzig. À Paris, on a donc plus de jours qu'à Leipzig où le taux de croissance est situé entre 0 et 300 m.h⁻¹ (86 *vs* 68%) mais moins de jours où il est supérieur à 300 m.h⁻¹ (14 *vs* 32%). Cette différence s'explique par le caractère continental plus marqué du climat à Leipzig qui conduit à une convection plus importante.

1.5 Influence des paramètres auxiliaires sur la couche limite

Dans cette partie, on étudie l'influence des paramètres météorologiques sur le maximum journalier de hauteur ($h_{\max}$) et sur le taux de croissance moyen de la couche limite ($\Delta h/\Delta t$). On utilise pour cela les réanalyses du Centre Européen de Prévisions (ECMWF) qui seront présentées dans la partie 2. Les paramètres considérés sont :

- le flux solaire descendant cumulé du lever du jour jusqu'à 18h TU ($F^\downarrow$),
- la température à 2 m à 18h TU (T) qui correspond en général au maximum journalier,
- la fraction en ciel clair (complément de la fraction nuageuse) pour les nuages bas (f),
- la vitesse v_h et direction θ_h du vent horizontal à 10 m,
- la pression de surface P .

Pour le vent, la pression et la fraction en ciel clair, on utilise une moyenne pondérée des valeurs à 6, 12 et 18h TU avec un poids double pour la valeur à 12h TU.

1.5.1 Influence sur le maximum journalier de hauteur

La Table 3.3 donne les corrélations des différents paramètres météorologiques avec le maximum journalier de hauteur de couche limite et entre eux. Le maximum journalier de hauteur est corrélé de façon significative avec le flux solaire descendant ($r = 0,809$), de façon un peu moins marquée avec la température ($r = 0,690$), et partiellement avec la fraction nuageuse ($r = 0,572$). Ces trois paramètres sont également partiellement corrélés entre eux, surtout le flux solaire et la température ($r = 0,777$). En effet, la variabilité de la hauteur de couche limite et de la température est dominée par leur cycle annuel, et celui-ci est directement piloté par le cycle annuel de l'éclairement solaire. La fraction de ciel clair module l'éclairement ($r = 0,599$) et indirectement la température ($r = 0,558$), elle permet d'expliquer une partie de la variabilité intra-saisonnière. Par contre, la vitesse et la direction du vent, ainsi que la pression, ne sont pas du tout corrélées au maximum journalier de hauteur de la couche limite ($|r| < 0,135$), ni entre eux.

La figure 3.14 présente les graphes de dispersion du maximum journalier de hauteur en fonction du flux solaire, de la température et de la fraction en ciel clair. Les points sont colorés afin de distinguer les différentes saisons et mois de

	$h_{\max}$	$F^{\downarrow}$	T	f	v_h	θ_h	P
$h_{\max}$	1,000						
$F^{\downarrow}$	0,809	1,000					
T	0,690	0,777	1,000				
f	0,572	0,599	0,558	1,000			
v_h	-0,135	-0,175	-0,167	-0,021	1,000		
θ_h	-0,012	-0,185	0,085	-0,116	-0,122	1,000	
P	0,069	0,157	0,045	0,005	-0,227	-0,189	1,000

TABLE 3.3 - Matrice de corrélation entre le maximum journalier de hauteur de la couche limite $h_{\max}$, le flux solaire descendant cumulé du lever du jour à 18h TU $F^{\downarrow}$, la température à 2 m T , la fraction f de ciel clair pour les nuages bas, la vitesse v_h et la direction θ_h du vent horizontal à 10 m, et la pression de surface P . Les coefficients sont calculés sur les 247 jours où le maximum de hauteur de couche limite a pu être déterminé.

	Nb pts	$F^{\downarrow}$	T	f
Printemps	48	0,409	0,289	0,137
Été	70	0,612	0,518	0,509
Automne	71	0,569	0,381	0,303
Hiver	58	0,048	0,247	0,396
Total	247	0,809	0,690	0,572

TABLE 3.4 - Corrélation du maximum journalier de hauteur de la couche limite avec le flux solaire descendant cumulé du lever de soleil à 18h TU, avec la température à 2 m, et avec la fraction de ciel clair. Les coefficients sont calculés saison par saison sur les 247 jours où le maximum de hauteur de couche limite a pu être déterminé.

l'année. La Table 3.4 reprend les coefficients de corrélation entre $h_{\max}$, $F^{\downarrow}$, T et f mais en séparant les différentes saisons. La corrélation sera nécessairement moins bonne sur une saison que sur l'année entière car on a retiré le cycle annuel, qui est la variabilité dominante pour $h_{\max}$, $F^{\downarrow}$ et T . Toutefois, cela permet de se faire une idée de la variation de l'influence de ces paramètres avec les saisons.

La dispersion des hauteurs de couche limite par rapport à l'éclairement solaire est très grande (fig. 3.14a) malgré le fait que c'est le paramètre qui lui est le mieux corrélé. On remarque que, de novembre à février, les points sont tous plus ou moins alignés selon une verticale, ce qui se traduit aussi par un coefficient de corrélation quasi nul ($r = 0,048$). Cela signifie qu'en hiver, quand le flux solaire est faible, ce dernier n'est pas le paramètre dominant la variabilité de la couche limite. En effet, en hiver, lorsque le flux solaire est faible, le flux de chaleur sensible dégagé par la ville devient prédominant dans le bilan d'énergie à la surface (cf. annexe A).

Par rapport à la température (fig. 3.14b), la dispersion des hauteurs de couche limite est encore plus grande que par rapport à l'éclairement solaire. Par contre, en hiver, on voit que les points sont mieux répartis et que la corrélation entre $h_{\max}$ et T ($r = 0,247$) est meilleure qu'entre $h_{\max}$ et $F^{\downarrow}$.

Concernant la fraction en ciel clair (fig. 3.14c), on voit que les points en ciel partiellement couvert ($f < 0,9$) sont relativement bien corrélés avec la hauteur de couche limite. Ces points proviennent surtout des mois d'octobre à février ;

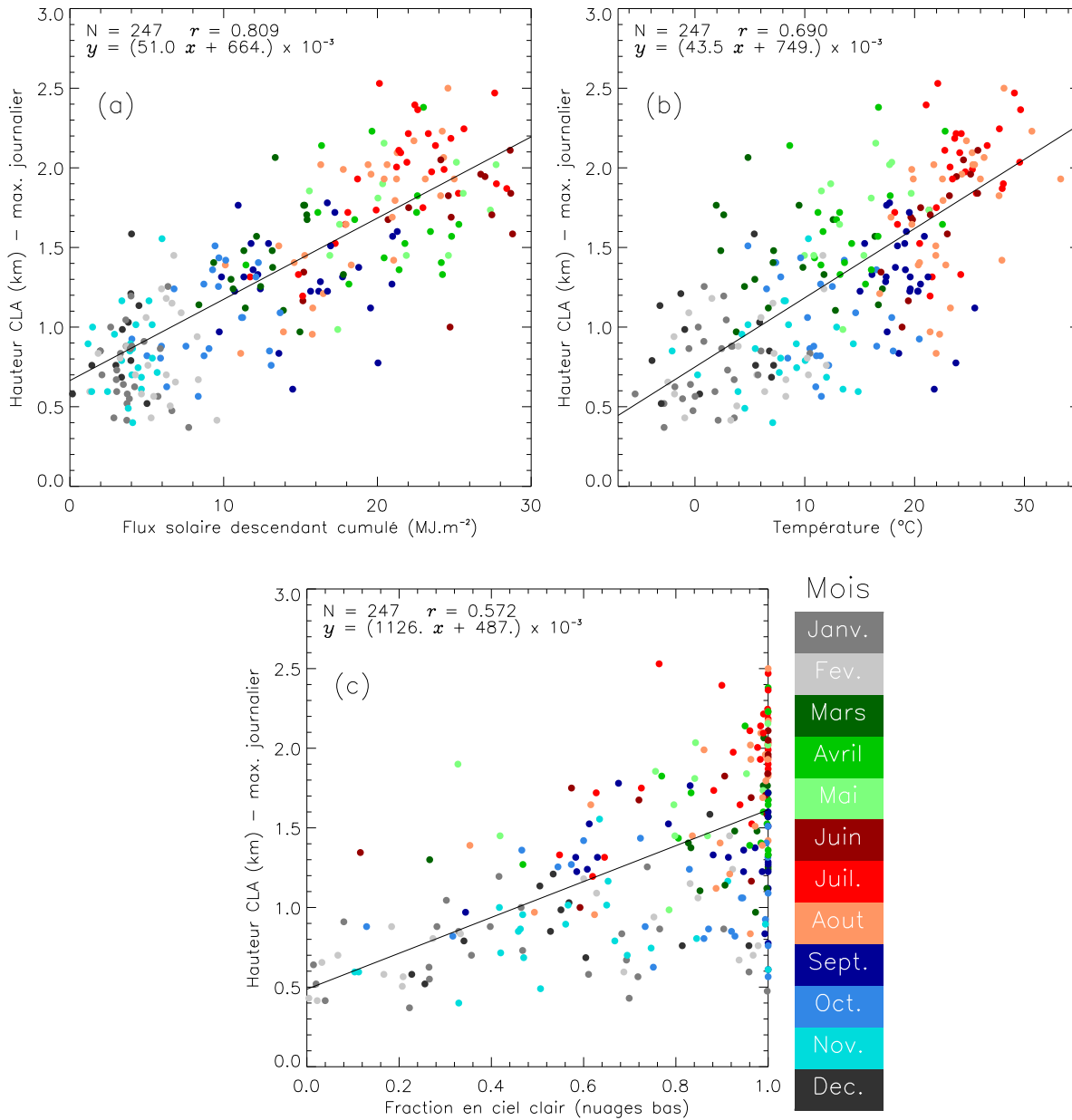


FIGURE 3.14 - Graphes de dispersion et droite de régression linéaire : maximum journalier de hauteur de couche limite en fonction (a) du flux solaire descendant cumulé du lever de soleil à 18h TU, (b) de la température et (c) de la fraction en ciel clair pour les nuages bas. La couleur des points correspond au mois de l'année.

d'ailleurs en hiver, la fraction en ciel clair est le paramètre avec lequel $h_{\max}$ est le moins mal corrélé ($r = 0,396$). Par contre, lorsque le ciel est totalement dégagé ($f \simeq 1$), la hauteur de couche limite peut aller de 0,5 à 2,5 km car le flux solaire descendant redevient le paramètre dominant la variabilité de la couche limite.

En conclusion, le flux solaire apparaît comme le paramètre dominant la variabilité du maximum journalier de hauteur de la couche limite. Si on prend un modèle simple à un seul paramètre, la régression linéaire de $h_{\max}$ en fonction de

	$h_{\max}$	$F^\downarrow$	T	f
$\Delta h/\Delta t$	0,584	0,425	0,378	0,362

TABLE 3.5 - Corrélation entre le taux de croissance moyen de la couche limite $\Delta h/\Delta t$ et son maximum journalier de hauteur $h_{\max}$, le flux solaire descendant cumulé du lever du jour à 18h TU $F^\downarrow$, la température à 2 m T , la fraction en ciel clair pour les nuages bas f . Les coefficients sont calculés sur les 190 jours où le taux de croissance de la couche limite a pu être déterminé.

$F^\downarrow$ donne :

$$h_{\max} = (664 \pm 6) + (51,0 \pm 0,3) \times F^\downarrow \quad (3.2)$$

avec $h_{\max}$ en mètres et $F^\downarrow$ en MJ.m⁻² (voir fig. 3.14a).

1.5.2 Influence sur le taux de croissance moyen

La Table 3.5 donne la corrélation du taux de croissance moyen de la couche limite avec le maximum journalier de hauteur et les paramètres auxiliaires. Dans un premier temps, on constate que ce n'est pas parce que la couche limite atteint de grande hauteurs qu'elle croît plus vite : le taux de croissance moyen n'est que moyennement corrélé au maximum journalier de hauteur. En effet, plusieurs scénarii peuvent conduire au même maximum journalier tout en produisant des taux de croissance moyens très variables : croissance progressive se poursuivant jusque dans l'après-midi ou bien croissance très rapide entre 9h et 12h TU suivie d'une stagnation.

Les trois paramètres auxiliaires sont faiblement corrélés avec le taux de croissance. Même en les combinant (régression linéaire à 3 paramètres) le coefficient de corrélation global atteint seulement 0,547. Malheureusement, la dynamique de la couche limite est beaucoup plus difficile à prévoir que son résultat en fin de journée. Pour cela, il faudrait prendre en compte l'évolution de la fraction nuageuse et donc du flux solaire au cours de la journée. Il faudrait aussi retirer les jours où le passage d'un front fait que le comportement de la couche limite ne dépend plus uniquement de paramètres locaux.

2 Comparaison des mesures lidar avec les réanalyses ECMWF

Après avoir étudié la variabilité de la couche limite au-dessus de Paris, nous allons maintenant utiliser les observations du lidar de la station Qualair pour valider les hauteurs de couche limite fournies dans les réanalyses du Centre Européen de Prévisions à Moyen Terme (European Center for Medium-Range Forecast ou ECMWF).

2.1 Présentation des réanalyses ERA-interim

Les réanalyses ERA-Interim constituent le produit ECMWF le plus récent (Simmons et al., Winter 2006/07). Leur production a démarré en 2006 et elles couvrent la période 1979-présent. La résolution native du modèle comprend 60

niveaux verticaux (jusqu'à 0,1 hPa) sur une grille horizontale T255 (~ 78 km entre les points). Les sorties sont ensuite réduites à 37 niveaux de pression, dont environ 10 se situent à moins de 3 km d'altitude, et recalculées sur une grille horizontale régulière. Dans les produits Climserv utilisés ici, il s'agit d'une grille $0,75 \times 0,75^\circ$ (~ 80 km de côté à la latitude de Paris). Le point de grille le plus proche de Paris se situe à 13,2 km de la station Qualair, dans le bois de Verrières (coordonnées $48,75^\circ$ N - $2,25^\circ$ E, fig. 2.4), ce qui rend inutile une interpolation aux coordonnées exactes de la station.

L'assimilation des données se fait selon un système variationnel à 4 dimensions, sur les 12h précédant l'analyse (Andersson et Thépaut, spring 2008, Dee et *al.*, 2011). La hauteur de couche limite n'est pas un paramètre directement assimilé, mais elle est présente via les profils de température et d'humidité mesurés par les radiosondes.

En interne, le modèle ne calcule pas l'épaisseur de la couche limite mais se contente de définir quels niveaux sont dans ou hors de la couche limite (ECMWF, 2007). Toutefois, une hauteur est calculée au niveau des sorties en utilisant la méthode du soulèvement de parcelle (ou méthode du nombre global de Richardson) proposée par Troen et Mahrt (1986). Le nombre global de Richardson (ou *bulk Richardson number*, noté Ri_b) correspond au rapport entre l'énergie potentielle de convection disponible (EPCD) et le cisaillement du vent, calculés entre le niveau du sol et une altitude z . Dans le modèle ECMWF, le sommet de la couche limite est défini comme l'altitude où $Ri_b(z)$ passe sous la valeur critique de 0,25. Concrètement, le nombre global de Richardson est calculé entre le niveau du modèle le plus proche du sol et les niveaux suivants. L'altitude du sommet de la couche limite est alors interpolée linéairement entre les niveaux du modèle encadrant la valeur critique.

Le pas de temps natif du modèle est de 15 minutes mais les sorties sont données aux quatre principales heures synoptiques : à 0, 6, 12 et 18h TU. Or, dans le chapitre 4 nous aurons besoin de la hauteur de couche limite aux heures de passage des satellites (vers 10h30), il faudra donc interpoler entre les sorties à 6 et 12h TU. C'est pourquoi dans la partie 2.2, nous commencerons par comparer les observations du lidar avec le modèle aux heures de sortie (midi principalement) avant d'aborder le problème de l'interpolation dans la partie 2.4.

2.2 Comparaison aux heures de sortie modèle

Il y a peu de mesures lidar avant 7h ($N = 45$) et après 17h ($N = 59$), on se concentre donc sur les sorties du modèle à 12h TU, que l'on compare aux observations du lidar sur la période 12-13h. La figure 3.15 présente le graphe de dispersion des hauteurs de couche limite du lidar en fonction de celles des réanalyses à 12h TU. Le nombre de points, la corrélation et le résultat de la régression linéaire sont donnés dans la table 3.6.

Le coefficient de corrélation global entre observations et modèle est bon (0,842) et la pente de la régression linéaire est très proche de 1 ($1,030 \pm 0,38$). Au final, la hauteur de couche limite dans le modèle est donc légèrement surestimée avec un biais fixe de +38 m et un biais variable de +3,0%. Ce résultat est contre-intuitif car on s'attend à ce que le modèle sous-estime la hauteur de couche limite puisqu'il ne prend pas en compte l'îlot de chaleur urbain, phénomène dont la dimension est

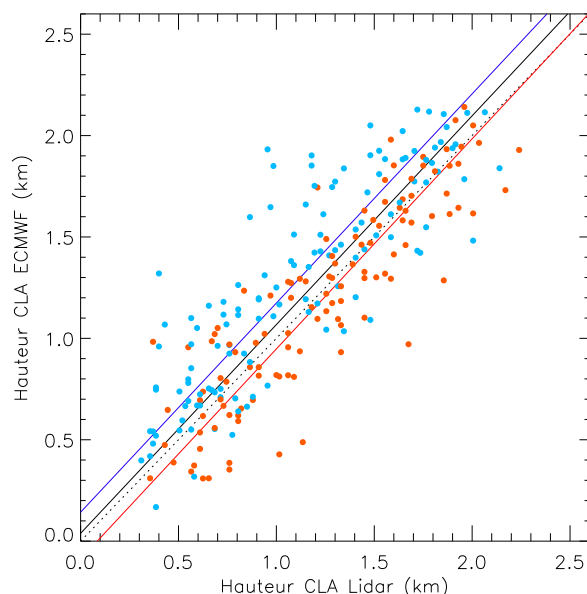


FIGURE 3.15 - Graphe de dispersion des hauteurs de couche limite issues des réanalyses ECMWF (12h TU) en fonction de celles mesurées par le lidar de Qualair (12-13h TU). Le trait pointillé représente la première bissectrice. Les traits pleins représentent la régression linéaire orthogonale sur tous les points (noir) ou sur les seuls jours clairs (rouge) ou nuageux (bleu). Les équations de ces droites sont données dans la table 3.6.

Jours	N	r	Pente	Origine (km)	R^2
Tous	243	0,842	$1,030 \pm 0,038$	$0,038 \pm 0,047$	0,92
Clairs	115	0,882	$1,036 \pm 0,050$	$-0,088 \pm 0,068$	0,94
Nuageux	128	0,852	$1,032 \pm 0,049$	$0.143 \pm 0,056$	0,93

TABLE 3.6 - Comparaison entre les hauteurs de couche limite mesurées par le lidar de Qualair (12-13h TU) et celles issues des réanalyses ECMWF (12h TU) : nombre de points, coefficient de corrélation et résultat de la régression linéaire orthogonale (pente, origine et coefficient de détermination). Il s'agit d'une régression de type RMA (reduced major axis) où abscisse et ordonnée ont un rôle symétrique.

inférieure à la taille de la maille du modèle. Toutefois, si on sépare les jours avec et sans nuages, on voit que le biais fixe est négatif par temps clair (-88 ± 7 m). Cela signifie que, en l'absence de nuages, le modèle a bien tendance à sous-estimer la hauteur de couche limite.

En présence de nuages, le biais fixe est fortement positif ($+143 \pm 6$ m). Cela signifie que le modèle a tendance à surestimer les hauteurs de couche limite par temps couvert, ou plus probablement que le lidar les sous-estime. En effet, le lidar ne permet d'observer que la base des nuages, donc on utilise ce paramètre comme sommet de la couche limite. Toutefois, les cumulus ou les stratus sont en réalité situés dans la couche limite, aussi les mesures lidar conduisent à une sous-estimation de 100 à 200 m pour les cumulus de beau temps, plus pour les stratocumulus. En revanche, la corrélation n'est que légèrement meilleure par temps clair (0,882 *vs* 0,852) et la pente de la régression ne change quasiment pas (1,036 *vs* 1,032).

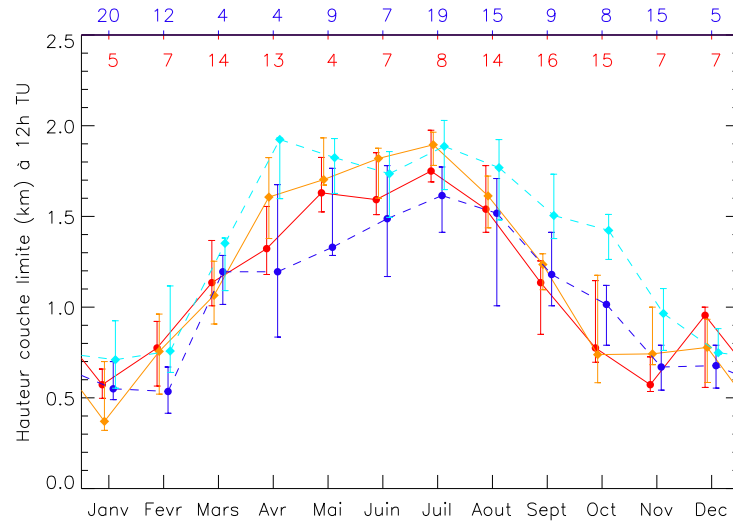


FIGURE 3.16 - Cycle annuel médian de la hauteur de couche limite à 12h TU : les médianes sont calculées sur les seuls jours clairs à partir des mesures du lidar de Qualair (rouge) ou des réanalyses ces mêmes jours (orange). Même chose sur les jours nuageux : lidar (bleu) *vs* modèle (cyan). Les barres d'erreur représentent les 1^{er} et 3^e quartiles.

À 6h TU, la corrélation entre modèle et observations est très faible (0,235) et la pente est très élevée (5,94). En effet, les hauteurs mesurées par le lidar sont toutes dans les 250-600 m alors que le modèle donne des valeurs comprises entre 0 et 1 km. À 18h, la corrélation est tout juste moyenne (0,576) et bien que la pente obtenue soit plus vraisemblable (1,12), la dispersion des points est trop grande pour considérer ce résultat comme significatif. Nous détaillerons ces problèmes dans la sous-partie suivante en observant le cycle diurne.

À partir des mêmes données, on calcule ensuite le cycle annuel médian pour le lidar et le modèle afin de voir quelles périodes de l'année causent le plus de divergence. Il y a trop peu de données à 6h et 17h pour avoir des points chaque mois donc on présente seulement le cycle des hauteurs à 12h (fig. 3.16).

Par temps clair, le modèle sous-estime nettement la hauteur de couche limite à 12h en décembre et janvier. Il s'agit probablement d'un effet de l'îlot de chaleur urbain que la résolution du modèle ne permet pas de prendre en compte alors que son effet est maximal quand le flux solaire est faible, c'est-à-dire en hiver. Ceci dit, le nombre de points est faible de novembre à février donc il est difficile d'en tirer des conclusions, surtout qu'en novembre, on observe à l'inverse une surestimation par le modèle, et un bon accord en février. D'avril à septembre, la tendance est plus nette : le modèle sur-estime la hauteur de couche limite. Cela pourrait indiquer que lorsque le flux solaire est important, le modèle surestime son effet et produit des hauteurs trop importantes.

Par temps couvert, le modèle donne des hauteurs de couche limite plus élevées que le lidar tout au long de l'année, parfois de plusieurs centaines de mètres. Cela confirme le problème lié à la détermination du sommet de la couche limite sur les données lidar nuageuses. Toutefois, on ne peut pas faire autrement que de prendre la base des nuages, et cela n'impactera pas les conclusions sur le dioxyde d'azote puisque les observations par satellite ne sont utilisables que par temps clair.

Remarque : si on remplace les hauteurs mesurées par le lidar sur la période 12-13h par la moyenne entre les périodes 11-12h et 12-13h, la corrélation est très légèrement dégradée (0,835 vs 0,843) et le cycle annuel n'est quasiment pas modifié.

2.3 Comparaison au cycle diurne observé par lidar

Pour déterminer la hauteur de couche limite à l'heure du passage de SCIAMACHY ou GOME-2, il faut interpoler entre le point à 6h et celui à 12h TU. Avant cela, on doit vérifier si le modèle reproduit bien la variation diurne de la hauteur de couche limite par rapport au cycle diurne médian présenté dans la partie 1.4.1. Pour cela, on revient à la figure 3.10, présentant le cycle diurne médian de la hauteur de couche limite aux différentes saisons ; les hauteurs médianes fournies par les réanalyses ECMWF y sont également représentées.

Pour les trois saisons où il y a des mesures lidar avant 7h TU, le modèle prédit des couches limites très fines le matin par temps clair (moins de 200 m) alors que le lidar donne plus de 300 m. La différence est moins marquée par temps couvert mais quand même présente, sauf au printemps où l'accord lidar / modèle est bon. Cet écart matinal est dû à l'îlot de chaleur urbain qui fait que la couche limite ne descend guère sous les 300 m dans le centre de Paris. Or, vu sa résolution, le modèle n'est pas représentatif du centre-ville mais de la campagne environnante, où la couche limite peut devenir très mince la nuit, surtout par temps clair.

À midi, le modèle ne réussit à reproduire les observations qu'en hiver et par temps clair. Toutefois, le cycle annuel (fig. 3.16) nous montre qu'il s'agit plutôt d'un artifice lié à la moyenne de décembre et janvier. Le reste du temps, les réanalyses produisent des hauteurs de couche limite surestimées par rapport au lidar d'environ 150-200 m les jours clairs et 350-400 m les jours nuageux. Par temps clair, les valeurs prédites ne sont pas mauvaises mais le modèle est en avance d'une heure au printemps et en été, et de 4h en automne. Peut-être aussi est-ce dû à un problème dans la paramétrisation de la couche limite dans le modèle. Par temps couvert, le modèle donne des couches limites plus épaisses, ce qui contredit les observations du lidar et fait que l'écart entre les deux est d'autant plus grand. Mais là encore cette différence peut s'expliquer par le fait que le lidar n'observe pas vraiment le sommet de la couche limite.

À 18h, les observations lidar sont très supérieures aux réanalyses en toute saison. Une partie de cette différence s'explique par le biais causé sur les mesures lidar par le phénomène de déentraînement, mais l'îlot de chaleur urbain en est aussi responsable. En effet, la couche limite du modèle suit la décroissance du flux solaire au crépuscule alors qu'en ville, le flux de chaleur sensible relâché par le sol prend le relais et permet de maintenir un peu plus longtemps la couche limite convective.

2.4 Interpolation aux heures de passage des satellites

D'après l'étude du cycle diurne, la hauteur de couche limite fournie par le modèle à 6h TU n'est pas du tout réaliste en milieu urbain. On peut donc douter qu'une interpolation entre les sorties à 6h et 12h TU fournisse un résultat satisfaisant. On va donc tester une autre méthode : établir un facteur de correction pour les hauteurs fournies par le modèle à 12h en se basant sur les observations lidar.

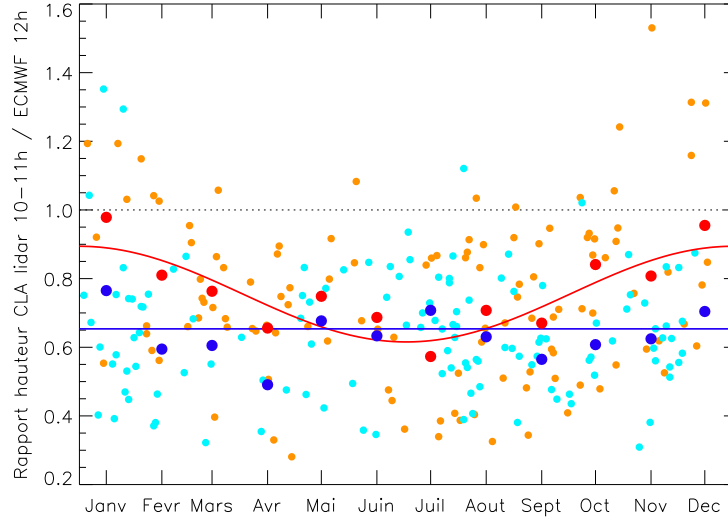


FIGURE 3.17 - Rapport entre la hauteur de couche limite mesurée par le lidar de Qualair (période 10-11h) et les réanalyses ECMWF à 12h TU, en fonction du jour julien. Les petits (resp. gros points) représentent les données individuelles (resp. moyennes mensuelles) des jours clairs (orange/rouge) et des jours nuageux (cyan/bleu). La ligne bleue matérialise la moyenne annuelle du rapport les jours nuageux et la ligne rouge représente la fonction $R_{\sin}(j)$.

On calcule un rapport :

$$R = \left\langle \frac{h_{\text{lid}}(10\text{h}30)}{h_{\text{mod}}(12\text{h})} \right\rangle \quad (3.3)$$

qui pourra être une moyenne mensuelle ou saisonnière, ou encore une fonction du jour julien calculée à partir des observations. Alors $h_{\text{mod}}(10\text{h}30) = R \times h_{\text{mod}}(12\text{h})$

La figure 3.17 présente les valeurs individuelles du rapport R en fonction du jour julien, ainsi que les moyennes mensuelles à partir des 20 mois d'observations de la base de données. La dispersion des points est très grande, avec des valeurs le plus souvent inférieures à 1 du fait de la croissance de la couche limite entre 10h30 et 12h TU. Pour les jours nuageux, la variation du rapport au cours de l'année ne montre pas de tendance claire donc on utilisera la moyenne annuelle $R = 0,654$. Pour les jours clairs, en revanche, il y a un net cycle annuel : R est plus proche de 1 en hiver qu'en été. En effet, on a montré précédemment que le modèle a tendance à surestimer l'épaisseur de la couche limite non nuageuse en été, et à la sous-estimer en hiver (fig. 3.16). Pour obtenir un facteur de correction continu, on ajuste les points par une fonction sinusoïdale du jour julien j :

$$R_{\sin}(j) = 0,139 \cos\left(\frac{2\pi}{365}(j + 6,29)\right) + 0,755 \quad (3.4)$$

Pour tester ces deux méthodes de calcul de la hauteur de couche limite à 10h30, on trace les observations du lidar sur la période 10-11h TU en fonction de la hauteur calculée à 10h30 par interpolation (fig. 3.18a) ou de la hauteur calculée en utilisant le coefficient $R_{\sin}$ (fig. 3.18b). Les coefficients de corrélation et les résultats des régressions linéaires sont donnés dans la table 3.7. On voit que les deux méthodes sont quasi équivalentes : l'interpolation conduit à un très léger mieux sur le coefficient de corrélation (0,656 *vs* 0,611 les jours clairs) mais elle

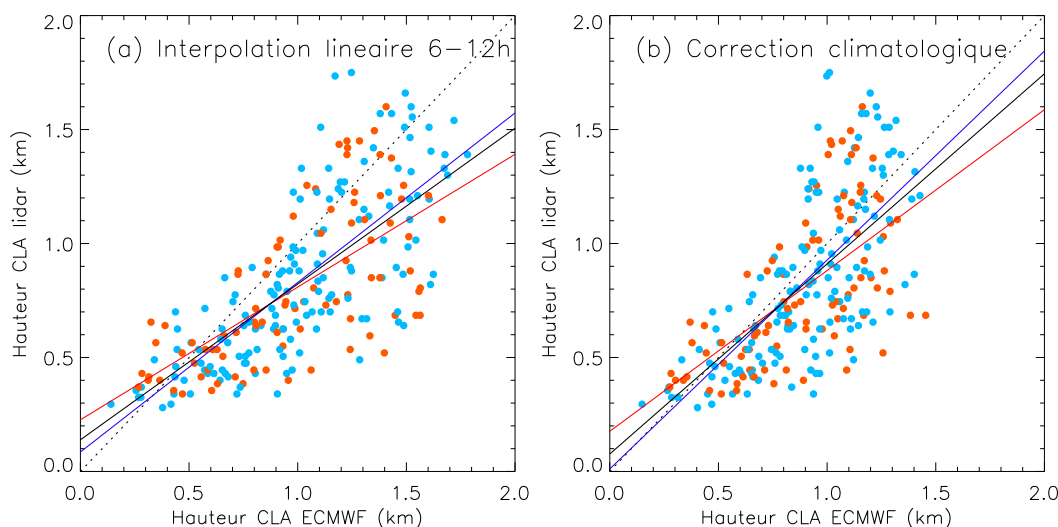


FIGURE 3.18 - Corrélation entre la hauteur de couche limite mesurée par le lidar de Qualair (période 10-11h) et celle calculée à 10h30 à partir des réanalyses ECMWF (a) selon une interpolation linéaire entre 6 et 12h et (b) en utilisant le facteur de correction de l'équation 3.4. Le trait pointillé représente la première bissectrice et les traits pleins la régression linéaire simple ($Y|X$) sur tous les points (noir) ou sur les seuls jours clairs (rouge) ou nuageux (bleu). La table 3.7 donne les équations des droites.

se solde par un biais un peu plus élevé, tant en terme de pente que d'ordonnée à l'origine. L'interpolation conduit à plus de hauteurs sous-estimées à 10h30, ce qui reflète la sous-estimation des hauteurs à 6h due à l'absence de l'îlot de chaleur urbain dans le modèle.

Le cycle annuel médian calculé sur les jours clairs (fig. 3.19a) montre que, de septembre à mars, il y a peu de différence entre les hauteurs calculées par interpolation ou en utilisant le facteur de correction R_{sin} . Par contre, pendant les mois d'avril à août, les médianes des hauteurs « corrigées » sont inférieures de 250 à 400 m à celles des hauteurs interpolées. Cela conduit à un bien meilleur accord des observations lidar avec les hauteurs corrigées sur cette période. Le principal problème concerne la période janvier à avril où les deux types de hauteurs calculées surestiment de 100 à 300 m la hauteur de couche limite par rapport au lidar. Au final, on peut donc dire que les hauteurs corrigées reproduisent globalement mieux le cycle annuel des observations lidar mais avec un gros problème sur les 5 premiers mois de l'année.

Concernant le cycle annuel médian pendant les jours nuageux (fig. 3.19b), on a également peu de différence entre les deux types de hauteurs calculées sur la période septembre à mars. De même, d'avril à août, les hauteurs corrigées sont moins élevées que les hauteurs interpolées mais cette fois-ci, aucune des deux ne donne un résultat satisfaisant puisque comparé au lidar, les hauteurs corrigées sont sous-estimées et les hauteurs interpolées surestimées. Le problème de surestimation sur les premiers mois de l'année se limite désormais à janvier et février par contre, on a maintenant une remontée anormale en octobre/novembre. Au final, l'estimation de la hauteur de couche limite fonctionne moins bien les jours nuageux mais ce n'est pas gênant car, avec les données DOAS, on travaille seulement les jours clairs.

Jours	Calcul CLA	N	r	Pente	Origine (km)
Clairs	Interpolation	91	0,656	$0,582 \pm 0,065$	$0,227 \pm 0,053$
	Coeff. $R_{\sin}$		0,611	$0,706 \pm 0,087$	$0,176 \pm 0,065$
Nuageux	Interpolation	150	0,758	$0,744 \pm 0,047$	$0,086 \pm 0,041$
	Coeff. $R_{\sin}$		0,689	$0,917 \pm 0,011$	$0,011 \pm 0,051$
Tous	Interpolation	241	0,721	$0,684 \pm 0,039$	$0,139 \pm 0,033$
	Coeff. $R_{\sin}$		0,660	$0,834 \pm 0,055$	$0,077 \pm 0,042$

TABLE 3.7 - Comparaison entre les hauteurs de couche limite mesurées par le lidar de Qualair (10-11h TU) et celles calculées à 10h30 à partir des réanalyses ECMWF selon deux méthodes de calcul : interpolation linéaire entre 6h et 12h et coefficient correctif de l'équation 3.4. La table donne le nombre de points N , le coefficient de corrélation r , et le résultat de la régression linéaire simple pour chaque méthode de calcul, en séparant jours clairs et jours nuageux.

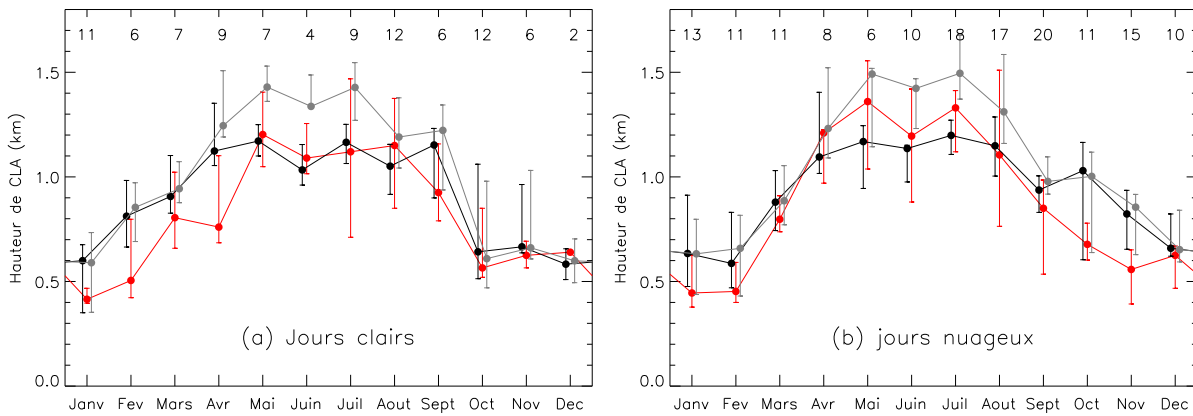


FIGURE 3.19 - Cycle annuel médian des hauteurs de couche limite à 10h30 TU (a) les jours clairs et (b) les jours nuageux. Comparaison des hauteurs mesurées par le lidar de Qualair sur la période 10-11h (en rouge) avec celles calculées à partir des réanalyses ECMWF, soit par interpolation linéaire entre 6 et 12h (en gris), soit en utilisant le facteur de correction de l'équation 3.4 (en noir).

En conclusion, la capacité des réanalyses à prédire les hauteurs de couche limite au-dessus de Paris est relativement limitée. Ce problème est principalement dû aux phénomènes locaux et urbains tels l'îlot de chaleur, non pris en compte dans le modèle global de l'ECMWF. Ainsi, au chapitre 4, lorsqu'on aura besoin de hauteurs de couche limite pour calculer des colonnes de NO_2 les jours sans observations lidar, il faudra tenir compte de la large incertitude introduite par le modèle.

3 Variabilité régionale de la couche limite

Cette partie possède deux objectifs : il s'agit d'une part d'évaluer la représentativité des observations réalisées au niveau de la station Qualair et d'autre part, de vérifier s'il existe des hétérogénéités régionales de la couche limite susceptibles d'affecter le mélange vertical du dioxyde d'azote.

3.1 Les mesures lidar au SIRTÀ

Un second lidar est opéré de façon régulière en Île de France depuis le campus de l'école polytechnique. Celui-ci est situé dans une zone péri-urbaine, à environ 20 km au sud-ouest de Paris (cf. fig. 2.4). L'altitude du site est d'environ 155 m au dessus du niveau de la mer, contre à peu près 55 m pour la station Qualair.

L'instrument est un mini-lidar automatisé fabriqué par la société Leosphere (modèle ALS450) et opéré par le SIRTÀ¹. Il fonctionne à une longueur d'onde de 355 nm et avec une résolution de 15 m en altitude et de 30 s en temps.

Les données sont traitées par le SIRTÀ pour la détection de la couche limite et des nuages, au moyen de leur algorithme STRAT. Le sommet de la couche limite est déterminé grâce à une transformée à ondelettes et les nuages sont repérés avec des seuils sur le rapport signal/bruit. Par contre, STRAT travaille à partir du RCS non corrigé du facteur de recouvrement donc il ne permet pas d'observer de façon fiable les couches limites inférieures à 300 m. De plus, la longueur d'onde UV est moins propice à l'observation de la stratification atmosphérique car le contraste y est moins bon entre la diffusion de Mie et la diffusion Rayleigh. Par conséquent, on s'attend à ce que les mesures de nuit ne soient pas représentatives et à ce que l'algorithme confonde parfois la couche limite avec la couche résiduelle quand le gradient entre les deux est faible.

Au traitement du SIRTÀ, j'ai ajouté une condition de continuité temporelle simple (démarrage vers 300 m d'épaisseur puis suivi de la couche limite avec une variation de 140 m maximum entre deux profils). Toutefois, le soir, cette méthode a l'inconvénient de continuer à suivre la couche résiduelle plutôt que la nouvelle couche limite nocturne. Ensuite, pour chaque plage d'une heure, la médiane de tous les points donne la mesure horaire, à comparer avec les observations réalisées à Qualair.

Bien que les mesures du lidar du SIRTÀ aient une très bonne couverture temporelle seuls les mois de juillet à octobre 2009 et d'avril à août 2010 ont été traités avec STRAT sur la période où il y a des données à Qualair. On n'a donc pas de données en hiver et le printemps et l'automne seront biaisés vers la partie chaude de la saison.

3.2 Comparaison statistique Qualair / SIRTÀ

La figure 3.20(a) présente le graphe de dispersion des hauteurs horaires de couche limite observées au SIRTÀ (h_S) en fonction de celles observées à Paris (h_Q). Une majorité des points est située légèrement sous la première bissectrice, ce qui montre que l'épaisseur de la couche limite est un peu plus élevée dans le centre de Paris. Par temps clair, on trouve toutefois un nombre non négligeable de points pour lesquels la hauteur à Paris est très inférieure à la hauteur à Palaiseau et qui correspondent à des moments où STRAT confond la couche résiduelle et la couche limite. Hormis cette différence, la répartition des points nuageux et dégagés est à peu près similaire.

Pour contourner le problème de la couche résiduelle, on considère plutôt la médiane de la différence entre Paris et Palaiseau que la moyenne (table 3.8). La différence absolue est de 127 m, ce qui correspond à une différence relative de 11%,

1. SIRTÀ = Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique

	Jours	N	r	$h_Q - h_S$ (m)	$(h_Q - h_S)/h_Q$ (%)
Données horaires	Tous	724	0,851	127	10,7
	Clairs	303	0,780	112	10,5
	Nuageux	421	0,912	127	10,7
Max. Journalier	Tous	57	0,886	98	5,4
	Clairs	25	0,938	127	7,2
	Nuageux	32	0,889	37	1,9

TABLE 3.8 - Comparaison entre les hauteurs de couche limite mesurées par les lidars de Qualair et du SIRTa, soit en moyenne horaire, soit en maximum journalier : nombre de points N , coefficient de corrélation r et médiane de la différence absolue (en m) ou relative (en %).

valeur qui ne dépend presque pas de la couverture nuageuse. À part ce décalage, l'accord est bon entre les deux instruments puisque la corrélation atteint 0,851. À cause des erreurs dues à la couche résiduelle, qui se produisent exclusivement par temps clair, la corrélation est meilleure par temps couvert (0,912 *vs* 0,780).

La figure 3.20(b) est similaire à la figure 3.20a mais elle présente seulement les maxima journaliers de la hauteur de couche limite. Le nombre de points est beaucoup plus limité et cette fois-ci, on observe un comportement différencié selon le type de jour : les jours nuageux, la couche limite a tendance à monter plus haut au SIRTa tandis que les jours clairs, c'est toujours à Paris qu'elle croît le plus. La médiane de la différence absolue est donc beaucoup plus élevée les jours dégagés (127 m, 7%) que les jours nuageux (37 m, 2%).

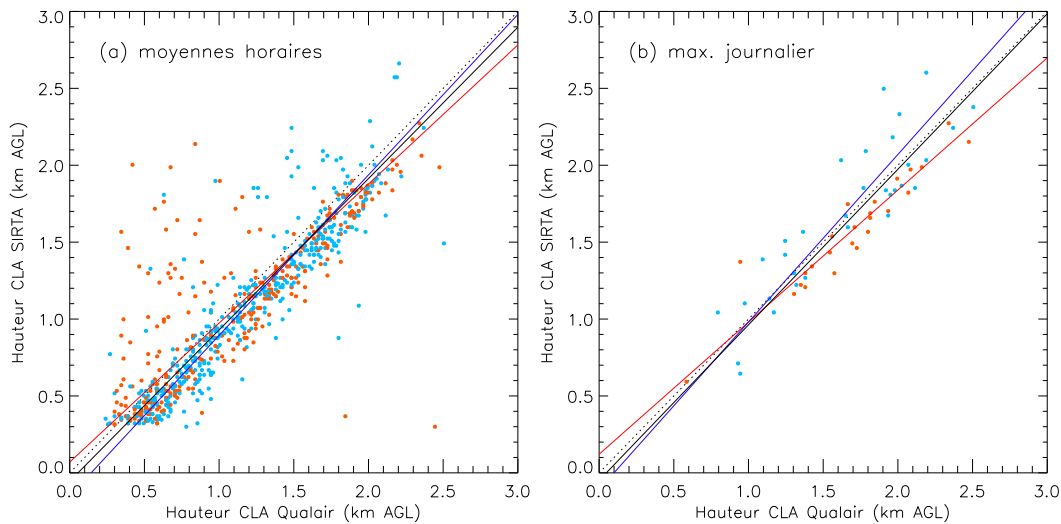


FIGURE 3.20 - Hauteurs de couche limite (en km AGL) mesurées par le lidar du SIRTa en fonction de celles mesurées par le lidar de Qualair : (a) moyennes horaires et (b) maximum journalier. Le classement des points comme nuageux (bleus) ou dégagés (orange) est celui des données de Qualair. Le trait pointillé représente la première bissectrice et les traits pleins la régression linéaire orthogonale (RMA) sur tous les points (noir) ou sur les seuls jours clairs (rouge) ou nuageux (bleu).

3.3 Cycle diurne

Le nombre de jours traités avec l'algorithme STRAT n'étant pas assez nombreux et ne couvrant pas toute l'année, on n'a pas assez de points pour calculer un cycle annuel médian. On peut toutefois calculer le cycle diurne médian pour les trois saisons sur lesquelles il y a des données.

Printemps (fig. 3.21a)

Il y a peu de différence entre Qualair et le SIRTa avant 10h TU (à 5h30, le point n'est pas significatif car il n'inclut qu'un seul jour). À partir de 10h, la couche limite urbaine devient plus épaisse que la couche limite péri-urbaine ; la différence entre les deux fluctue entre 80 et 190 m mais sans montrer de tendance claire.

La courbe grise incluant tous les jours de mesure au SIRTa permet de voir le résultat des mesures de nuit, pour lesquelles il n'y a pas de données concomitantes à Qualair. Sans surprise, les épaisseurs de couche limite observées de nuit sont biaisées vers les fortes valeurs par le problème du recouvrement et la difficulté à distinguer couche limite et couche résiduelle. Après 21h TU, la couche limite retombe mais pas suffisamment pour que la valeur à 23h reboucle sur celle à 0h. En effet, l'utilisation de la continuité temporelle (plus les deux problèmes cités plus haut) fait qu'il est difficile de discerner la formation de la nouvelle couche limite nocturne.

Été (fig. 3.21b)

Avant 8h TU, la couche limite est plus épaisse dans Paris d'environ 50 à 150 m et elle croît légèrement alors qu'à Palaiseau, elle reste stable jusqu'au début de la phase convective vers 8h-9h TU. Le reste de la journée, le comportement de la couche limite estivale est assez similaire à celui du printemps. Les hauteurs atteintes sont seulement 100 m plus élevées en été qu'au printemps et la différence Qualair - SIRTa fluctue dans les mêmes valeurs (entre 80 et 200 m). Cette faible différence printemps / été n'est guère surprenante car ici le « printemps » se réduit aux mois d'avril et mai 2010, avec un mois d'avril exceptionnellement ensoleillé. Avant 5h et après 19h TU, on observe les mêmes problèmes de sur-estimation qu'au printemps.

Automne (fig. 3.21c)

La différence de comportement entre Paris et Palaiseau est beaucoup plus grande en automne qu'aux deux autres saisons. Avant 10h TU, les mesures du SIRTa sont clairement biaisées vers la couche résiduelle car on observe une légère diminution des hauteurs entre 7 et 11h. Si on se restreint à la période 10h-15h TU, la différence Qualair - SIRTa fluctue entre 110 et 300 m. Après 15h, l'écart entre les deux sites est faible et la couche limite se remet à croître au-dessus de Paris, mais comme le nombre de points décroît aussi, il peut s'agir d'un artéfact. Les jours où les mesures se prolongent le plus tard sont ceux de septembre, où le soleil se couche encore tard. Par rapport aux points de milieu de journée, les points de fin d'après-midi sont donc biaisés vers la partie chaude de la saison.

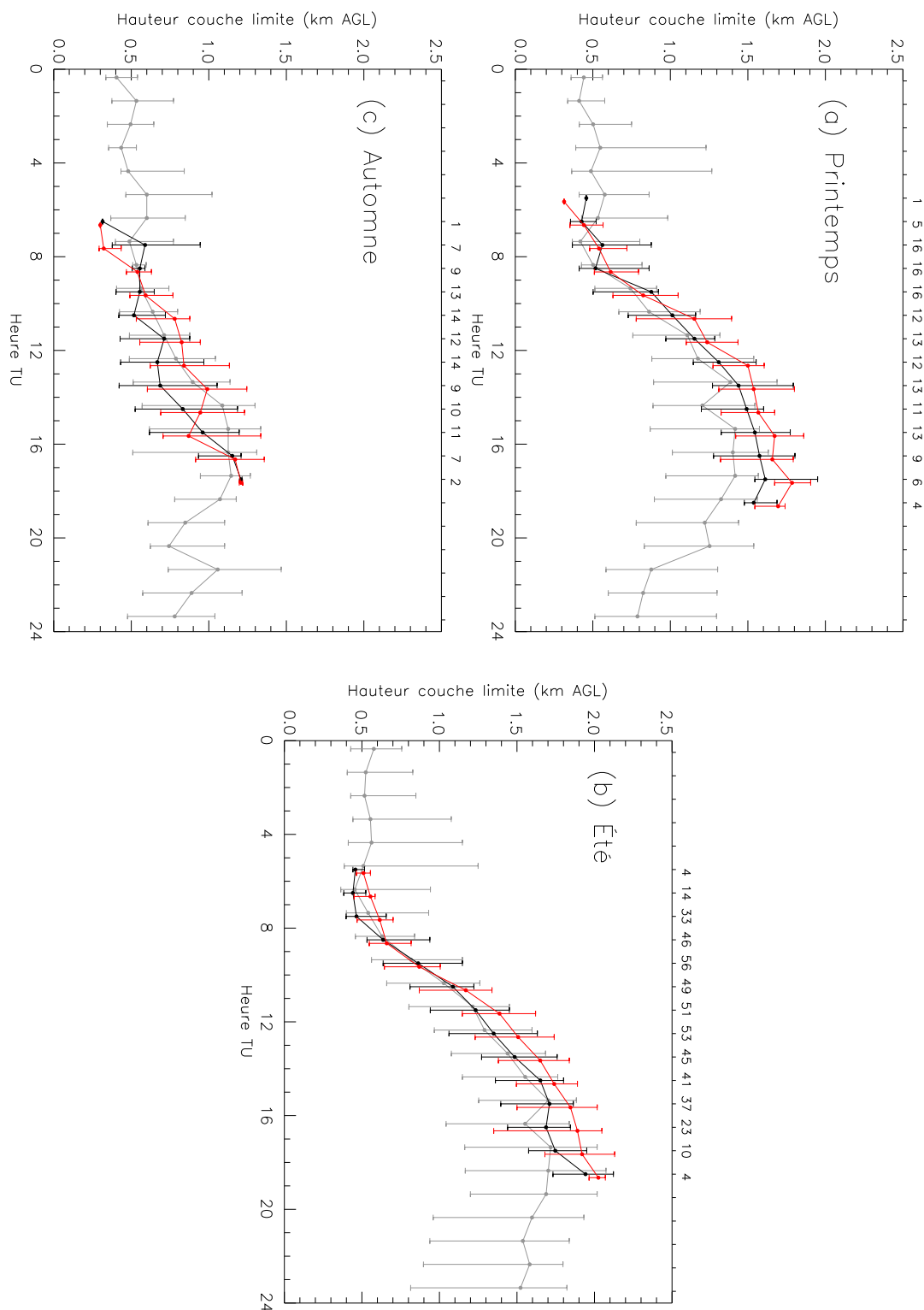


FIGURE 3.21 - Cycle diurne médian de la couche limite observé par les lidars de Qualair (rouge) et du SIRTa. La médiane du SIRTa est calculée sur tous les jours (gris) ou sur les seuls jours où il y a des observations à Qualair (noir).

3.4 Discussion

Dans le sud-est des USA, plusieurs auteurs ont mis en évidence un phénomène appelé « dôme urbain », e.g. Spangler et Dirks (1974) à St Louis, Missouri, Trainer et *al.* (1995) à Birmingham, Alabama et Angevine et *al.* (2003) à Nashville, Tennessee. Dans des conditions anticycloniques, ils ont observé que la couche limite monte environ 400 à 500 m plus haut – et jusqu’à 700 m – au-dessus de la ville que dans les zones rurales environnantes. Le dôme se développe dans la matinée, atteint son maximum autour du midi solaire et persiste jusqu’en milieu d’après-midi.

En revanche, les mesures réalisées en Île de France pendant la campagne ECLAP (Étude de la Couche Limite dans l’Agglomération Parisienne) n’ont montré qu’une faible différence diurne entre le centre-ville et la périphérie (Dupont et *al.*, 1999). La couche limite atteint bien des hauteurs plus élevées dans Paris mais le dôme est peu développé puisque la différence est seulement de 100 à 200 m avec Palaiseau. Les mesures régulières faites depuis la station Qualair et le SIRTa viennent confirmer ces résultats sur un plus grand nombre de jours. On ne peut pas conclure sur l’hiver mais aux trois autres saisons, on peut dire que pendant la journée, l’épaisseur de la couche limite est quasi homogène à l’échelle d’une maille de 20 à 30 km autour de Paris.

Angevine et *al.* (2003) à Nashville et Dupont et *al.* (1999) à Paris ont également observé une croissance plus précoce de la couche limite urbaine, qui commence à croître de 1h à 1,5h plus tôt que dans les zones rurales alentour. Par contre, la comparaison des mesures de Qualair et du SIRTa en cycle diurne médian ne montre pas vraiment de différence dans le début de la période principale de croissance.

4 Conclusions

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié la variabilité de la couche limite au-dessus de Paris à l’aide des 20 mois de mesures du lidar de la station Qualair. Dans un premier temps, nous avons observé la variabilité annuelle du maximum journalier de hauteur de couche limite. Les hauteurs de couche limite sont maximales en juillet (environ 2 km) et minimales en janvier (850 m). D’après nos mesures, la couche limite atteint des hauteurs beaucoup plus élevées au printemps qu’en automne. Cela peut venir du fait que le printemps 2010 a été plus ensoleillé que la moyenne, tandis que l’automne 2010 a été très froid. Toutefois, cette dissymétrie entre printemps et automne se retrouve dans les mesures réalisées à Leipzig (Baars et *al.*, 2008), où le climat est comparable. De façon générale, le cycle annuel à Paris est semblable à ceux observés pour les villes allemandes de Hambourg (Matthias et Bösenberg, 2002) et Leipzig (Matthias et *al.*, 2004, Baars et *al.*, 2008).

Dans un second temps, nous avons observé le cycle diurne de la couche limite au-dessus de Paris, entre 6h et 19h, puisque nous ne disposons pas de mesures de nuit. Avant 8h TU, l’épaisseur de la couche limite oscille entre 350 et 500 m, ce qui montre que l’îlot de chaleur urbain réussit à maintenir une couche limite relativement épaisse pendant la nuit. L’heure où la couche limite commence à croître suit le cycle annuel du lever de soleil et la croissance démarre peu avant 9h TU en été contre plus de 11h en hiver. De façon surprenante, la couche limite cesse aussi de monter un peu plus tôt en été qu’en hiver. La répartition des valeurs

du taux de croissance moyen de la couche limite montre une claire saisonnalité, avec une distribution qui se décale vers les fortes valeurs au printemps et en été. Par rapport à Leipzig, la distribution est relativement proche mais les très fortes valeurs ($> 300\text{m.h}^{-1}$) sont moins fréquentes à Paris, où le climat est moins continental.

La variabilité du maximum journalier de hauteur de la couche limite est principalement influencée par le flux solaire ($r=0,81$) sauf en hiver où c'est la fraction nuageuse qui domine. Le taux de croissance moyen est moins lié aux paramètres locaux que le maximum journalier de hauteur ($r=0,58$ avec le flux solaire). Il faudrait prendre en compte la variation du flux solaire et de la couverture nuageuse dans la journée, et isoler les jours où un front passe, pour améliorer les résultats.

Dans une seconde partie, nous avons réalisé une comparaison entre les observations du lidar de Qualair et les réanalyses ERA-interim de l'ECMWF. Globalement, l'accord entre les sorties du modèle à 12h TU et les mesures du lidar pour la période 12h-13h est bon ($r=0,84$, pente=1,03) bien que la dispersion soit importante. Par temps couvert, le modèle donne des hauteurs de couche limite plus élevées mais cette différence s'explique par le fait que le lidar ne permet d'observer que la base du nuage. Par temps clair, la comparaison en cycle annuel montre que le modèle surestime la hauteur de couche limite à 12h pendant les mois d'avril à septembre, c'est-à-dire quand le flux solaire est dominant. Pendant les 3 mois d'hiver, c'est plutôt l'inverse (sous-estimation par le modèle).

Si on compare les sorties du modèle à 6, 12 et 18h avec le cycle diurne des observations lidar, on peut voir que le modèle sous-estime fortement la hauteur de couche limite le matin car il ne prend pas en compte l'îlot de chaleur urbain. Inversement, le modèle sur-estime la hauteur de couche limite à 12h, sauf en hiver. La différence est d'environ 150-200 m en l'absence de couverture nuageuse. Les valeurs données par le modèle à 12h TU sont observées par le lidar environ 1h plus tard au printemps et en été et 4h plus tard en automne. Cette avance du modèle sur les observations peut provenir d'un problème dans la paramétrisation de la couche limite.

Pour calculer la hauteur de couche limite à l'heure du passage des satellites observant la colonne de NO_2 (vers 10h30) à partir des réanalyses, nous avons testé deux méthodes : soit une interpolation linéaire entre 6h et 12h, soit un coefficient correctif à la valeur à 12h. Ce coefficient est calculé à partir des valeurs du ratio entre les observations du lidar sur la période 10h-11h et les sorties du modèle à 12h, dont la variabilité est modélisée par un cycle annuel sinusoïdal. Aucune des deux méthodes ne donne de très bons résultats en raison de la grande variabilité de la couche limite ($r=0,61$ et $0,66$ pour les jours clairs). Avec le coefficient correctif, les points sont toutefois un peu moins dispersés et la pente de la régression est plus proche de 1 ($0,71$ vs $0,58$ par temps clair). Le cycle annuel à 10h30 montre que le coefficient correctif donne de bons résultats de mai à décembre mais conduit à une forte surestimation de la hauteur de couche limite le reste de l'année. Avec l'interpolation, les résultats sont mauvais de janvier à juillet. On préférera donc le coefficient correctif empirique lorsqu'on aura besoin de la hauteur de couche limite pour calculer des colonnes de NO_2 .

Dans une troisième partie, nous avons étudié la variabilité régionale de la couche limite en Île de France. Pour cela, nous avons comparé les observations du lidar de la station Qualair avec celles du lidar du SIRTa, situé à Palaiseau, 20 km au

sud-ouest de Paris. L'accord entre les mesures horaires de la hauteur de couche limite par les deux instruments est très bon ($r=0,85$) mais ne concerne que des valeurs de jour puisqu'on n'a pas d'observations de nuit à Qualair. La couche limite est un peu plus épaisse dans Paris, avec une différence médiane de 127 m ou 11%, peu dépendante de la couverture nuageuse. Les valeurs du maximum journalier de hauteur mesurées par les deux instruments sont aussi en bon accord ($r=0,89$) avec une différence médiane de 98 m ou 5,4%. La différence en maximum journalier est plus marquée par temps clair que couvert (127 m *vs* 37 m).

Les données disponibles au SIRTa permettent de calculer le cycle diurne médian sur trois saisons. Les résultats sont assez similaires au printemps et à l'été hormis l'extension maximale de la couche limite qui est plus élevée en été. Le matin, on observe peu de différence entre Paris et Palaiseau bien qu'on s'attende à voir un effet de l'îlot de chaleur urbain. Toutefois, les mesures du SIRTa, tout comme celles de Qualair, ne permettent pas d'observer les couches limites fines donc la statistique est biaisée vers les couches limites épaisses. Avant 10h TU, la couche limite croît de manière similaire en centre-ville et en banlieue puis la couche limite parisienne se détache et devient plus élevée de 80 à 200 m. En automne, l'écart après 10h est plus important puisqu'il va de 110 à 300 m. Ces mesures sont cohérentes avec celles de la campagne ECLAP (Dupont et *al.*, 1999) bien que nos observations ne mettent pas en évidence une croissance plus précoce de la couche limite en centre-ville.

Chapitre 4

Variabilité du dioxyde d'azote en Île de France

Après avoir étudié la variabilité de la hauteur de couche limite en Île de France, nous allons maintenant nous intéresser à la variabilité de NO_2 , à la lumière des résultats du précédent chapitre. Pour commencer, nous observerons la variabilité horizontale et verticale des concentrations de NO_2 au voisinage de la surface, à l'aide des mesures du réseau AIRPARIF (partie 1). Nous étudierons la variabilité des concentrations de surface en centre ville, puis celle du gradient de concentration entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel. Enfin, nous passerons à la variabilité des gradients horizontaux de concentration entre l'amont, le centre et l'aval de Paris. Cette partie nous permettra d'identifier les paramètres qui influencent la variabilité des concentrations et de formuler des hypothèses quant au calcul des colonnes.

Dans la partie 2, nous comparerons les mesures intégrées entre elles, c'est-à-dire le SAOZ avec SCIAMACHY ou GOME-2. En raison de la grande incertitude qui entache les mesures spectroscopiques, la comparaison point à point ne constituera qu'une partie de l'étude, qui s'appuiera également sur la comparaison des cycles annuels et hebdomadaires.

Ensuite, dans la partie 3, nous étudierons le lien entre la colonne troposphérique au-dessus de Paris, la concentration au sol et la hauteur de couche limite. Nous commencerons par observer la variabilité des colonnes mesurées par le SAOZ et comment celle-ci diffère de la variabilité des concentrations. Puis nous étudierons l'influence de la hauteur de couche limite sur le lien entre concentration au sol et contenu intégré et nous établirons une relation statistique entre les observations du lidar, d'AIRPARIF et du SAOZ. Cette relation empirique nous permettra de discuter le mélange vertical de NO_2 dans la couche limite parisienne. Nous étudierons enfin la capacité des différentes hypothèses de la partie précédente, ainsi que de la relation empirique, à reproduire par le calcul la variabilité des observations du SAOZ et des satellites.

Enfin, dans la partie 4, nous présenterons un cas d'étude de huit jours au début de la campagne MEGAPOLI été. Après une rapide introduction sur la situation météorologique, nous présenterons l'évolution des concentrations de NO , NO_2 et O_3 , au regard de la variabilité des hauteurs de couche limite. Puis nous étudierons l'évolution des colonnes de NO_2 pendant cette même période telle qu'observée par le SAOZ et les deux satellites, ainsi que la capacité des différentes méthodes

de calcul à reproduire cette variabilité. Enfin, nous discuterons de l'influence des différents régimes chimiques sur la relation entre contenu intégré, concentration et hauteur de couche limite. Cela nous permettra de détailler les conditions dans lesquelles la formule empirique trouvée dans la partie précédente est valable ou non.

Sommaire

1	Variabilité des concentrations près de la surface	115
1.1	Variabilité au niveau du sol en centre-ville	115
1.1.1	Cycle annuel et diurne	115
1.1.2	Cycle hebdomadaire	116
1.2	Gradient de concentration vertical	118
1.3	Gradient de concentration horizontal	120
1.4	Conclusions pour le calcul des colonnes de NO_2	123
2	Variabilité des colonnes intégrées	124
2.1	Analyse statistique	125
2.2	Variabilité annuelle	128
2.3	Variabilité hebdomadaire	129
3	Lien entre concentrations de surface et contenu intégré	131
3.1	Variabilité des colonnes du SAOZ	131
3.1.1	Cycle annuel et diurne	131
3.1.2	Cycle hebdomadaire et diurne	132
3.2	Relation statistique entre colonne et concentration	133
3.3	Comparaison aux colonnes calculées	137
3.3.1	Analyse statistique	137
3.3.2	Variabilité annuelle	140
3.3.3	Variabilité hebdomadaire	142
4	Étude de cas MEGAPOLI	144
4.1	Contexte météorologique	145
4.2	Évolution des concentrations	145
4.3	Évolution des colonnes	148
4.4	Régimes chimiques et relation entre concentration et colonne	151
5	Discussion	153
5.1	Profils de NO_2 dans la couche limite	153
5.1.1	Régime du titration du NO en altitude	153
5.1.2	Régime de titration de l'ozone	155
5.2	Modèle explicatif	156
6	Conclusions	157

1 Variabilité des concentrations près de la surface

Dans un premier temps, nous allons observer la variabilité des concentrations de surface en centre-ville (partie 1.1). Ensuite, nous observerons la différence entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel (partie 1.2) afin d'étudier le gradient vertical entre couche de surface et couche mélangée le jour ou couche résiduelle la nuit. Puis nous nous intéresserons aux gradients horizontaux de concentration et à leur dépendance par rapport à la direction du vent (partie 1.3). Enfin, nous résumerons les conséquences qu'ont ces observations sur le calcul de la colonne de NO_2 en vue d'une comparaison avec les mesures intégrées (partie 1.4). Dans toute cette partie, on travaille sur l'ensemble des mesures AIRPARIF de 2005 à 2010.

1.1 Variabilité au niveau du sol en centre-ville

Comme on l'a vu dans l'état de l'art, les NO_x présentent une forte variabilité annuelle, et diurne liée à celle du temps de vie photochimique, ainsi qu'une forte variabilité hebdomadaire liée à la modulation des émissions anthropiques par l'activité économique. Pour commencer, nous allons étudier cette variabilité au centre-ville de Paris. Ici, on travaille sur la moyenne des concentrations mesurées par les six stations de fond urbain parisiennes, notée C_{im} (pour *intra-muros*).

1.1.1 Cycle annuel et diurne

La figure 4.1 présente la médiane de C_{im} en fonction de l'heure (TU) et du mois de l'année. Lue dans la direction horizontale / verticale, il s'agit donc d'une représentation du cycle diurne / annuel. De façon attendue, il y a globalement plus de NO_2 en hiver – où le temps de vie photochimique est plus long – qu'en été. Les concentrations médianes sont maximales en février et minimales en août ($62 \text{ vs } 36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pendant le pic du matin et $34 \text{ vs } 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au minimum de nuit). Pendant les mois de mai à août, il y a beaucoup moins de NO_2 que le reste de l'année et parmi ces quatre mois, juillet et août présentent des concentrations médianes inférieures de 4 à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ par rapport à mai et juin. Ceci est dû à la diminution du trafic automobile pendant les vacances d'été, la route représentant un peu plus de la moitié des émissions de NO_x en Île de France. D'autre part, la diminution très marquée entre avril et mai est probablement liée à l'arrêt des dispositifs de chauffage.

Le cycle diurne comporte deux pics de concentration associés aux heures de pointe pour le trafic routier et la consommation de chauffage et d'électricité. Le pic du matin correspond aux heures du pic de circulation – 7-10h locales soit 6-9h TU de novembre à mars et 5-8h d'avril à octobre – et se décale une heure plus tôt avec le passage à l'heure d'été. Inversement, le pic du soir se produit environ une heure plus tard en été (19-21h TU soit 21-23h TL) qu'en hiver (17-19h TU soit 18-20h TL), ce qui fait qu'en été, il ne correspond pas du tout aux heures de pointe du trafic (17-20h LT). En effet, en été, le soleil se couche après le pic d'émissions du soir. Or, au crépuscule, l'équilibre entre la photolyse du NO_2 et la réaction entre l'ozone et NO se trouve rompu. Il y a alors titration de l'ozone par le monoxyde d'azote, ce qui régénère une quantité importante de NO_2 et décale le pic de concentration dans le temps.

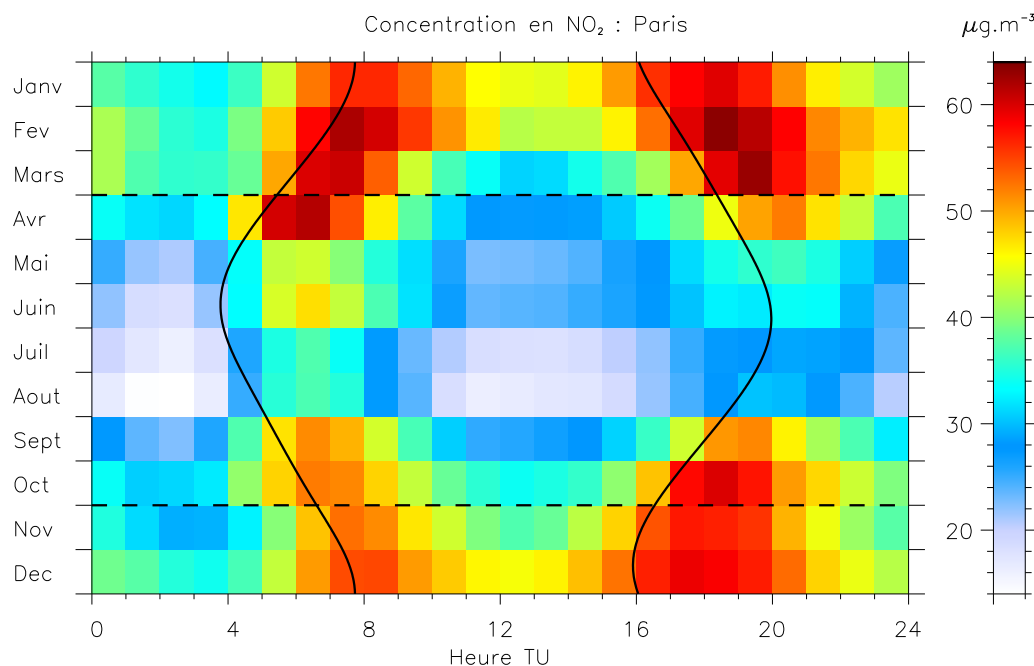


FIGURE 4.1 - Concentration médiane de NO_2 dans Paris en fonction de l'heure TU et du mois de l'année. Les lignes noires signalent les transitions entre heure d'été (TU+2h) et d'hiver (TU+1h) et l'heure du lever / coucher de soleil.

D'autre part, l'amplitude relative des deux pics varie au cours de l'année. En automne/hiver, le pic du soir est aussi intense que celui du matin alors qu'en été, le pic est beaucoup plus marqué le matin que le soir. Cette différence est due à la fois à la photochimie et à la dilution verticale. En hiver, la couche limite est fine et le NO_2 reste piégé près du sol, où il peut s'accumuler pendant toute la journée car son temps de vie est long. Inversement, en été, seule une partie du NO_2 émis le matin subsiste le soir et il a été ventilé dans une couche limite beaucoup plus épaisse.

1.1.2 Cycle hebdomadaire

La figure 4.2 présente la médiane de C_{im} en fonction de l'heure locale et du jour de la semaine. Les médianes sont calculées après normalisation de C_{im} par le ratio médiane mensuelle / médiane annuelle, ceci afin de s'affranchir de la variabilité annuelle. Le passage en heure locale permet de mieux relier la variabilité des concentrations à celle des émissions.

Le cycle diurne des jours ouvrés (lundi à vendredi) est conforme aux observations faites sur la figure 4.1, avec un pic du matin correspondant aux heures de pointes du trafic (7-10h), mais un pic du soir retardé par rapport aux heures de pointe (19-22h au lieu de 17-20h). Le samedi, le pic du soir est presque aussi important que les jours ouvrés mais le pic du matin est beaucoup moins marqué. Quant au dimanche, s'il subsiste un accroissement de la concentration dans la soirée, il n'y a rien le matin.

Entre les pics du matin et du soir, les concentrations diminuent et passent par un minimum entre 13h et 16h TL et un autre entre 2h et 5h TL. La nuit, l'export

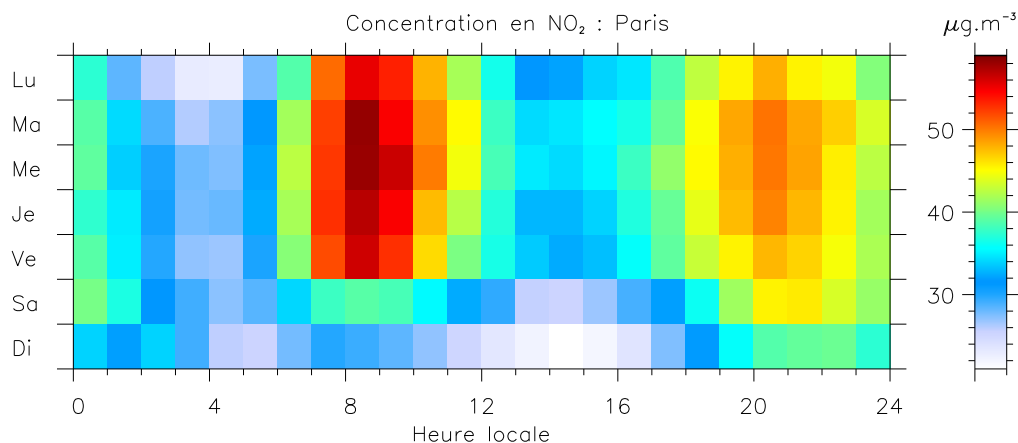


FIGURE 4.2 - Concentration médiane de NO_2 dans Paris en fonction de l'heure locale et du jour de la semaine. Les médianes sont calculées à partir des concentrations normalisées par le rapport entre la médiane mensuelle et annuelle de la concentration.

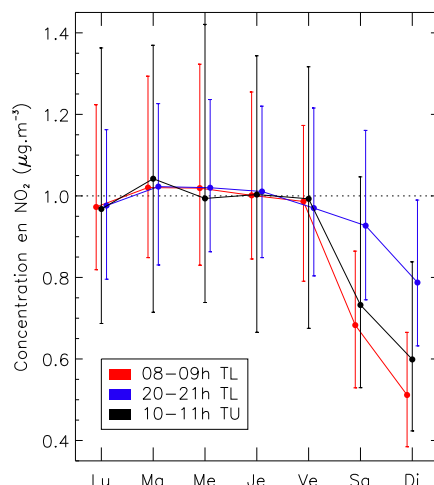


FIGURE 4.3 - Concentration médiane de NO_2 dans Paris aux heures de pointe (8-9h et 20-21h locales) et à l'heure de passage des satellites (10-11h TU) en fonction du jour de la semaine. Les médianes sont calculées à partir des concentrations normalisées par la concentration médiane du mois. Le résultat est ensuite normalisé par la moyenne des jours ouvrés (Lu-Ve). Les barres d'erreur représentent les 1^{er} et 3^e quartiles.

hors de la ville par le vent fait diminuer les concentrations. Pendant la journée, s'y ajoute l'effet de la dilution verticale et de la dégradation photochimique des NO_x . Les concentrations de nuit reflètent celles de la journée précédente avec des niveaux plus faibles dans les nuits du samedi au dimanche, puis au lundi.

Pour quantifier la diminution des concentrations le week-end, on a représenté le cycle hebdomadaire médian aux heures de pointe (8-9h et 20-21h locales) mais normalisé à 1 par la moyenne des jours ouvrés (fig. 4.3). La diminution est effectivement plus marquée le matin puisqu'on observe 32% de NO_2 en moins le samedi et 49% le dimanche. Le soir, diminution n'est que de 7,3% le samedi et de 21% le dimanche. Cela traduit la prédominance du trafic routier parmi les sources de NO_x .

en Île de France : le week-end, les concentrations de NO_2 reflètent directement la diminution de la circulation le week-end. Sur la même figure, on a représenté également le cycle hebdomadaire pour l'heure de passage des satellites (10-11h TU). La variabilité au sein d'un même jour est beaucoup plus grande car ici, on ne corrige pas le passage à l'heure d'été. La diminution des concentrations par rapport aux jours ouvrés est de 27% le samedi et 40% le dimanche.

1.2 Gradient de concentration vertical

Nous allons maintenant comparer la variabilité de la concentration au niveau du sol avec celle de la concentration en altitude, au niveau du sommet de la Tour Eiffel (300 m au-dessus du sol). Plutôt que la différence brute entre les deux, il est plus intéressant de calculer la différence relative $\Delta_{\text{im/TE}} = (C_{\text{im}} - C_{\text{TE}})/C_{\text{im}}$ où C_{TE} est la concentration au sommet de la Tour Eiffel. La figure 4.4 représente la médiane de $\Delta_{\text{im/TE}}$ en fonction de l'heure TU et du mois de l'année.

Sans surprise, la différence est toujours positive car il y a plus de NO_2 au niveau du sol (dans la couche de surface) qu'au sommet de la Tour Eiffel (dans la couche mélangée ou la couche résiduelle). De plus, le gradient est systématiquement plus élevé la nuit (entre 55 et 75%) que le jour (entre 25 et 40%). En effet, la nuit, la Tour Eiffel est dans la couche résiduelle donc totalement isolée du sol alors que pendant la journée, elle se trouve dans la couche mélangée et reçoit des émissions fraîches via la convection. La diminution du gradient ne se produit pas à l'aube mais environ 2-3h plus tard, au moment où la couche limite devient convective et commence réellement à monter. Cela se traduit également par un retard d'environ

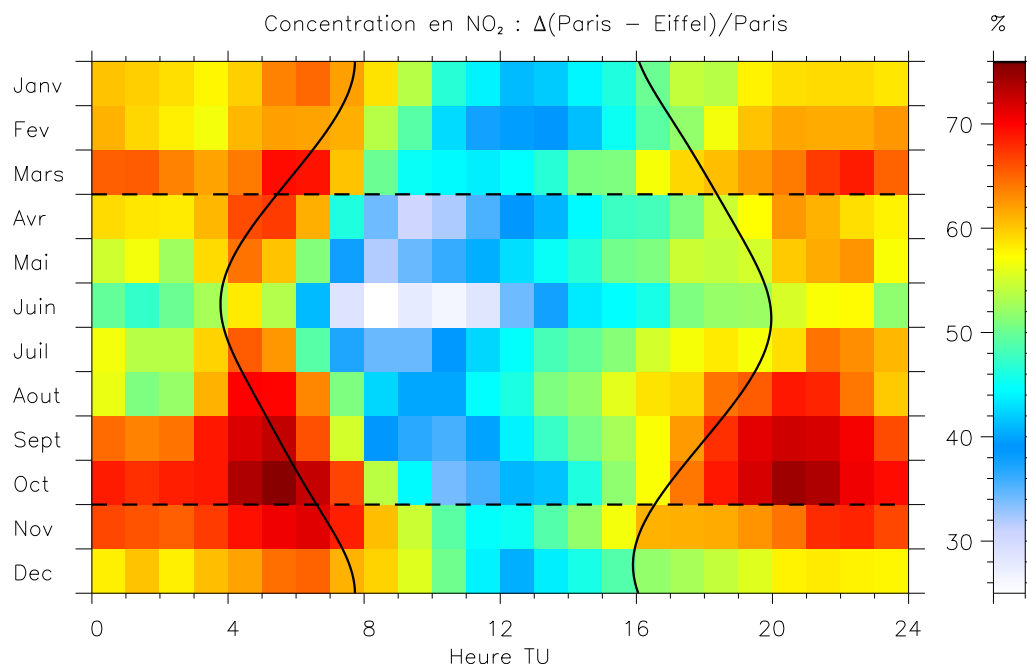


FIGURE 4.4 - Médiane de la différence relative de concentration en NO_2 (Paris-Tour Eiffel)/Paris (en %) en fonction de l'heure TU et du mois de l'année.

2h du pic de concentration matinal par rapport au niveau du sol¹.

De façon plus surprenante, on remarque que les faibles valeurs de gradient ne coïncident pas avec les périodes d'activité convective : d'avril à septembre, le gradient ré-augmente dans l'après-midi bien que la couche limite reste convective jusque peu avant le crépuscule. Le pic du soir est d'ailleurs quasiment invisible au niveau de la Tour Eiffel¹, même en été où il se produit de jour. Il semble donc que le mélange vertical entre le sol et 300 m d'altitude soit maximal le matin, pendant la phase de croissance rapide de la couche limite. Cependant, cette période correspond aussi à un maximum d'émissions au niveau du sol, il est donc difficile de dire quel phénomène (vitesse d'entraînement, flux de NO_x émis...) est responsable de la forte diminution du gradient vertical le matin.

La diminution globale des valeurs du gradient pendant les trois mois d'hiver – par rapport aux mois voisins de novembre et mars – est due à une augmentation importante des concentrations. Les concentrations au sommet de la Tour Eiffel en milieu de journée passent d'environ 20 µg/m³ en novembre et mars, à environ 30 µg/m³ de décembre à février. Comme les concentrations augmentent aussi au niveau du sol (de 33 à 45 µg/m³), on peut attribuer cette variation des concentrations et du gradient à l'augmentation du temps de vie photochimique du NO₂ pendant les mois d'hiver.

Pour observer l'influence de la dilution verticale, on peut représenter la concentration C_{im} au niveau du sol en fonction de l'épaisseur de la couche limite h mesurée par le lidar de Qualair (fig. 4.5). On se limite aux observations réalisées entre 12h et 13h TU pour deux raisons : d'une part, cette période est située hors des pics d'émissions donc la concentration y est plus représentative du niveau de fond urbain, et d'autre part, en se plaçant au voisinage du midi solaire, on s'affranchit de la variation saisonnière de l'heure de lever de soleil et donc de démarrage de la montée de la couche limite.

Sans surprise, malgré une très grande dispersion, la concentration est globalement plus élevée quand une couche limite peu épaisse confine le NO₂ près du sol. Il s'agit là surtout d'un effet conjoint de la variabilité annuelle du temps de vie de NO₂ et de la hauteur de couche limite : en hiver, la couche limite est fine et le temps de vie long, donc les concentrations élevées, et *vice versa*. La décroissance des concentrations avec les hauteurs de couche limite est d'autant plus rapide que cette hauteur est faible, et au-delà de 1,3 km, on observe plus d'effet de l'épaisseur de couche limite.

Si l'on fait l'hypothèse d'une dilution verticale pure, sans transformation photochimique du NO₂ ni export par le vent en altitude, alors la concentration de surface doit varier comme l'inverse de la hauteur de couche limite. Toutefois, une régression par une fonction inverse pure ($C_{\text{im}} = a/h$) ne marche pas très bien : il faut ajouter une constante ($C_{\text{im}} = a/h + b$). Cela signifie qu'on ne dilue pas C mais une concentration effective $C - b$ où b peut s'interpréter comme un effet du gradient entre couche de surface et couche mélangée. Ceci dit, vu la forte dispersion des points, une régression par une fonction exponentielle ($C_{\text{im}} = a \exp(-h/b) + c$ comme dans Schäfer et al. (2006)) produit un résultat équivalent en terme de résidu. Il est donc impossible en l'état de trancher sur la façon dont le NO₂ se mélange dans la couche limite.

1. D'après le cycle hebdomadaire/diurne des concentrations au sommet de la Tour Eiffel, qui n'est pas présenté ici.

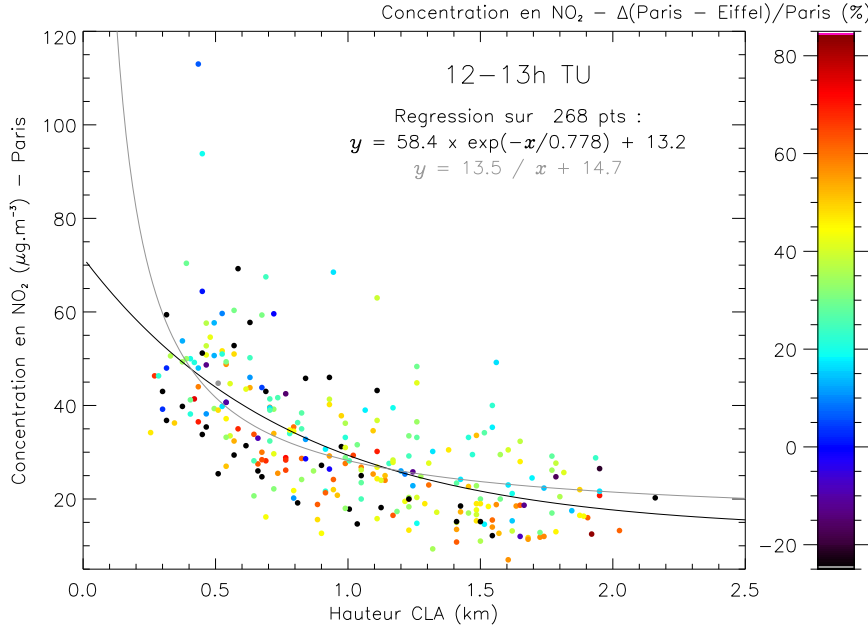


FIGURE 4.5 - Concentration en NO_2 au niveau du sol sur la période 12-13h TU en fonction de la hauteur de couche limite mesurée par le lidar de Qualair. Les points sont colorés en fonction de la différence relative de concentration (Paris-Tour Eiffel)/Paris (en %). Régression par une fonction exponentielle ($C_{\text{im}} = a \exp(-h/b) + c$) ou inverse ($C_{\text{im}} = a/h + b$).

La couleur des points correspondant à la différence relative $\Delta_{\text{im/TE}}$, on peut également observer la variabilité du gradient vertical en fonction de la hauteur de couche limite. On pourrait s'attendre à ce que le gradient vertical augmente avec l'épaisseur de la couche limite— car le mélange est plus facile dans une faible épaisseur — or on ne peut observer aucune tendance claire. On a vu plus haut que c'est plutôt lors de la phase de croissance rapide de la couche limite que le mélange est le plus efficace. Toutefois, si on trace le gradient $\Delta_{\text{im/TE}}$ en fonction du taux de croissance horaire de la couche limite dh/dt (non montré ici), on n'observe pas non plus de tendance claire. Il semble donc que l'existence du gradient dépende peu de l'épaisseur de la couche limite et de sa croissance mais plutôt du niveau d'émissions.

1.3 Gradient de concentration horizontal

Dans cette partie, on n'utilise pas la totalité des onze stations de banlieue mais on isole, pour chaque période horaire, celles qui se situent en amont de Paris ou en aval (dans le panache). Si on cherchait à évaluer précisément l'import/export de NO_2 vers/depuis Paris, il faudrait disposer de trajectoires et de rétro-trajectoires (calculées à l'aide d'un modèle lagrangien) qui permettraient de déterminer l'« empreinte » de chaque station de mesure. Toutefois, on cherche plutôt à étudier l'influence que la hauteur de couche limite peut avoir sur les gradients horizontaux de concentration, et à évaluer l'effet de ces gradients sur les observations par satellite. On définit donc simplement l'amont et l'aval comme des cônes de largeur angulaire

90 ° et 45 ° autour de la direction du vent de surface², et dont la pointe serait située à Qualair (cf. annexe D). On calcule alors une concentration amont (C_{mt}) et aval (C_{vl}) à partir de la moyenne des stations situées dans le cône amont ou aval.

La variabilité annuelle, hebdomadaire et diurne de C_{mt} et C_{vl} (non présentée ici) est similaire à celle de la concentration de surface dans Paris – plus de NO_2 en hiver, pics le soir et le matin, creux en juillet/août etc. – mais à des niveaux de concentration moindres. En effet, les stations utilisées pour déterminer C_{mt} et C_{vl} sont situées en proche ou moyenne couronne (distance maximale à Qualair 12,2 km), dans une zone où les émissions de NO_x sont également importantes. Il est plus intéressant d'observer la variabilité du gradient horizontal, tout en s'affranchissant du niveau absolu de concentration, c'est pourquoi on calcule les différences relatives par rapport à Paris $\Delta_{im/mt} = (C_{im} - C_{mt})/C_{im}$ et $\Delta_{im/vl} = (C_{im} - C_{vl})/C_{im}$. La figure 4.6 présente la médiane de $\Delta_{im/mt}$ et $\Delta_{im/vl}$ en fonction de l'heure TU et du mois de l'année.

Amont (Fig. 4.6a)

Sans surprise, il y a toujours moins de NO_2 en amont qu'en centre-ville ($\Delta_{im/mt}$ est toujours positif). Pendant la journée, le gradient relatif est minimal en décembre (21%) et maximal en juin (36%). $\Delta_{im/mt}$ augmente progressivement pendant les 3 à 4h suivant le lever de soleil pour atteindre son maximum entre 12h et 15h TU. Cette concordance avec le maximum annuel et diurne de l'activité photochimique montre que le gradient amont/centre pendant la journée est principalement d'origine photochimique. En effet, la production d'ozone à partir des émissions de NO_x et de COV prend du temps : le niveau d'ozone augmente donc entre l'amont et le centre de Paris. Or, en première approximation, le bilan des réactions R 1 à R 3 permet d'écrire :

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k \times [\text{O}_3]}{J_{\text{NO}_2}} \quad (4.1)$$

où k_3 est la constante cinétique de la réaction entre NO et O_3 et où J_{NO_2} est le taux de photolyse de NO_2 . Ce dernier dépend du flux solaire, qui est homogène sur toute la région, tandis que les concentrations d'ozone sont plus faibles en amont. En conséquence, l'équilibre NO_2/NO est plus favorable à NO_2 en centre-ville.

Après le coucher de soleil, le gradient relatif diminue d'environ 10%. D'octobre à février, cette diminution dure environ 4h puis le gradient réaugmente, alors que le reste de l'année on n'observe pas ce « trou ». En effet, en été la titration de l'ozone au crépuscule permet de maintenir des concentrations plus élevées en centre-ville. En hiver, la quantité d'ozone disponible est beaucoup plus faible et le pic d'émission dû au trafic se produit pendant ou juste après le crépuscule. La photochimie n'est alors pas là pour compenser l'existence d'émissions en banlieue également. De plus, le partitionnement des émissions entre Paris et sa banlieue est potentiellement différent le soir en hiver, où le chauffage résidentiel tient une part plus importante. Or ces émissions, contrairement au trafic qui converge vers Paris, ont tendance à être plus réparties dans toute la région.

Pendant la nuit, le gradient relatif décroît pour atteindre son minimum dans les heures précédant l'aube, minimum dont la valeur est plus proche de zéro en

2. Le critère de sélection est plus restrictif en aval pour s'assurer que les stations choisies sont bien dans le panache urbain.

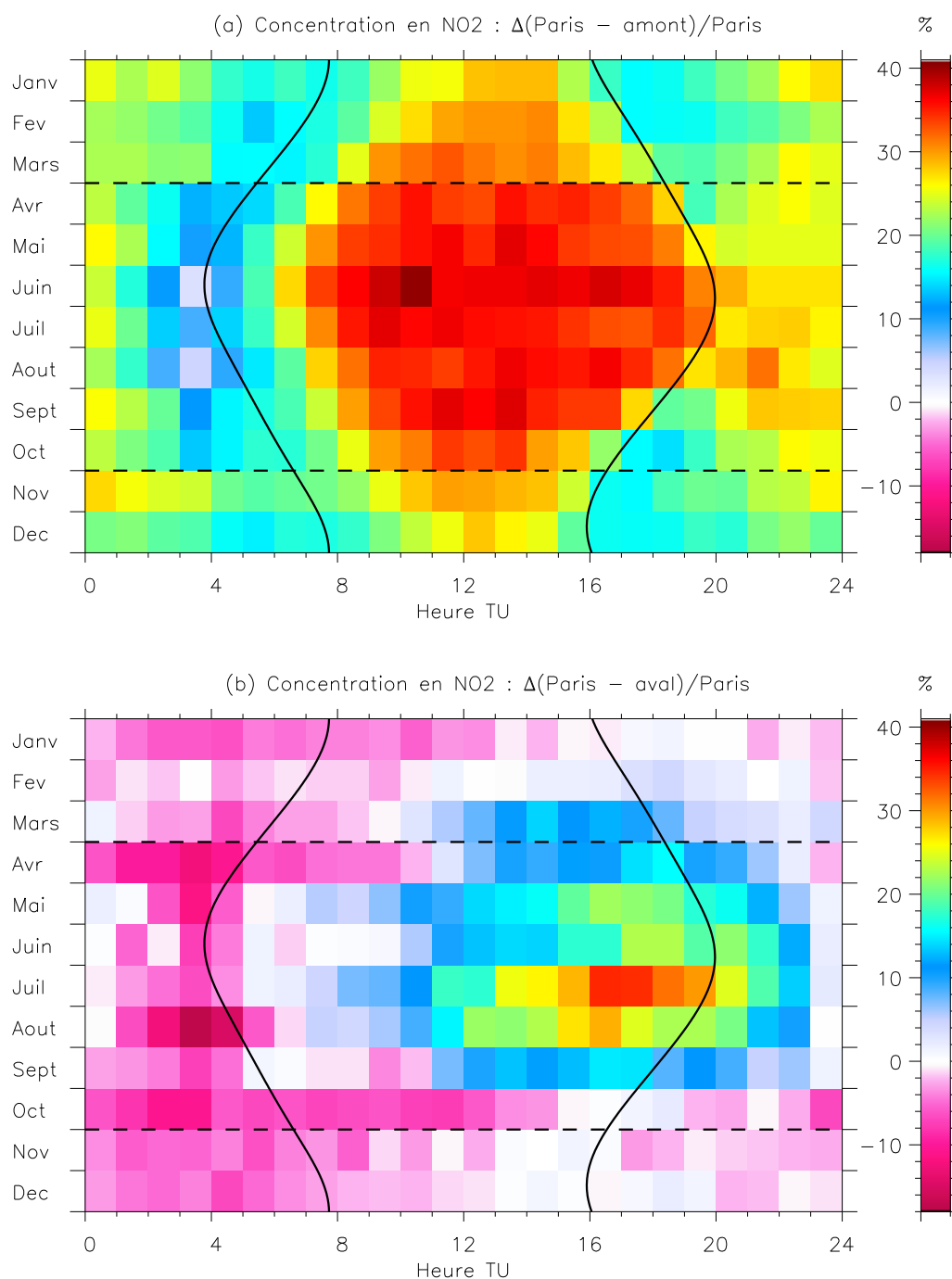


FIGURE 4.6 - Médiane de la différence relative de concentration en NO₂ (Paris-banlieue)/Paris (en %) en fonction de l'heure TU et du mois de l'année. En haut (resp. bas), la concentration en banlieue est prise en amont (resp. aval) de Paris. Les lignes noires signalent les transitions entre heure d'été (TU+2h) et d'hiver (TU+1h) et l'heure du lever / coucher de soleil.

été (3% en juin) qu'en hiver (11% en décembre). Ce minimum nocturne est très marqué du lundi au vendredi, il reste visible dans une moindre mesure le samedi mais est totalement absent le dimanche³. Cette diminution nocturne du gradient est due à l'export des NO_x hors de Paris par le vent, en l'absence d'émissions fraîches. En effet, dans Paris, la chute nocturne des concentrations due à l'export est plus marquée qu'en amont, car on part d'un niveau plus élevé. Et le week-end, alors que les émissions sont moindres, l'effet de l'export sur le gradient disparaît.

Aval (Fig. 4.6b)

En toute logique, le gradient entre Paris et l'aval est globalement plus faible qu'entre Paris et l'amont. $\Delta_{\text{im/vl}}$ prend même souvent des valeurs négatives (jusqu'à -18%) la nuit et plutôt en hiver. En effet, pendant la nuit, les émissions s'interrompent et l'export conduit alors à des concentrations plus élevées en aval, donc un gradient négatif. Comme en amont, ce phénomène est moins marqué le week-end.

Pendant la journée, le gradient redevient positif de mars à septembre, mais avec des valeurs beaucoup plus faibles (10 à 25% contre à 45% à l'amont). Ici, il ne s'agit pas de l'effet d'une variation du ratio $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ puisqu'il y a également de l'ozone en aval, mais plutôt d'un problème de dilution verticale dans la couche limite. La nuit, le matin et en hiver, la couche limite est fine et les NO_x sont piégés près du sol. Ainsi, lors de l'export, ils s'accumulent dans la couche limite et impactent fortement les concentrations mesurées en aval. Par contre, pendant la journée en été, les NO_x émis en centre-ville montent en altitude et sont exportés dans la couche mélangée. Leur impact sur les concentrations en aval au niveau du sol est alors beaucoup plus faible.

Les mois de juillet et août sont particuliers puisque les valeurs du maximum journalier du gradient y sont très supérieures à celles observées en mai/juin et septembre, et comparables à celle du gradient centre/amont. Ce maximum, est dû à la forte baisse des concentrations en centre-ville c'est-à-dire de C_{im} au dénominateur, la différence absolue (non montrée ici) étant similaire pendant tous les mois d'avril à août. Par contre, les transitions brutales avril → mai et septembre → octobre, correspondent à une variation des concentrations d'un mois à l'autre plus marquée en aval qu'en centre-ville. Là encore, c'est peut-être dû à l'arrêt / mise en route des systèmes de chauffage.

1.4 Conclusions pour le calcul des colonnes de NO_2

Comme on l'a vu au chapitre 2 (partie 4.3.1), on peut choisir de comparer directement les concentrations mesurées au niveau du sol avec les mesures intégrées (colonnes troposphériques). Toutefois, il est plus intéressant de tenter de calculer des colonnes à partir des mesures *in-situ*, ceci afin de tester différentes hypothèses sur le mélange vertical et horizontal de NO_2 dans la couche limite. Dans tous les cas, on négligera le NO_2 présent dans la troposphère libre, car on considère sa contribution à la colonne troposphérique comme faible devant celle de la couche limite polluée.

Dans la partie 3, on s'intéressera aux effets du gradient vertical de concentration en tentant de faire reproduire aux colonnes calculées la variabilité des colonnes du

3. D'après le cycle diurne/hebdomadaire de $\Delta_{\text{im/mt}}$, qui n'est pas présenté ici.

SAOZ et des satellites. Si on disposait de mesures de concentrations à plusieurs altitudes, il suffirait d'intégrer le profil sur toute la hauteur. Mais on ne dispose que de deux points (sol et sommet de la Tour Eiffel), donc il faut faire une hypothèse sur la forme du profil. Une première méthode consiste à négliger la couche de surface—très riche en NO_2 mais peu épaisse au regard de l'ensemble de la couche limite—dont la contribution à la colonne n'est pas nécessairement très importante. Dans ce cas, on peut considérer le sommet de la Tour Eiffel comme une mesure représentative de la couche mélangée, dans laquelle les concentrations sont homogènes. Alors

$$\Omega_{\text{tr}} = K \times C_{\text{TE}} \times h_{\text{CL}} \quad (4.2)$$

où C_{TE} est la concentration au sommet de la Tour Eiffel (en $\mu\text{g.m}^{-3}$), h_{CL} la hauteur de couche limite (en km), et Ω_{tr} la colonne troposphérique (en molécules par cm^2). Le facteur $K = 1,31.10^{15}$ (unité 10^2kg^{-1}) provient du nombre d'Avogadro et de la masse molaire du dioxyde d'azote. Une seconde méthode consiste à utiliser réellement les deux points (sol et Tour Eiffel) avec une hypothèse sur la forme du profil. On prendra soit un profil linéaire (gradient constant) soit un profil exponentiel pour calculer l'intégrale des concentrations sur l'épaisseur de la couche limite. Un profil linéaire n'est pas physiquement réaliste mais il simule un profil où les concentrations décroissent très vite avec l'altitude.

Les effets du gradient horizontal de concentration seront étudiés indirectement *via* la comparaison entre les observations du SAOZ et des satellites (partie 2) et dans le cas d'étude (section 4.3).

2 Variabilité des colonnes intégrées

Nous allons maintenant comparer les colonnes mesurées par le SAOZ avec celles mesurées par les instruments spatiaux SCIAMACHY et GOME-2. Dans cette section, on sélectionne les pixels dont la fraction nuageuse CF est inférieure à 0,2 et les spectres du SAOZ dont le ratio de flux Φ est supérieur à 0,43 (filtrage des nuages mais pas des aérosols). On testera également des critères plus stricts ($CF < 0,1$ et $\Phi > 0,48$). D'autre part, le SAOZ mesurant un spectre toutes les 15 minutes, on interpole linéairement entre les deux spectres les plus proches de l'heure de survol du satellite.

Le critère de colocalisation choisi pour les observations spatiales est que le pixel doit englober toute la surface de Paris *intra-muros*. On définit Paris comme une zone circulaire de rayon $R_{\text{in}} = 5$ km centrée sur Qualair. Étant donné que le pixel est rectangulaire, la distance entre Qualair et le centre du pixel varie alors entre 15 et 35 km pour GOME-2 et 10-25 km pour SCIAMACHY selon la position du pixel par rapport au centre-ville. Le nombre de pixels vérifiant à la fois cette condition de colocalisation et les critères de qualité évoqués au paragraphe précédent est très limité : 72 pour SCIAMACHY sur 5 ans de données contre 130 pour GOME-2 sur 3 ans, en raison de ses pixels plus larges et de sa meilleure couverture temporelle. Pour GOME-2, on pourra éventuellement tester un critère de colocalisation plus strict : inclure également les départements limitrophes dans le pixel, puisque l'ensemble Paris et première couronne représente presque 80% des émissions de NO_x . Pour cela, le rayon de la zone à inclure est porté à $R_{\text{in}} = 10$ km et dans ce cas, il reste 94 pixels (34 pour SCIAMACHY).

Dans un premier temps, on comparera les mesures point à point puis on analysera les différences dans la variabilité annuelle et hebdomadaire telle qu'observée par les trois instruments.

2.1 Analyse statistique

La figure 4.7a présente le graphe de dispersion des colonnes mesurées par SCIAMACHY en fonction de la colonne mesurée par le SAOZ au même moment. La table 4.1 (partie haute) présente les paramètres statistiques associés à cette comparaison. La dispersion des points est très grande, ce qui donne un coefficient de corrélation très moyen ($r^2 = 0,61$). Toutefois, ce résultat n'est guère surprenant compte tenu du grand nombre de sources d'erreur potentielles et de la différence d'échelle horizontale entre les observations. On voit surtout que la grande majorité des 72 colonnes de SCIAMACHY sont supérieures à celles du SAOZ. Ce biais existe également si on considère seulement les 40 points tels que $\Phi > 0,48$ (il n'y a que deux points avec $CF > 0,1$). De plus ce critère ne permet pas de diminuer la dispersion des points (et r chute du fait de la taille réduite de l'échantillon).

Une régression linéaire orthogonale permet d'estimer le biais fixe de SCIAMACHY par rapport au SAOZ à $(6,6 \pm 4,1) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et la pente à $1,20 \pm 0,28$, ce qui signifie que SCIAMACHY sur-estime les colonnes de $6,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} + 20\%$ ou que le SAOZ les sous-estime de $5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} - 17\%$. La régression linéaire permet d'expliquer 81% de la variabilité, ce qui est un score assez moyen et traduit la grande dispersion des points. La restriction au sous-ensemble $\Phi > 0,48$ modifie radicalement les résultats puisque le biais fixe change de signe à $(-9,7 \pm 21,3) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, et que la pente augmente fortement à $2,25 \pm 1,46$. Il convient toutefois de remarquer que les incertitudes sur ces valeurs sont très élevées en raison du nombre de points réduit. Il faut également signaler la présence de quelques points aberrants – colonnes de SCIAMACHY supérieures à $100 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – qu'il a fallu supprimer avant de réaliser la régression linéaire. L'existence de ces points sera rediscutée dans la section suivante à la lumière de leur répartition dans l'année.

L'effet du critère de colocalisation est difficile à discuter pour SCIAMACHY, étant donné qu'il ne reste que 34 points incluant l'ensemble Paris + départements limitrophes (18 dans le sous-ensemble $\Phi > 0,48$). On peut observer que ce sont surtout les petites valeurs de colonnes de SCIAMACHY qui disparaissent (la médiane passe de $25,2$ à $30,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Cela correspond au décalage de la distribution vers les fortes valeurs sous l'effet du recentrage du pixel sur la zone de plus fortes émissions. Toutefois, la distribution du SAOZ se décale aussi (la médiane passe de $14,9$ à $18,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) et au final on observe deux effets contradictoires : le biais fixe augmente fortement à $(12 \pm 9) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ tandis que le biais variable diminue comme la pente se rapproche de un à $0,95 \pm 0,47$. Le fort biais fixe peut s'expliquer par la correction stratosphérique du SAOZ : si la colonne stratosphérique mesurée à l'aube est sur-estimée à cause de la pollution dans la couche limite, alors on sur-corrige les colonnes à l'heure du survol, ce qui conduit à leur sous-estimation d'environ $13 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Ensuite, le biais variable donne une sous-estimation de 5% par SCIAMACHY, ce qui peut provenir de la différence d'échelle horizontale avec le SAOZ.

Pour la comparaison entre GOME-2 et le SAOZ, le graphe de dispersion des

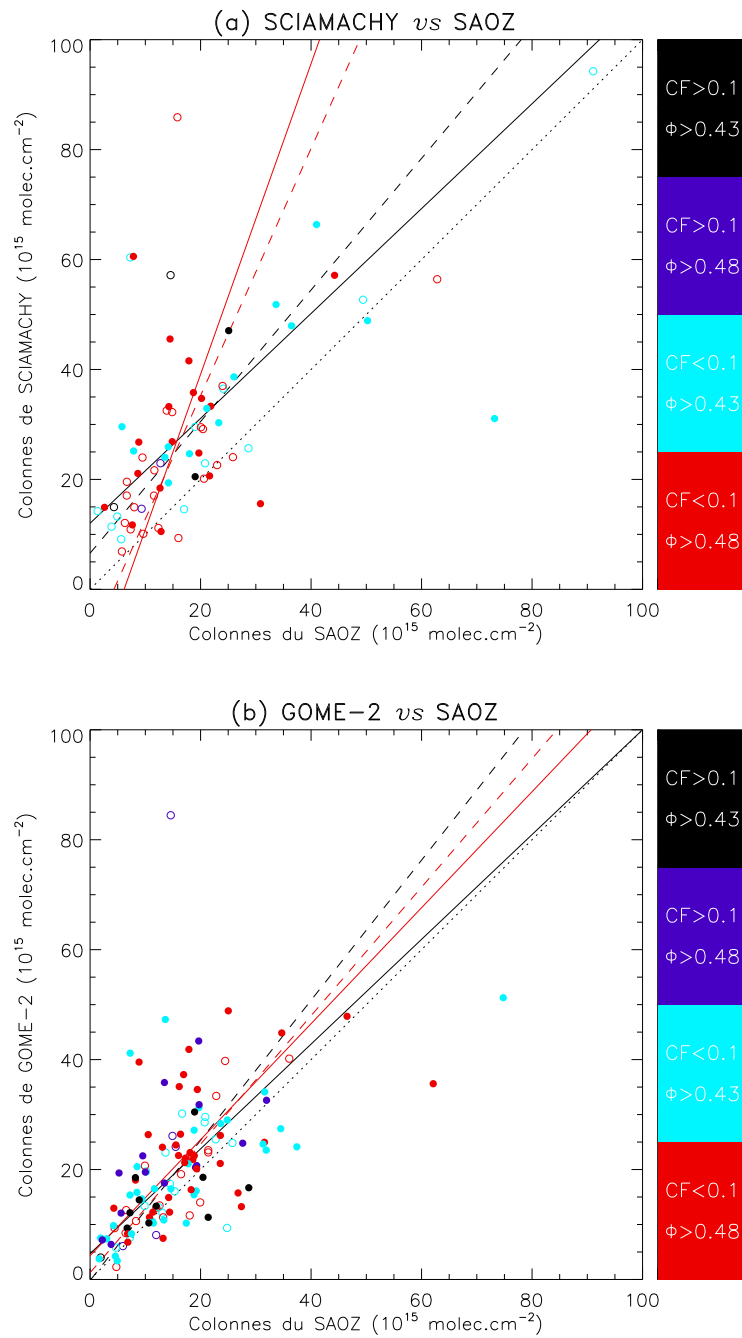


FIGURE 4.7 - Colonnes troposphériques de NO₂ mesurées par SCIAMACHY (en haut) et par GOME-2 (en bas) en fonction des colonnes du SAOZ. Sont sélectionnées les pixels incluant l'ensemble de Paris et les 3 départements limitrophes (cercles pleins) ou bien Paris seulement (cercles vides) et ayant une fraction nuageuse $CF < 0,2$, ainsi que les spectres du SAOZ ayant un rapport de flux $\Phi > 0,43$. La ligne pointillée représente la première bissectrice. Les lignes noires / rouges représentent la régression linéaire RMA orthogonale sur l'ensemble des points / sur le sous-ensemble $CF < 0,1$ et $\Phi > 0,48$ (filtrage des nuages/aérosols plus sévère). Les lignes pleines / tiretées représentent la régression linéaire sur les pixels incluant Paris et sa couronne / Paris seulement.

colonnes est présenté en figure 4.7b et les paramètres statistiques dans la partie basse de la table 4.1. La dispersion est toujours très grande et le coefficients de corrélation est du même ordre qu'entre le SAOZ et SCIAMACHY, sauf qu'on observe une amélioration avec la restriction au sous-ensemble $CF < 0,1$ et $\Phi > 0,48$ (r passe de 0,56 à 0,66). Cette fois-ci, le nuage de points est plus équitablement réparti autour de la première bissectrice et le biais fixe est faible à $(-0,2 \pm 5,7).10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Par contre, le biais variable est plus important qu'avec SCIAMACHY, bien qu'il s'améliore aussi avec la restriction au sous-ensemble (la pente passe de $1,28 \pm 0,40$ à $1,17 \pm 0,34$). La fraction de la variabilité expliquée est sensiblement la même qu'avec SCIAMACHY et ne progresse que très peu avec la restriction au sous-ensemble.

En raison de la plus grande taille des pixels de GOME-2, la restriction du critère de colocalisation conduit à une diminution plus limitée du nombre de points puisqu'il en reste 94. Comme pour SCIAMACHY, le biais fixe augmente à $(4,7 \pm 3,1).10^{15} \text{ cm}^{-2}$, et le biais variable diminue, avec une pente qui prend la même valeur de 0,95 ($\pm 0,22$). La valeur plus faible du biais fixe peut s'expliquer par la taille plus grande du pixel : le SAOZ sous-estime toujours les colonnes mais l'effet de moyennage régional est plus fort pour GOME-2 que pour SCIAMACHY, donc la différence finale est plus faible. Par contre, en toute logique, cela devrait également conduire à une pente plus faible pour GOME-2 que pour SCIAMACHY. Ce n'est pas le cas, mais vu les incertitudes et la taille réduite de l'échantillon pour SCIAMACHY, il serait hasardeux d'en tirer une conclusion.

La restriction de l'ensemble des pixels incluant Paris et sa couronne au sous-ensemble $CF < 0,1$ et $\Phi > 0,48$ laisse 34 points, ce qui permet de pratiquer la régression linéaire avec un peu plus de confiance que pour SCIAMACHY. Le biais fixe est très proche de celui calculé sur l'ensemble des points – $(4,3 \pm 7,3).10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – mais la pente devient légèrement supérieure à un ($1,06 \pm 0,45$). Pour le SAOZ, les points où $\Phi < 0,48$ correspondent plutôt à des ciels riches en aérosols, pour lesquels la colonne est sur-estimée à cause de la diffusion multiple. Retirer ces

SAOZ <i>vs</i>	R_{in}	CF_{max}	Φ_{min}	N	r	Pente	Origine	R^2
SCIAM.	5	0,2	0,43	72	0,612	$1,20 \pm 0,28$	$6,57 \pm 4,10$	0,809
	5	0,1	0,48	40	0,459	$2,25 \pm 1,46$	$-9,72 \pm 21,27$	0,786
	10	0,2	0,43	34	0,458	$0,95 \pm 0,47$	$12,02 \pm 8,53$	0,729
	10	0,1	0,48	18	0,348	$2,83 \pm 2,77$	$-17,42 \pm 43,40$	0,754
GOME-2	5	0,2	0,43	130	0,556	$1,28 \pm 0,40$	$-0,19 \pm 5,65$	0,783
	5	0,1	0,48	52	0,612	$1,17 \pm 0,34$	$1,22 \pm 5,20$	0,808
	10	0,2	0,43	94	0,590	$0,95 \pm 0,22$	$4,70 \pm 3,06$	0,795
	10	0,1	0,48	34	0,529	$1,06 \pm 0,45$	$4,33 \pm 7,23$	0,765

TABLE 4.1 - Comparaison entre le SAOZ et SCIAMACHY ou GOME-2 sur les points incluant seulement Paris ($R_{\text{in}}=5 \text{ km}$) ou l'ensemble Paris et Couronne ($R_{\text{in}}=10 \text{ km}$). On donne le nombre de points N , le coefficient de corrélation r , la pente et ordonnée à l'origine (en $10^{15} \text{ molec.cm}^{-2}$) de la régression linéaire (RMA orthogonale) et la fraction R^2 de l'inertie du nuage de points expliquée par la régression. Les résultats sont données pour l'ensemble des points sélectionnés (en noir) ou pour le sous-ensemble $CF < 0,1$ et $\Phi > 0,48$ (en rouge).

points devrait donc conduire à augmenter la pente. Pour le satellite, les points où $CF > 0,1$ sont plutôt situés au-dessus de la première bissectrice, ce qui signifie que l'effet de sur-estimation due à la diffusion multiple prédomine sur la sous-estimation par effet parasol des nuages. Retirer ces points devrait donc conduire à diminuer la pente. On a donc deux effets contraires, ce qui explique que la pente varie peu. Ceci dit, vu les incertitudes, on ne peut pas conclure quant à l'effet prédominant.

2.2 Variabilité annuelle

Afin de mieux comprendre dans quelles circonstances les observations du SAOZ et des satellites concordent ou pas, on calcule le cycle annuel médian des colonnes (fig. 4.8). Les courbes sont construites en utilisant les mêmes points que dans la section précédente, mais sans filtrer les colonnes supérieures à $100.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (un point de plus en janvier pour chaque satellite). Le nombre de jours par mois est assez faible – 0 à 12 pour SCIAMACHY, 7 à 16 pour GOME-2 – c'est pourquoi on représente également le cycle annuel du SAOZ seul. Ce cycle est calculé sur l'ensemble des spectres tels que $\Phi > 0,43$ mesurés entre 9h30 et 11h⁴, avec ou sans mesure satellite concomitante, ce qui laisse entre 57 et 88 jours par mois.

Comme pour les concentrations de surface, les colonnes du SAOZ présentent un minimum estival en juillet/août et un maximum « hivernal » entre février et avril. En revanche, il y a un maximum secondaire en novembre car les colonnes diminuent en décembre/janvier. Cette baisse n'est pas cohérente avec le cycle annuel des concentrations de surface (émissions) ou du temps de vie photochimique, et elle persiste malgré une augmentation du seuil de réjection des spectres à $\Phi_s = 0,48$. Une surestimation de la correction stratosphérique est la cause la plus probable de ce problème. En effet, les concentrations de fond persistant hors des pics sont nettement plus élevées en décembre/janvier (fig. 4.1), aussi c'est pendant ces deux mois que la mesure de la colonne stratosphérique à l'aube est le plus susceptible de perturbation par la pollution troposphérique. La comparaison SAOZ/satellite sera donc délicate en décembre/janvier.

Si on excepte le mois de janvier – sur lequel on reviendra un peu plus loin – l'accord entre GOME-2 et le SAOZ est bon. Le cycle annuel est globalement bien reproduit, avec un minimum de juin à août et un maximum en mars. Les deux instruments divergent sur les mois d'octobre et décembre sans que cet écart puisse s'expliquer par la position des pixels par rapport à Paris (distance, amont/aval) mais on a vu que les données du SAOZ posaient problème en décembre. Pour SCIAMACHY, l'accord est beaucoup moins bon : le cycle annuel est moins bien reproduit et on retrouve le fait que les colonnes de SCIAMACHY sont globalement supérieures à celles du SAOZ. Ce résultat peut sembler paradoxal car le pixel plus petit de SCIAMACHY devrait lui permettre de mieux rendre compte de la variabilité en centre-ville. Toutefois, il convient de remarquer que le nombre de points est assez réduit de janvier à septembre, et même nul en juillet.

Revenons maintenant au mois de janvier, où l'écart SAOZ/satellite est très important (presque $30.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour GOME-2, encore plus pour SCIAMACHY). On remarque que les colonnes des deux satellites passent par un maximum très marqué ce mois-là, avec un 3^e quartile très largement supérieure à la médiane,

4. S'il y a plusieurs spectres le même jour, on prend la moyenne.

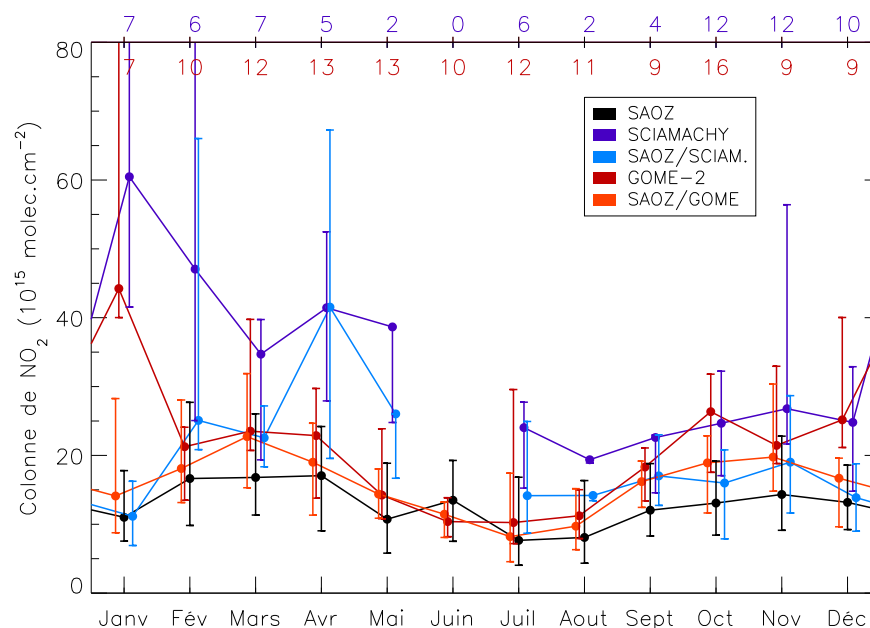


FIGURE 4.8 - Cycle annuel médian des colonnes de NO_2 mesurées par SCIAMACHY (bleu foncé), GOME-2 (rouge foncé) et le SAOZ. Les médianes SAOZ sont calculées soit sur l'ensemble des observations (noir), soit sur les mesures coïncidant avec les observations de SCIAMACHY (bleu clair) ou de GOME-2 (rouge clair). Sont conservés les pixels ayant une fraction nuageuse $CF < 0,2$ et les spectres du SAOZ ayant un ratio de flux $\Phi > 0,43$.

ce qui signe la présence d'une ou deux fortes valeurs dans l'ensemble. Le fait que ce maximum se retrouve sur les deux satellites montre qu'il s'agit d'un problème dans l'inversion des observations. De plus, la comparaison de plusieurs inversions par van Noije et *al.* (2006) a montré que ce problème était déjà présent sur les données de GOME inversées par l'Université de Brême. Il pourrait s'agir d'un effet de l'albédo du sol : les jours où celui-ci est couvert de neige, l'albédo est très supérieure à sa moyenne mensuelle, utilisée dans le calcul de l'AMF. Le flux lumineux réfléchi vers le satellite est alors beaucoup plus important qu'en l'absence de neige, ce qui aboutit à une forte surestimation de la colonne.

2.3 Variabilité hebdomadaire

À partir du même jeu de données, on calcule le cycle hebdomadaire médian des colonnes du SAOZ et des satellites (fig. 4.9). Les colonnes sont préalablement normalisées par leur médiane mensuelle afin d'en gommer la variabilité annuelle puis, chaque cycle est normalisé par la moyenne des jours ouvrés. Le SAOZ seul sert de référence puisqu'il inclut un grand nombre d'observations (au minimum 114 par jour). La médiane présente de faibles variations du lundi au vendredi (de 0,92 à 1,08) mais avec une forte variabilité à l'intérieur de chaque jour. Le maximum se produit le mercredi et les minima le lundi et vendredi, d'où un profil en forme de bosse alors que les émissions font plutôt un léger « M » car il y a

moins de circulation le mercredi⁵. Le week-end, la diminution des colonnes est bien visible (-33% le samedi et -50% le dimanche) mais encore une fois, avec une forte variabilité.

L'accord entre les cycles de GOME-2 et du SAOZ est moyen (les médianes ne correspondent pas vraiment mais les barres d'erreur se recouvrent largement). L'écart est plus important le lundi, où le SAOZ présente un maximum inexpliqué, et le vendredi, où le satellite amorce une baisse (déjà 14%) qui n'est pas visible sur le SAOZ. Le week-end, la baisse est moins marquée sur GOME-2 (-21% le samedi et -36% le dimanche) que sur le SAOZ (-25% et -46%). Toutefois, il serait risqué d'en tirer des conclusions, vu la dispersion.

L'accord entre les cycles de SCIAMACHY et du SAOZ est bon du lundi au vendredi – le pic du mardi étant également présent sur le SAOZ, il s'agit d'un biais de l'échantillon (seulement 6 points). Toutefois, le week-end, le SAOZ semble inverser samedi et dimanche, mais il n'y a que 6 points le samedi. SCIAMACHY donne une baisse de 15% le samedi et 41% le dimanche.

5. Le mercredi, la plupart des salarié(e)s à temps partiel ne travaillent pas pour s'occuper de leurs enfants.

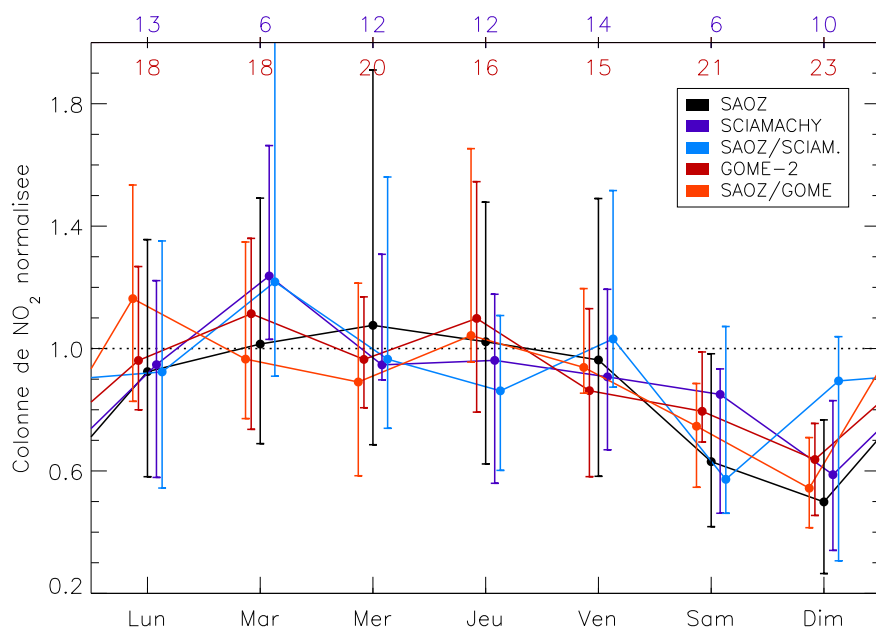


FIGURE 4.9 - Cycle hebdomadaire médian des colonnes de NO_2 mesurées par SCIAMACHY (bleu foncé), GOME-2 (rouge foncé) et le SAOZ. Les médianes SAOZ sont calculées soit sur l'ensemble des observations (noir), soit sur les mesures coïncidant avec les observations de SCIAMACHY (bleu clair) ou de GOME-2 (rouge clair). Sont conservés les pixels ayant une fraction nuageuse $CF < 0,2$ et les spectres du SAOZ ayant un ratio de flux $\Phi > 0,43$. Chaque cycle est normalisé par la moyenne des jours ouvrés.

3 Lien entre concentrations de surface et contenu intégré

Pour commencer (section 3.1), nous présenterons la variabilité diurne et annuelle des colonnes mesurées par le SAOZ. Cela nous permettra de comparer la variabilité des colonnes avec celle des concentrations et de discuter les différences au regard de la variabilité de la couche limite. Ensuite (section 3.2), nous établirons une relation statistique entre la concentration au niveau du sol et le contenu intégré en y intégrant la hauteur de couche limite. Nous interpréterons cette relation en terme de mélange vertical et de profil de concentration plausible dans la couche limite. Enfin (section 3.3), nous comparerons les observations du SAOZ avec les colonnes calculées selon les différentes hypothèses formulées dans la section 1.4. Nous testerons également les performances de la relation empirique établie précédemment, et nous verrons quel mode de calcul reproduit au mieux la variabilité des colonnes observées par le SAOZ et les satellites.

3.1 Variabilité des colonnes du SAOZ

Cette partie est basée sur six ans d'observations du SAOZ (de 2005 à 2010) filtrées selon la méthode décrite dans l'annexe F, avec un seuil $\Phi_s = 0,43$. Ce seuil conduit à rejeter les spectres nuageux, mais pas ceux où la charge en aérosols est élevée. On pourrait travailler avec une condition de tri plus stricte, mais le nombre de points restants ne serait plus suffisant pour calculer le cycle annuel et diurne sur un nombre de points représentatif.

3.1.1 Cycle annuel et diurne

La figure 4.10 présente la médiane des colonnes observées par le SAOZ en fonction de l'heure TU et du mois de l'année. Comme pour les concentrations au sol, les colonnes les plus importantes sont observées en février et mars (médiane $\sim 15,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), et les colonnes les plus faibles en août (médiane $\sim 6,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Le cycle annuel des colonnes n'est donc pas synchrone avec le cycle de l'éclairement solaire – donc du temps de vie photochimique – mais répond plutôt au niveau d'émissions, qui a un minimum très marqué en août avec les vacances. D'autre part, le nombre d'observations disponibles est très variable d'un mois à l'autre, et il y en a globalement plus le matin que l'après-midi car la couverture nuageuse est en général plus importante dans l'après-midi. Le nombre de points dans les médianes de l'après-midi peut être considéré comme significatif pendant la moitié de l'année (en décembre/janvier, en avril, en juin et en août/septembre), ce qui suffit pour avoir une idée de la variabilité du cycle diurne au cours de l'année.

Le cycle diurne des colonnes a un comportement assez différent de celui des concentrations au sol. Le maximum diurne se produit plus tard dans la matinée, vers 10-11h TU. En effet, si les concentrations au sol chutent par dilution dans la couche limite en croissance, le NO_2 déplacé vers les niveaux supérieurs de la couche limite est détecté par le SAOZ. Le maximum des colonnes correspond donc au maximum d'accumulation dans la couche limite avant que la photochimie ne démarre et ne réduise la quantité de NO_2 . Si on souhaite évaluer les émissions de NO_x , on voit donc qu'il est judicieux de disposer d'une mesure intégrée de NO_2 ,

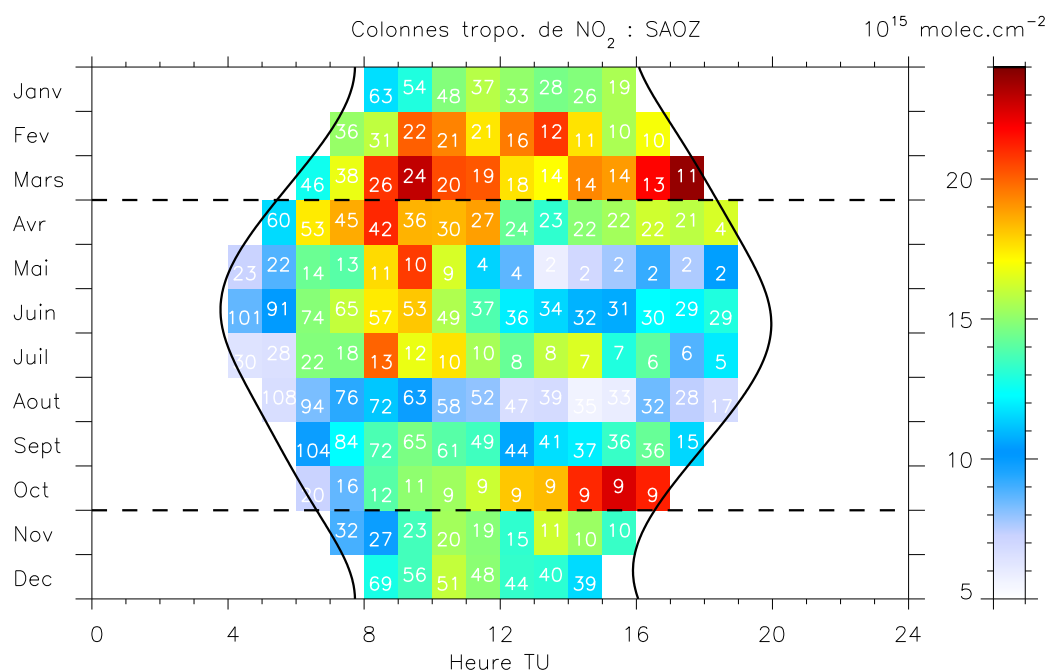


FIGURE 4.10 - Médiane des colonnes mesurées par le SAOZ en fonction de l'heure TU et du mois de l'année. Les données sont filtrées avec un seuil $\Phi_s = 0,43$. Les chiffres blancs donnent le nombre de points inclus dans chaque médiane. Les lignes noires signalent les transitions entre heure d'été (TU+2h) et d'hiver (TU+1h) et l'heure du lever / coucher de soleil.

réalisée à la fin du pic de circulation du matin. Cela correspond aussi peu ou prou à l'heure de passage des satellites du matin comme ceux qui portent SCIAMACHY et GOME-2.

Le pic du soir est peu visible car il se produit en toute fin de journée, quand on n'a que peu de mesures du SAOZ. On le devine malgré tout en avril, juin et août et septembre, où les colonnes réaugmentent après 15-16h TU. En décembre/janvier, les colonnes se maintiennent à un niveau élevé pendant toute la journée et on n'observe pas de second pic. En effet, en hiver, la photochimie n'est pas assez efficace pour faire diminuer les colonnes entre 11h et 15h TU. Les pics du soir visibles en mars et octobre sont des artéfacts statistiques dus à un ou deux jours très pollués dont l'impact sur la médiane devient plus important en fin de journée quand le nombre d'observations diminue. Le nombre de données disponibles en mars et octobre étant fortement impacté si on augmente le seuil de filtrage Φ_s à 0,48, cela signifie que plusieurs jours avaient des charges élevées en aérosols pendant lesquels les colonnes sont potentiellement sur-estimées.

3.1.2 Cycle hebdomadaire et diurne

La figure 4.11 présente la médiane des colonnes observées par le SAOZ en fonction de l'heure locale et du jour de la semaine. Les médianes sont calculées à partir des colonnes normalisées par le ratio entre médiane mensuelle et médiane annuelle des colonnes. On observe que les colonnes sont maximales le matin entre 10 et 12h locales (on reviendra plus tard sur le mois d'octobre), mais le pic s'étend sur une période plus large (8-13h TL), alors que les concentrations au sol piquent

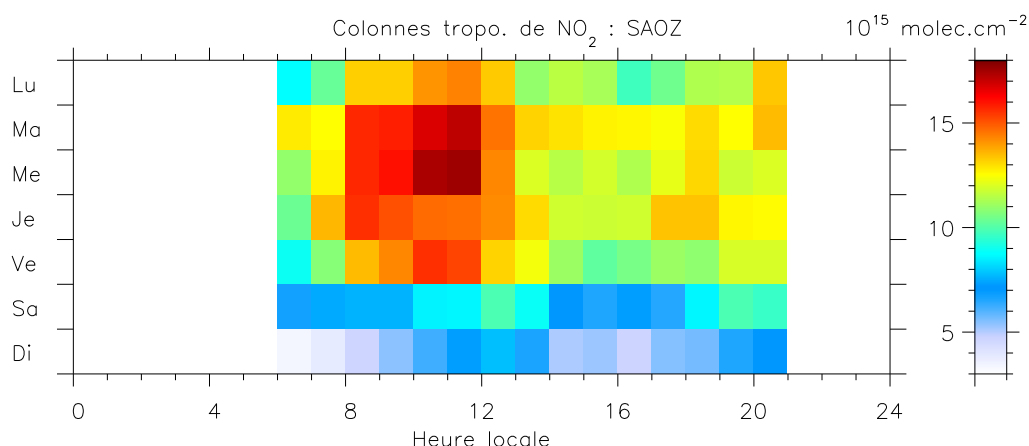


FIGURE 4.11 - Médiane des colonnes mesurées par le SAOZ en fonction de l'heure locale et du jour de la semaine. Les données sont filtrées avec un seuil $\Phi_s = 0,43$ puis normalisées par le ratio médiane mensuelle / médiane annuelle. Le nombre de points inclus dans chaque médiane est d'environ 12 entre 6 et 7h LT, partout ailleurs il dépasse les 36.

entre 7 et 10h TL (fig. 4.2). On voit donc ici beaucoup plus clairement que le pic du matin est retardé par effet d'accumulation dans la couche limite alors que les concentrations chutent par dilution. Vers 13h TL, les colonnes diminuent puis restent stables dans l'après-midi. Cette baisse peut s'expliquer par le démarrage de la photochimie mais aussi par un export plus efficace du NO_2 ayant atteint les niveaux supérieurs de la couche limite, où le vent est plus fort. Après 17h TL, les colonnes ré-augmentent avec le pic d'émission du soir.

Le week-end, il y a toujours deux pics mais d'une amplitude beaucoup plus faible que les jours ouvrés, et toutes les colonnes subissent une baisse notable. Par rapport à la moyenne des jours ouvrés, la baisse est de 49% le samedi et 69% le dimanche sur la période 8-9h LT (si on regarde au cœur du pic, à 10-11h TL, les chiffres sont similaires). Cette baisse est plus marquée que pour les concentrations pour lesquelles la diminution n'était que de 32 et 49%. Même chose sur la période 20-21h TU, où on observe une baisse de 24 et 44% pour les colonnes contre 7,3 et 21% pour les concentrations. Cette différence provient du fait que les colonnes sont, plus que les concentrations au sol, impactées par la baisse des émissions et l'export depuis la couronne en amont.

3.2 Relation statistique entre colonne et concentration

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'épaisseur de la couche limite sur le lien entre concentration au niveau du sol et contenu intégré. Pour cela, on sélectionne les observations du SAOZ coïncidant avec celles du lidar de Qualair. Les spectres du SAOZ sont filtrés pour la présence de nuages selon la méthode décrite dans l'annexe F, avec un seuil $\Phi_s = 0,48$ qui conduit également à rejeter les jours avec des charges élevées en aérosols. La figure 4.12 présente le graphe de dispersion de ces colonnes troposphériques en fonction de la concentration de NO_2 au niveau du sol, et de la hauteur de couche limite observée par le lidar de Qualair. La dispersion générale est très grande, mais on peut observer malgré tout que plus la couche limite est épaisse, plus la colonne croît vite avec la concentration.

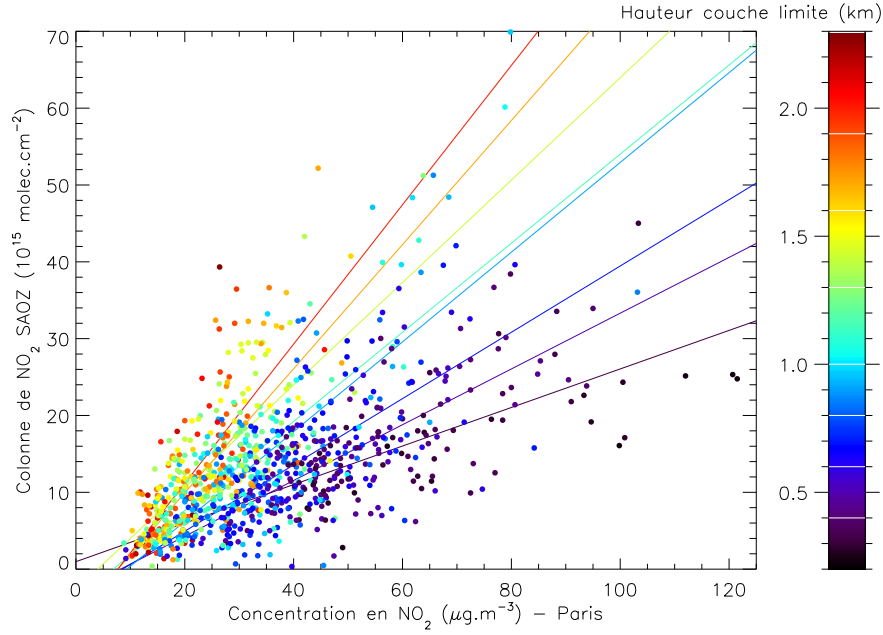


FIGURE 4.12 - Colonnes de NO_2 du SAOZ (Ω_{SZ}) en fonction de la concentration au sol dans Paris (C_{im}). Les points sont colorés en fonction de la hauteur de couche limite observée par le lidar de Qualair (h_{lid}). Les droites représentent la régression linéaire ($Y|X$) de $\Omega_{\text{SZ}} = f(C_{\text{im}})$ pour huit classes de h_{lid} dont les bornes sont représentées (traits blancs) sur l'échelle de couleur.

Régression $\Omega_{\text{SZ}} \times 10^{-15} = f(C_{\text{im}})$

h_{lid} (km)	N	Pente p $(\frac{\text{molec.cm}^{-2}}{\mu\text{g.m}^{-3}})$	Origine q (molec.cm ⁻²)	R^2
<0,4	93	$0,251 \pm 0,034$	$0,979 \pm 1,867$	0,481
0,4-0,6	136	$0,363 \pm 0,029$	$-2,985 \pm 1,184$	0,542
0,6-0,8	169	$0,432 \pm 0,046$	$-3,699 \pm 1,580$	0,511
0,8-1,0	125	$0,584 \pm 0,090$	$-5,466 \pm 2,601$	0,573
1,0-1,3	139	$0,580 \pm 0,075$	$-3,974 \pm 1,960$	0,586
1,3-1,6	125	$0,666 \pm 0,069$	$-2,686 \pm 1,569$	0,529
1,6-1,9	106	$0,808 \pm 0,101$	$-6,217 \pm 1,992$	0,565
>1,9	63	$0,906 \pm 0,133$	$-6,956 \pm 2,295$	0,472
Total	956			

Régressions p ou $q = f(h_{\text{lid}})$

Pentes p	$0,377 \pm 0,044$	$0,159 \pm 0,034$	0,985
Origines q	$-2,663 \pm 1,145$	$-0,874 \pm 1,263$	0,515

TABLE 4.2 - En haut, classes de hauteur de couche limite, nombre de points et résultats de la régression linéaire ($Y|X$) de $\Omega_{\text{SZ}} \times 10^{-15} = f(C_{\text{im}})$ pour chaque classe (pente, ordonnée à l'origine et coefficient de détermination). En bas, résultats de la régression linéaire ($Y|X$) de la pente et de l'ordonnée à l'origine en fonction de la hauteur de couche limite médiane dans chaque classe.

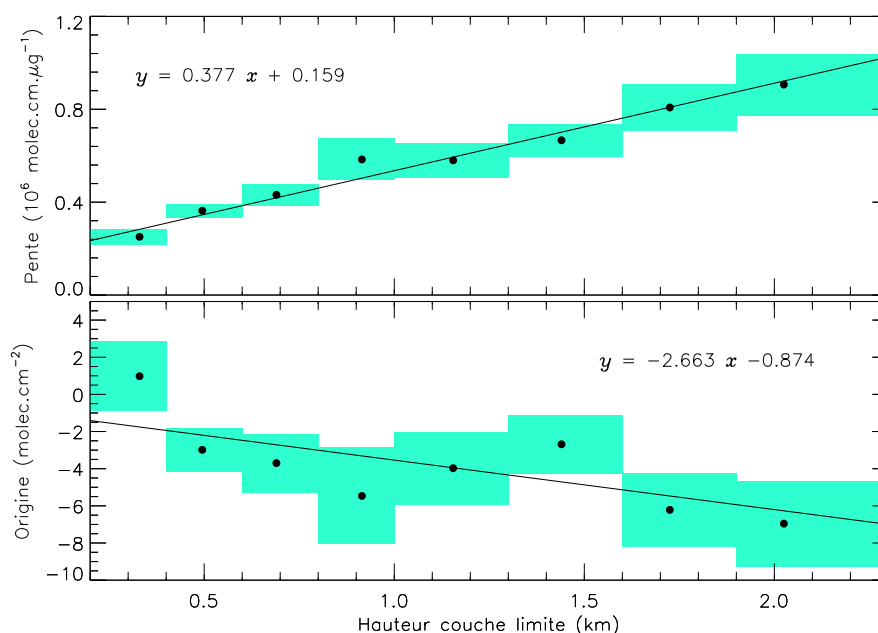


FIGURE 4.13 - Pente (en haut) et ordonnée à l'origine (en bas) de la régression linéaire ($Y|X$) de $\Omega_{\text{SZ}} \times 10^{-15} = f(C_{\text{im}})$ pour les différentes classes de h_{lid} . La largeur des boîtes représente la taille des classes et leur hauteur, l'incertitude sur la pente ou l'ordonnée à l'origine.

On sépare alors les données en huit classes de hauteur de couche limite (cf. table 4.2, en haut), choisies pour répartir les points de façon à peu près équitable. Pour chaque classe, on réalise une régression linéaire des colonnes du SAOZ en fonction de la concentration au sol (cf. droites sur la figure 4.12). Plus la hauteur de couche limite est grande, plus la pente de $\Omega_{\text{SZ}} \times 10^{-15} = f(C_{\text{im}})$ est importante, ce qui confirme les observations générales du paragraphe précédent. Malgré la division en huit classes, la dispersion des points est encore grande et la régression linéaire ne permet d'expliquer que 47 à 59% de la variance des colonnes. Toutefois, un nombre de classes plus élevé – donc un nombre de points plus faible dans chacune – ne permet guère d'améliorer les coefficients de détermination, tout en donnant des résultats beaucoup plus aléatoires en terme de régression.

L'intérêt de cette séparation en classes est d'observer comment la pente et l'ordonnée à l'origine évoluent, en fonction de la hauteur de couche limite médiane dans chaque classe (fig. 4.13). On voit ainsi que la pente p croît de façon presque parfaitement linéaire avec la hauteur de couche limite, la régression linéaire de $p = f(h_{\text{lid}})$ permettant d'expliquer 98,5% de la variance de p (table 4.2, en bas). Pour l'ordonnée à l'origine q , la dépendance est beaucoup moins nette puisque la régression linéaire de $q = f(h_{\text{lid}})$ ne permet d'expliquer que 51,5% de la variance de q , ce qui signifie que la dépendance n'est pas linéaire ou que d'autres paramètres interviennent. En particulier, les hauteurs de couche limite comprises entre 0,4 et 1,0 km correspondent pour une bonne part à la période de croissance rapide de la couche limite convective pendant la matinée. L'épaisseur de la zone d'entraînement est alors maximale, ce qui signifie que la fraction de la couche limite occupée par la couche mélangée est plus faible. L'air de la zone d'entraînement étant plus pauvre en NO_2 que celui de la couche mélangée, le terme correctif q devient fortement

négatif.

Si on résume les résultats, la colonne du SAOZ Ω_{SZ} (en molec.cm⁻²) dépend de la concentration au sol C_{im} (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et de la hauteur de couche limite h_{CL} (en km) sous la forme :

$$\Omega_{SZ} = K [0,288 h_{CL} C_{im} + 0,121 C_{im} - 2,034 h_{CL} - 0,668] \quad (4.3)$$

où $K = 1,31.10^{15}$ (unité 10^2kg^{-1}) désigne la même constante que dans l'équation 4.2. Si on regroupe d'un côté les termes qui dépendent de la hauteur de couche limite et de l'autre, ceux qui n'en dépendent pas, on peut réécrire l'équation 4.3 sous la forme :

$$\Omega_{SZ} = K [0,288 h_{CL} (C_{im} - 7,06) + 0,121 (C_{im} - 5,52)] \quad (4.4)$$

Le produit $K h_{CL} C_{im}$ correspond à la valeur que prendrait la colonne dans une couche limite parfaitement homogène, sans couche de surface. On voit déjà qu'il faudrait plutôt considérer une concentration effective $C_{eff} = C_{im} - 7,06$. La valeur de la correction ($7,06 \pm 3,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est du même ordre de grandeur que les valeurs données par les coefficients proposés par Ordóñez et *al.* (2006) pour corriger les interférences des NO_y sur les mesures *in-situ* (fig. 2.5). Il peut donc s'agir d'un effet des interférences. Toutefois, on ne peut pas écarter un problème de représentativité des mesures *in-situ*, soit au niveau vertical (mélange des émissions dans la canopée urbaine), soit au niveau horizontal (NO_2 trop variable pour être mesuré correctement, même par les stations de fond urbain).

On constate ensuite que même en tenant compte d'une concentration effective, la colonne réelle correspond à seulement ($28,8 \pm 3,4$)% de la colonne homogène. Cela veut aussi dire que la concentration moyenne dans la couche mélangée ne représente qu'environ 29% de la concentration effective au niveau du sol. Qu'il existe ou non un maximum de NO_2 en altitude dans la couche de surface (à cause de la conversion $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$, cf. chapitre 2, section 4.1.2), cela signifie qu'il y a dans la couche mélangée un processus capable de soustraire très efficacement le NO_2 . Si le temps de vie de NO_2 est bien suffisant pour permettre sa ventilation dans toute l'épaisseur de la couche mélangée, ce processus doit être de nature dynamique (mélange avec l'air propre entraîné depuis la couche résiduelle ou la troposphère libre, ou bien export par le vent). Toutefois, faute de mesures en altitude, on ne peut pas exclure l'existence d'un processus photochimique capable de convertir rapidement le NO_2 en NO_x et de maintenir un gradient de concentration dans la couche mélangée.

Si on s'intéresse maintenant second terme de l'équation 4.4, on retrouve une concentration effective $C'_{eff} = C_{im} - 5,52$. La valeur de la correction est ici entachée d'une très large incertitude ($5,52 \pm 7,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$), elle reste donc compatible avec celle utilisée dans le terme associé à la couche mélangée. Le coefficient 0,121 a la dimension d'une hauteur, on peut donc l'interpréter comme étant l'épaisseur de la couche de surface. Le fait que cette valeur soit fixe (121 ± 26 m) n'est pas surprenant si on considère que l'épaisseur de la couche de surface est principalement gouvernée par la hauteur et la forme des obstacles au vent (immeubles). Les paramètres qui décrivent ces effets (hauteur de déplacement, longueur de rugosité) sont donc indépendants de la hauteur de couche limite.

3.3 Comparaison aux colonnes calculées

Nous allons maintenant comparer les colonnes observées par le SAOZ avec les colonnes calculées à partir de la concentration au sol et de la hauteur de couche limite. Quatre méthodes de calcul seront évaluées :

- (a) intégration d'un profil homogène sans couche de surface, la Tour Eiffel donnant la concentration dans la couche mélangée (équ. 4.2).
- (b) intégration d'un profil à décroissance linéaire, le gradient (constant) étant calculé à partir de la différence sol / Tour Eiffel.
- (c) intégration d'un profil à décroissance exponentielle, la constante d'échelle étant calculée toujours à partir de la différence sol / Tour Eiffel.
- (d) utilisation de la formule trouvée dans la partie précédente (équ. 4.3).

On travaille sur six ans de mesures du SAOZ et d'AIRPARIF (2005-2010). Les spectres du SAOZ sont filtrés avec un seuil $\Phi_s = 0,43$ et les hauteurs de couche limite sont fournies par les réanalyses de l'ECMWF. On se restreint à la période 10-11h TU pour laquelle on a étudié la qualité des réanalyses et on utilise le facteur de correction développé au chapitre 3 (section 2.4). Dans un premier temps, on étudiera les biais éventuels introduits par les différentes méthodes de calcul de la colonne, puis on étudiera la capacité de ces méthodes à reproduire la variabilité des colonnes en terme de cycle annuel et hebdomadaire.

3.3.1 Analyse statistique

Le nombre de coïncidences étant élevé (entre 750 et 950), on représente la densité de points plutôt qu'un graphe de dispersion simple : les points sont répartis dans des classes de taille $(2,5 \times 2,5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et on représente le nombre de points par classe. La figure 4.14 présente le résultat pour les quatre méthodes de calcul de la colonne. Le nombre de points, les coefficients de corrélation et les résultats de la régression linéaire sont données dans la table 4.3 (il s'agit d'une régression $(Y|X)$ puisqu'on cherche à évaluer la capacité du calcul à prédire la colonne de NO_2 observée par le SAOZ). D'autre part, pour évaluer la répartition du nuage de points par rapport à la première bissectrice, la figure 4.15 présente l'histogramme de distribution des valeurs de d , la distance algébrique normalisée des points par rapport à la droite $y = x$ ⁶.

Le profil homogène (fig. 4.14a) et le profil exponentiel (fig. 4.14c) conduisent à une surestimation importante des colonnes (déviations du nuage de point sous la droite $y = x$ et même $y = x/2$). Cela se traduit par une pente de la régression linéaire inférieure à 0,4 pour les deux ainsi que par une distance normalisée à la première bissectrice dont la moyenne est largement négative (environ -0,4). Le profil linéaire (fig. 4.14b) conduit également à une surestimation des colonnes mais la déviation du nuage de points vers les fortes valeurs de Ω_{calc} est nettement moins marquée. En conséquence, la pente de la régression linéaire est plus proche de un ($0,573 \pm 0,036$) et la moyenne de la distance normalisée à la première bissectrice est plus proche de zéro (-0,26). C'est la formule de l'équation 4.3 qui donne les meilleurs résultats avec un nuage de points presque contenu entre les

6. $d = \sqrt{2}(\Omega_{\text{SZ}} - \Omega_{\text{calc}}) / (\Omega_{\text{SZ}} + \Omega_{\text{calc}})$

Le $\sqrt{2}$ vient du $\frac{1}{\sqrt{2}}$ de la distance combiné au $\frac{1}{2}$ de la moyenne.

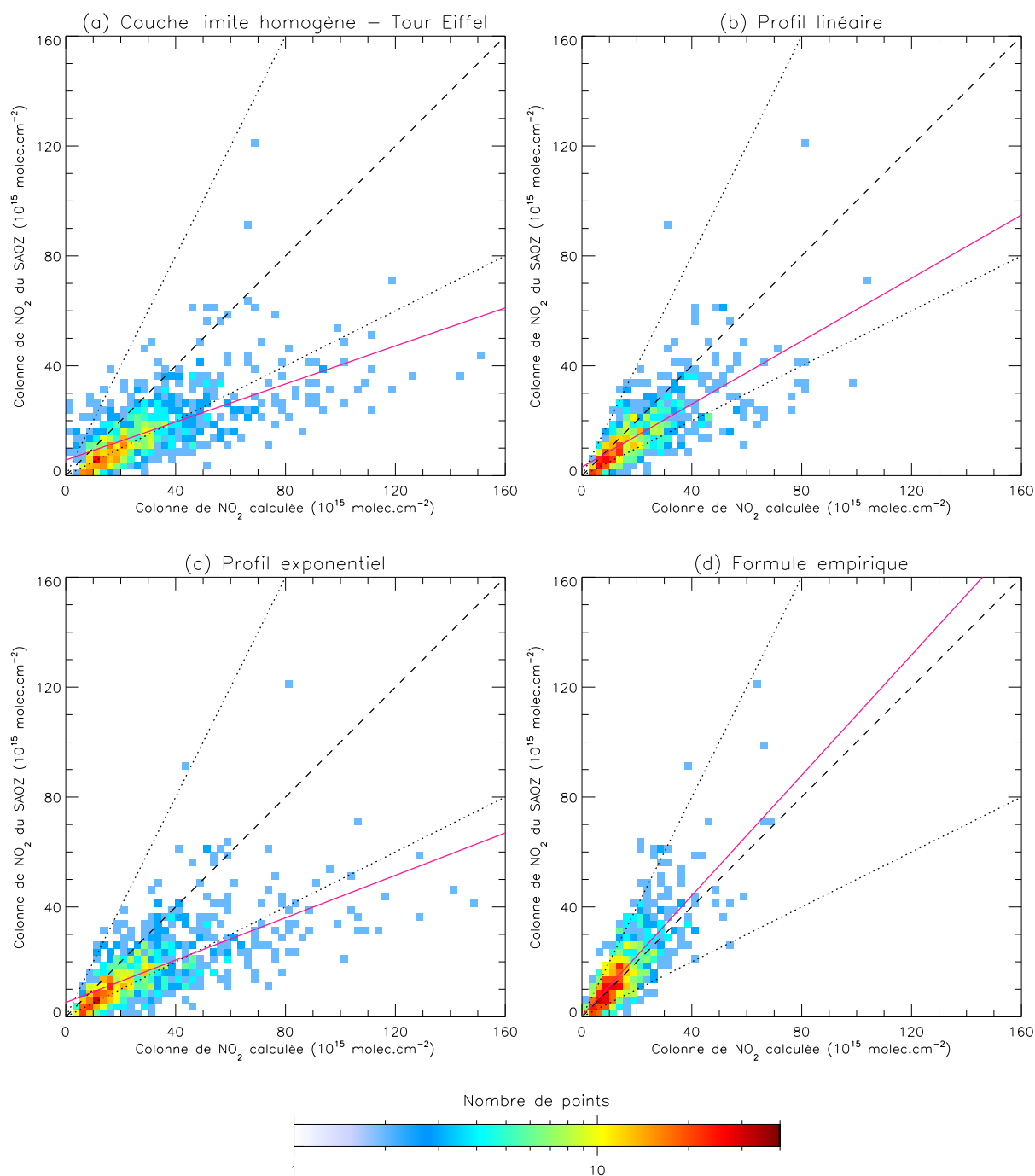


FIGURE 4.14 - Colonnes de NO_2 observées par le SAOZ en fonction de la colonne calculée selon plusieurs méthodes : intégration d'un profil de concentration (a) homogène au sommet de la Tour Eiffel, (b) linéaire, (c) exponentiel et (d) calcul avec l'équation 4.3. Les points sont répartis dans des classes de taille $(2,5 \times 2,5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et on représente le nombre de points, plus un à cause de l'échelle logarithmique. Les trois droites noires représentent la première bissectrice (tirets) et les droites $y = 2x$ et $y = x/2$ (pointillés). La droite rose représente la régression linéaire (Y|X).

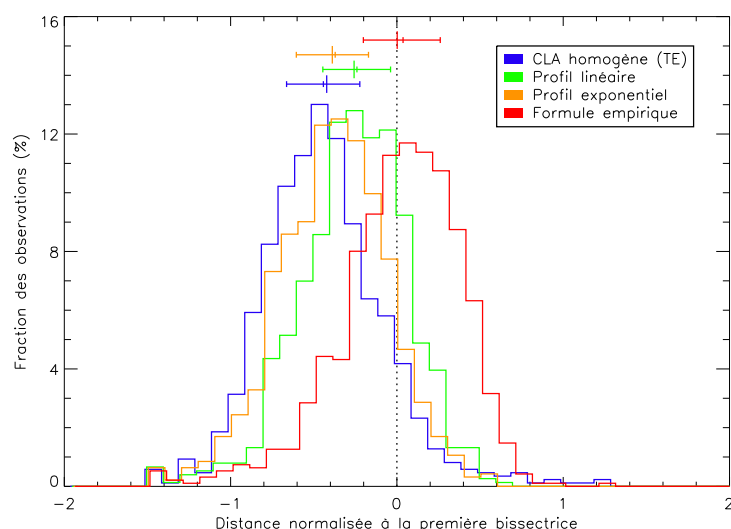


FIGURE 4.15 - Colonnes de NO_2 observées par le SAOZ en fonction de la colonne calculée selon plusieurs méthodes : distribution de la distance algébrique normalisée entre les points et la première bissectrice. Les traits horizontaux (en haut) représentent l'intervalle entre les 1^{er} et 3^e quartiles, la médiane (petit trait) et la moyenne (grand trait).

droites $y = 2x$ et $y = x/2$, et de forme assez symétrique. Ce résultat est confirmé par une pente proche de un à $1,095 \pm 0,056$ avec une ordonnée à l'origine proche de 0 à $(0,326 \pm 0,677) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, et par une distance normalisée moyenne à la première bissectrice quasi nulle à 0,002.

D'autre part, l'augmentation du coefficient de corrélation de $r = 0,67$ à $0,79$ montre que la dispersion du nuage de points est plus importante avec les profils homogène et exponentiel qu'avec le profil linéaire et surtout avec la formule empirique. Cela se traduit également par une amélioration de la représentativité de la régression linéaire, comme le montre l'augmentation parallèle du coefficient de détermination de $R^2 = 0,45$ à $0,63$. Il y a malgré tout un trait commun aux quatre méthodes de calcul : la présence de points situés sous la droite $y = x/2$ et pour des valeurs colonnes du SAOZ faibles ($< 10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Ce phénomène concerne aussi les colonnes calculées à l'aide de l'équation 4.3 et se traduit par une « traîne »

	N	r	Pente	Origine	R^2	$\langle d \rangle$
Homogene	861	0,674	$0,346 \pm 0,029$	$5,684 \pm 0,733$	0,454	-0.422
Exponentiel	943	0,707	$0,386 \pm 0,025$	$5,218 \pm 0,592$	0,500	-0.388
Linéaire	758	0,748	$0,573 \pm 0,036$	$3,127 \pm 0,590$	0,560	-0.258
Formule	949	0,791	$1,095 \pm 0,056$	$0,326 \pm 0,677$	0,626	0.002

TABLE 4.3 - Comparaison entre colonnes de NO_2 observées par le SAOZ et calculées selon quatre méthodes : intégration d'un profil de concentration homogène, linéaire ou exponentiel ou calcul avec l'équation 4.3. On donne le nombre de points N , le coefficient de corrélation r , la pente (sans unité), l'ordonnée à l'origine (en 10^{15} cm^{-2}) et le coefficient de détermination R^2 de la régression linéaire ($Y|X$), ainsi que la moyenne $\langle d \rangle$ de la distance normalisée des points à la première bissectrice.

dans les valeurs négatives ($< -0,6$) de la distribution des distances algébriques à la première bissectrice. Ces points correspondent sans doute à des observations du SAOZ pour lesquelles la mesure stratosphérique à l'aube a été perturbée par la pollution troposphérique, causant une sous-estimation de la colonne à 10h30 TU.

3.3.2 Variabilité annuelle

SAOZ

La figure 4.16(a) présente le cycle annuel des colonnes sur la période 10-11h TU pour le SAOZ et les quatre méthodes de calcul. On peut voir que c'est la formule empirique qui reproduit le mieux le cycle annuel des colonnes. Cela n'est pas surprenant puisque cette formule intègre implicitement les erreurs dues aux NO_y sur les mesures *in-situ*, ainsi que celle due à la surestimation de la correction stratosphérique du SAOZ. Cela montre aussi que la méthode utilisée pour établir cette formule – en mélangeant toutes les heures et toutes les saisons – ne conduit pas uniquement à un bon accord statistique, mais également à des résultats cohérents sur le plan de la variabilité. Cette méthode a juste quelques difficultés à reproduire les valeurs extrêmes, puisque l'écart 1^{er}-3^e quartile est plus faible que les observations.

Les colonnes calculées en supposant une décroissance linéaire des concentrations ne donnent pas d'aussi bons résultats que la formule empirique. Toutefois, la variabilité des colonnes est quand même globalement bien reproduite, sauf en juin et octobre/novembre. On peut voir que le problème se situe surtout au niveau du 3^e quartile ($> 50.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ en avril et juin), ce qui trahit l'existence d'une fraction de colonnes complètement aberrantes. Comme le problème est également présent sur deux autres modes de calcul, cela provient certainement de valeurs aberrantes de la hauteur de la couche limite⁷. La vérification manuelle de certains jours, en utilisant les observations lidar du SIRTa, a montré qu'il est possible d'observer une couche limite de 0,6 km d'épaisseur quand le modèle prédit 1,7 km.

Les colonnes calculées en utilisant un profil homogène à la Tour Eiffel conduisent à des valeurs fortement surestimées de mars à octobre, et donc à un cycle annuel très mal reproduit. Il n'y a qu'en décembre et janvier, où la couche limite est la plus fine et ne croît quasiment pas, que l'accord entre le SAOZ et les colonnes homogènes est bon. Cela montre qu'un profil homogène n'est pas réaliste dans des couches limites épaisses ou en forte croissance (à cause de l'entraînement), et ce même quand on dispose d'une mesure hors de la couche de surface. Calculer les colonnes en supposant une décroissance exponentielle des concentrations conduit à peu près aux mêmes résultats : cycle annuel de même allure, avec une forte surestimation de mars à octobre. Cela signifie que le profil exponentiel ne tend pas assez rapidement vers zéro avec l'altitude, et qu'un profil de type linéaire est plus adapté. Cela peut aussi venir du fait que, lorsque la hauteur de couche limite est fortement surestimée par le modèle, le profil linéaire atteint zéro bien avant son sommet. Seul le bas de la couche limite contribue alors à la colonne tandis qu'avec le profil exponentiel, on a du NO_2 dans toute la couche limite.

7. Le calcul par la formule empirique n'est pas impacté car le terme négatif proportionnel à la hauteur de couche limite modère les valeurs de colonne obtenues.

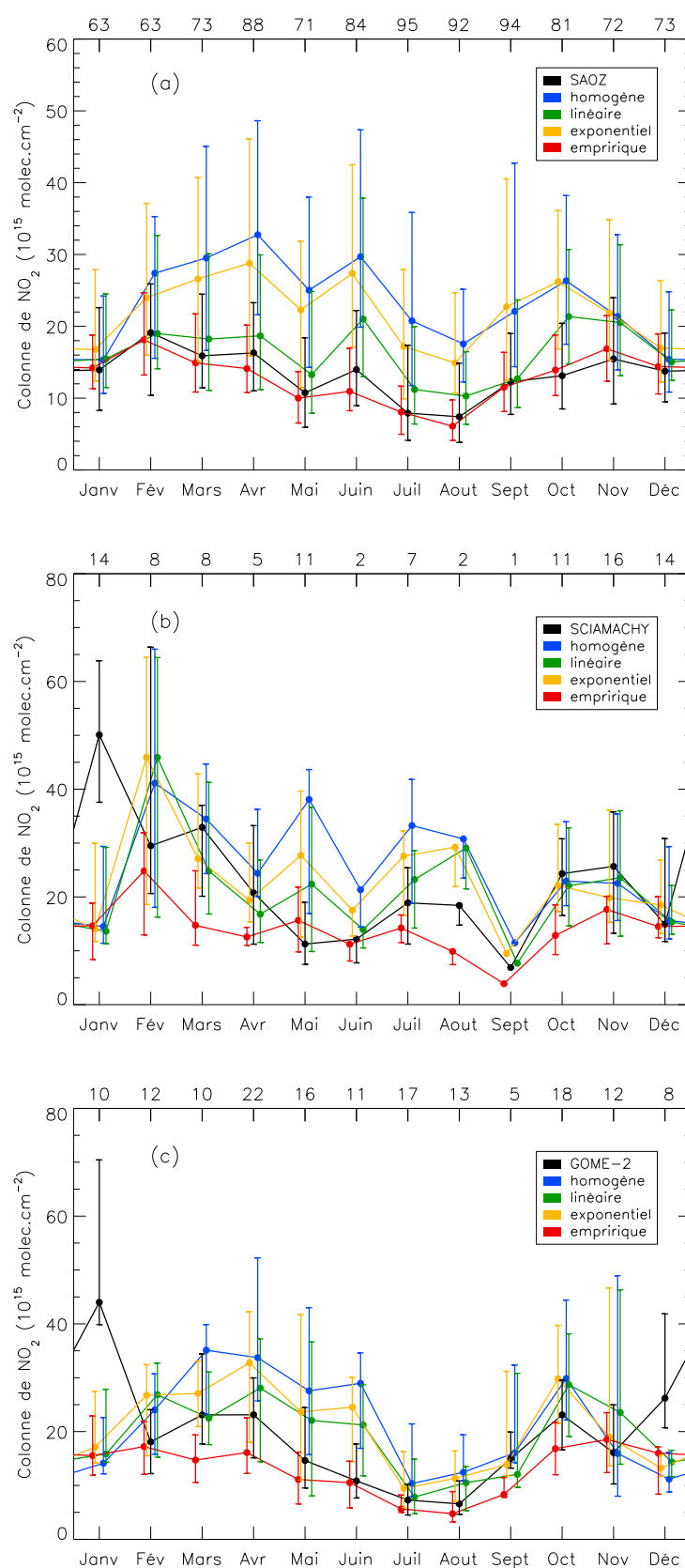


FIGURE 4.16 - Cycle annuel médian des colonnes de NO₂ : colonnes calculées selon les quatre méthodes *vs* (a) le SAOZ à 10-11h TU, (b) SCIAMACHY ou (c) GOME-2 (attention : échelles différentes). Les barres d'erreur représentent les 1^{er} et 3^e quartiles. Le nombre de points dans chaque médiane est indiqué sur l'axe du haut.

Satellites

On réalise maintenant la même comparaison, mais en remplaçant le SAOZ par les instruments spatiaux. Le cycle annuel des colonnes calculées selon les quatre méthodes est compilé à partir des jours coïncidant avec les observations de SCIAMACHY (fig. 4.16b) ou de GOME-2 (fig. 4.16c). Le critère de colocalisation est que le pixel doit inclure l'ensemble de Paris *intra-muros*.

De façon générale, on peut voir que la formule empirique conduit à des colonnes largement sous-estimées par rapport à SCIAMACHY, un peu moins par rapport à GOME-2. Toutefois, le mode de construction de cette formule fait qu'elle intègre implicitement les biais dans le traitement des observations du SAOZ. Cela inclut la possible surestimation des colonnes stratosphériques, entraînant la sous-estimation des colonnes troposphériques. On peut donc s'attendre à ce que cette formule tende à sous-estimer les colonnes.

Concernant les trois autres modes de calcul (à partir de profils), l'accord tend à être meilleur dans la seconde partie de l'année. SCIAMACHY est en très bon accord avec ces calculs d'octobre à décembre et GOME-2 de même entre juillet et novembre. Toutefois, les différents profils de concentrations donnent presque la même colonne sur ces mois-là. Cela signifie que le gradient vertical ne devait pas être très prononcé et qu'il n'y a pas grand chose à tirer de ces observations. Au printemps (mars-juin), les trois calculs ont tendance à surestimer fortement la colonne, surtout par rapport à GOME-2. Toutefois, cette période correspond à la fois aux mois où les hauteurs de couche limite ECMWF sont surestimées (fig. 3.19), et aux mois où la correction pour les NO_y d'après Ordóñez et *al.* (2006) est la plus importante (fig. 2.5). Les colonnes calculées pendant ces-mois-là sont donc fortement susceptibles de surestimation. Enfin, en janvier, les deux satellites donnent des colonnes anormalement élevées, comme on l'a vu dans la partie 2.

3.3.3 Variabilité hebdomadaire

SAOZ

La figure 4.17(a) présente le cycle hebdomadaire des colonnes sur la période 10-11h TU pour le SAOZ et les quatre méthodes de calcul. Ici l'écart entre les courbes est beaucoup plus faible car on normalise les colonnes par leur médiane mensuelle avant de calculer le cycle hebdomadaire. De plus, l'impact des valeurs aberrantes est plus faible car elles représentent une fraction plus réduite du nombre de jours incorporés dans chaque médiane.

La forme du cycle du SAOZ sur les jours ouvrés (lundi à vendredi) correspond à peu près au cycle des concentrations à 10-11h TU (fig. 4.3). Aucun des quatre calculs ne reproduit exactement cette variabilité mais comme la dispersion est très grande, il serait hasardeux de discuter plus avant le détail des différences.

Pendant le week-end, les colonnes du SAOZ baissent de 36% le samedi et 46% le dimanche. La formule empirique est la plus proche (-27% et -43%) mais elle ne parvient pas tout à fait à reproduire l'amplitude de la baisse. Toutefois, cette formule a été établie sur les seuls jours ouvrés car il y n'y a presque pas de mesures lidar les week-end. Or, lorsque les émissions diminuent, les concentrations diminuent un peu plus au niveau du sol qu'en altitude (la différence relative $\Delta_{\text{im/TE}}$ passe de 39% pendant la semaine à 46 et 43% le week-end). Du coup, on a peut-être un comportement un peu différent les samedis et dimanches. Les autres modèles

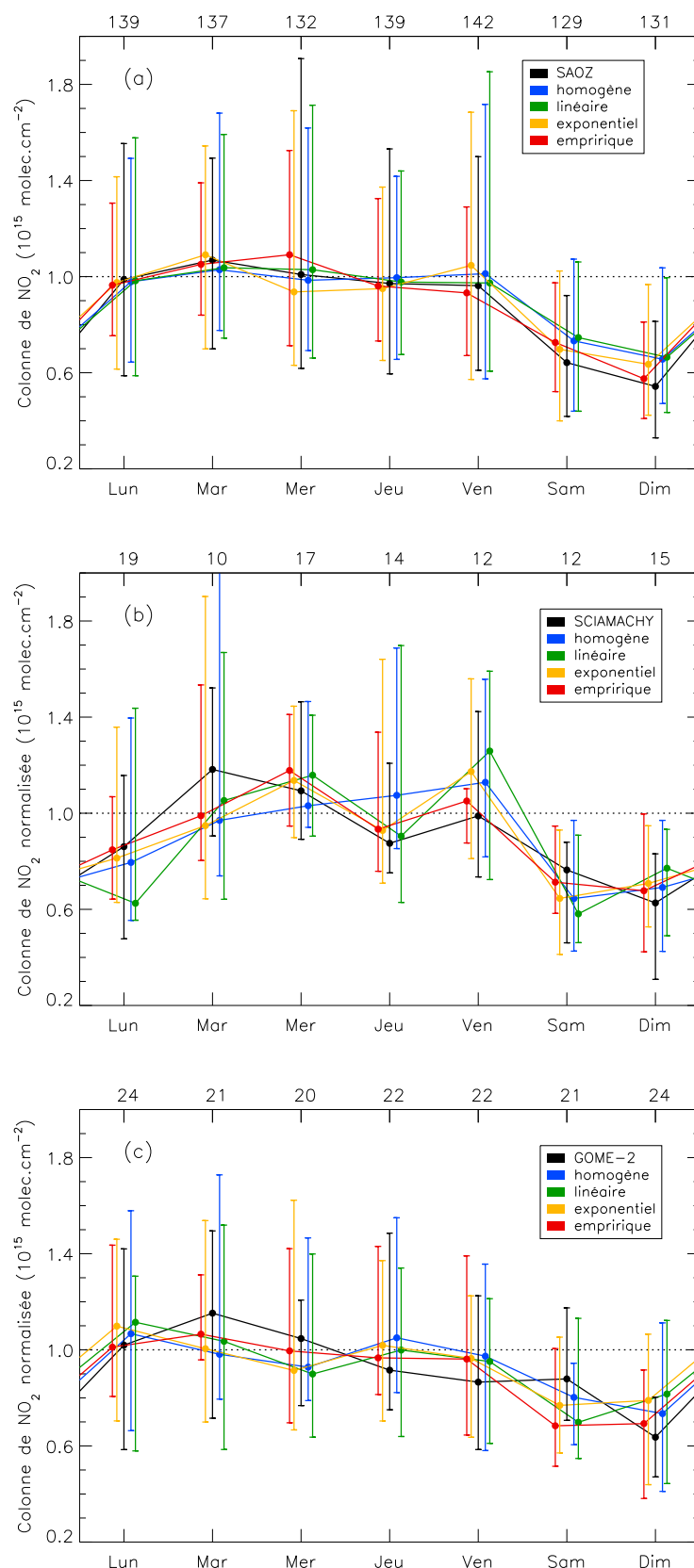


FIGURE 4.17 - Cycle hebdomadaire médian des colonnes de NO_2 : colonnes calculées selon les quatre méthodes *vs* (a) le SAOZ à 10-11h TU, (b) SCIAMACHY ou (c) GOME-2. Les colonnes sont normalisées par leur médiane mensuelle avant calcul du cycle, puis chaque cycle est normalisé par la moyenne lundi-venredi. Les barres d'erreur représentent les 1^{er} et 3^e quartiles. Le nombre de points dans chaque médiane est indiqué sur l'axe du haut.

ne parviennent pas non plus à reproduire la baisse des colonnes du SAOZ, surtout les calculs avec profil homogène et exponentiel.

Satellites

Du fait du nombre plus réduit de mesures, le cycle hebdomadaire de SCIAMACHY présente une variabilité plus importante que le SAOZ (fig. 4.17b). Parmi les jours ouvrés, on conserve le maximum du mardi, mais avec un maximum secondaire le vendredi. Le week-end, la baisse du samedi est moins marquée, comparativement au dimanche, que pour le SAOZ, mais il peut s'agir d'un biais de l'échantillon. Aucun des quatre calculs ne reproduit totalement cette variabilité mais c'est la formule empirique développée pour le SAOZ qui s'en approche le plus. Cela montre que cette formule capture bien la variabilité des colonnes de NO_2 en centre-ville même si le cycle annuel comparé à SCIAMACHY n'était pas convainquant faute d'un nombre suffisant de points. D'autre part, s'il existe un biais lié à la correction stratosphérique du SAOZ, il est effacé par la normalisation par la médiane mensuelle. Le profil exponentiel donne également de bons résultats, proches de la formule empirique, mais les profils homogène et linéaire échouent largement à reproduire la variabilité de SCIAMACHY.

Le cycle de GOME-2 présente aussi un maximum le mardi, en revanche les colonnes diminuent de façon beaucoup plus importante le jeudi et restent stables jusqu'au samedi inclus. Il y a bien une baisse le dimanche mais pas le samedi. Encore une fois, c'est la formule empirique qui reproduit au mieux la variabilité, sauf pour la non-baisse du samedi. Les trois autres modes de calcul échouent à reproduire la variabilité des observations puisqu'ils produisent un maximum le lundi au lieu du mardi, et une réaugmentation le jeudi.

La formule empirique donne donc de bons résultats également avec les satellites, malgré la possible existence d'un biais lié à la correction stratosphérique du SAOZ.

4 Étude de cas MEGAPOLI

Nous avons établi la formule empirique (éq. 4.3) en utilisant une approche purement statistique qui mélange des observations issues de plusieurs saisons et heures de la journée, pour lesquelles les conditions photochimiques sont *a priori* très variables. Pour comprendre l'influence des différents régimes chimiques sur le mélange vertical et sur la relation entre concentration au sol, hauteur de couche limite et contenu intégré, nous allons nous concentrer sur une période de huit jours, du 27 juin au 4 juillet 2009. La période centrale, du 29 juin au 2 juillet a donné lieu à un pic de pollution estival, avec des niveaux élevés d'ozone, mais aussi de NO_x et de particules. La campagne d'été du projet MEGAPOLI a démarré le 1^{er} juillet.

Après une introduction sur les conditions météorologiques pendant la période, nous présenterons les séries temporelles des hauteurs de couche limite et des concentrations de NO_x et d'ozone (section 4.2). Nous analyserons le mélange vertical entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel, ainsi que les phénomènes d'import depuis la couche résiduelle. Ensuite (section 4.3), nous discuterons la série temporelle des colonnes du SAOZ et sa comparaison avec les observations de SCIAMACHY et GOME-2. Nous comparerons également les observations du SAOZ avec les co-

lonnes calculées grâce à la formule empirique ou aux trois hypothèses de profils. Enfin (section 4.4), nous discuterons des différents régimes chimiques et de leur influence sur la relation entre hauteur de couche limite, concentration et contenu intégré. Cela nous permettra de voir dans quelles conditions la formule empirique est valable et d'interpréter plus précisément sa forme.

4.1 Contexte météorologique

Au début de la période, le 27 juin, le vent venait du Nord-Ouest avant de tourner au Nord-Est le 28 juin, à l'arrivée d'un anticyclone centré sur la mer du Nord. La période du 28 juin au 2 juillet se caractérisait donc par l'import d'air continental pollué vers Paris. Le 2 juillet, le vent a tourné à l'Est le matin, puis à l'Ouest dans l'après-midi, amenant de l'air océanique propre vers Paris. Les conditions météorologiques n'étaient pas particulièrement stagnantes puisqu'il y avait quand même du vent (environ 10 km/h) et que la pression au niveau de la mer a varié entre 1010 et 1020 hPa. Les températures étaient élevées sans être caniculaires : de 18 °C la nuit à 29 °C la journée.

Les observations des lidars de Qualair et du SIRTa montrent que la couverture nuageuse a été assez faible sur cette période. Des nuages bas ou moyens optiquement épais sont présents seulement le 28 juin au matin, ainsi que le 3 juillet et le 4 dans l'après-midi. Le 27 juin et le 2 juillet, des cumulus de beau temps occupent le sommet de la couche limite en milieu de journée. Du 28 juin au 1^{er} juillet, il n'y a aucun nuage bas ou moyen, seulement des cirrus en soirée. Excepté le 28 et le 3, les mesures DOAS sont donc peu susceptibles de perturbation par les nuages. En revanche, les charges en aérosols étaient relativement élevées, avec une épaisseur optique à 440 nm de l'ordre de 0,3 le 28-29 juin, 0,5 le 1^{er} juillet et 0,6 le 2 juillet. On peut donc craindre une perturbation des mesures DOAS par les aérosols.

4.2 Évolution des concentrations

La figure 4.18 présente la série temporelle des hauteurs de couche limite, ainsi que celles des concentrations d'ozone, de monoxyde d'azote et de NO₂, pendant la période du 27 juin au 4 juillet 2009. On a aussi tracé les concentrations de $O_x \equiv O_3 + NO_2$ qui représente la somme des oxygènes réactifs et une quantité indépendante de la conversion $NO \rightarrow NO_2$, ainsi que le ratio NO_2/NO_x c'est-à-dire la fraction des NO_x se trouvant sous forme de NO₂.

Des observations lidar ont eu lieu tous les jours au SIRTa et du 1^{er} au 4 juillet à Qualair, ce qui permet d'avoir l'évolution de la couche limite presque en continu (fig. 4.18a). L'épaisseur de la couche limite varie entre 200 à 300 m la nuit et 1,6 à 2,2 km dans l'après-midi, et sa montée démarre entre 8 et 9h TU. La couverture nuageuse ayant été faible sur l'ensemble de la période (parfois des cumulus de beau temps), le flux solaire était très important et dominait la variabilité de la couche limite, ce qui explique qu'il y ait peu de différence entre Paris et Palaiseau. Cela rejoint les observations du chapitre 3.

Les concentrations d'ozone (fig. 4.18b) augmentent progressivement du 28 juin au 2 juillet, dépassant même brièvement le seuil d'alerte le 2 en fin d'après-midi, avant que l'arrivée d'air océanique ne fasse baisser les concentrations. Le maximum journalier a lieu entre 12 et 15h TU et correspond au maximum de l'activité pho-

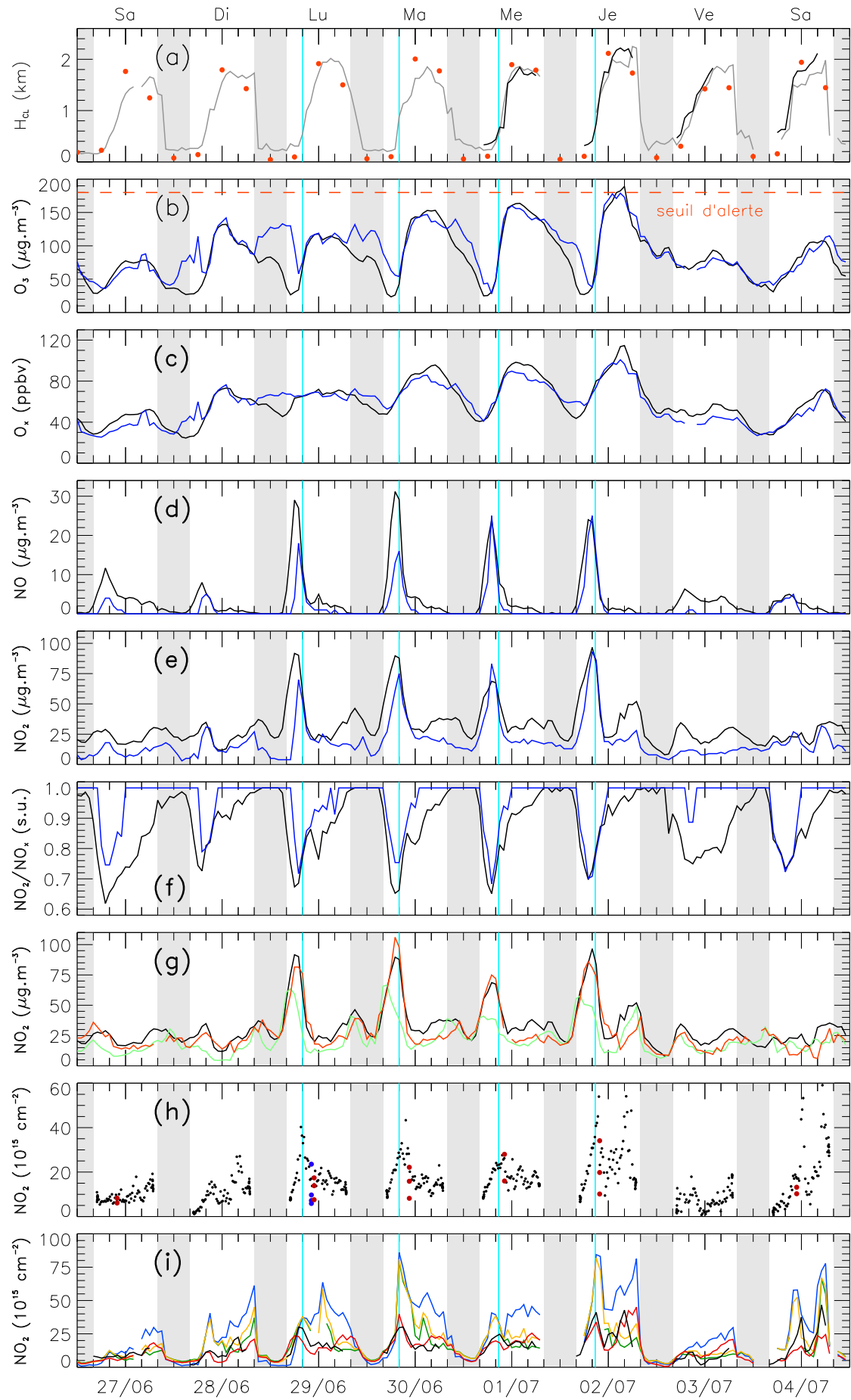
tochimique. La nuit, les concentrations diminuent par export hors du centre-ville et par déposition. Le matin, l'ozone est détruit par réaction avec le NO fraîchement émis, ce qui explique que le minimum journalier ait lieu vers 7-8h TU (9-10h locales).

Pendant la journée, dès que la couche limite commence à monter, il n'y a plus de gradient de concentration en ozone entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel. En effet, l'ozone a un temps de vie long et il est produit dans toute l'épaisseur de la couche limite, c'est donc un bon traceur du mélange vertical entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel, et un exemple d'espèce dont la concentration est sous contrôle dynamique. Pendant la nuit, on observe un découplage entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel car la couche limite passe sous les 300 m et le sommet de la tour se retrouve dans la couche résiduelle. Comme les émissions de NO_x se font uniquement au niveau du sol, la concentration d'ozone diminue au sol mais pas dans la couche résiduelle, qui constitue un réservoir d'ozone. Après l'aube, la couche limite croît lentement, mais cela suffit à faire monter du NO jusqu'au sommet de la Tour Eiffel, où les concentrations d'ozone chutent rapidement. Lorsque la couche limite se met à croître plus rapidement, la concentration d'ozone au sol rattrape celle au sommet et les deux augmentent très vite, non pas en raison d'un démarrage soudain de la photochimie, mais par import d'ozone depuis les niveaux supérieurs de la couche résiduelle.

Les concentrations en monoxyde d'azote (fig. 4.18d) suivent les heures de pointe du trafic automobile avec un pic du matin très prononcé du 28 (lundi) au 2 (jeudi). En revanche, le pic du soir n'est pas visible car la réaction avec l'ozone transforme trop rapidement NO en NO_2 . Au sommet de la Tour Eiffel, NO est souvent sous la limite de détection car il est entièrement consommé (titré) par l'ozone. Il n'y a que pendant la période de croissance rapide de la couche limite que le mélange turbulent est suffisamment vigoureux pour que le NO arrive au sommet de la tour. En effet, le temps de vie du monoxyde d'azote est très court, donc il s'agit d'une espèce sous contrôle purement photochimique. Le matin, on observe aussi un retard d'une heure du pic au sommet de la Tour Eiffel, le temps que la couche limite y fasse monter le NO. L'import d'ozone depuis la couche résiduelle et la dilution verticale font alors brusquement diminuer les concentrations.

Les concentrations de dioxyde d'azote (fig. 4.18e), comme celles de NO, montrent un pic du matin très prononcé du 28 au 2, avec un retard au sommet de la Tour

FIGURE 4.18 (page de droite) - Séries temporelles du 27 juin au 4 juillet 2009. (a) hauteurs de couche limite mesurées par les lidars de Qualair (noir) et du SIRTa (gris) et réanalyses ECMWF (orange). (b) concentrations en ozone, (c) concentrations en O_x , (d) concentrations en NO, (e) concentrations en NO_2 et (f) ratio NO_2/NO_x dans Paris au niveau du sol (noir) et au sommet de la Tour Eiffel (bleu). (g) concentrations en NO_2 au sol dans Paris (noir), en amont (vert) et en aval (rouge). (h) colonnes de NO_2 mesurées par SCIAMACHY (bleu), GOME-2 (rouge) et par le SAOZ (rapport de flux $>/< 0,43$ en noir/gris); (i) colonnes de NO_2 du SAOZ (noir) et calculées avec un profil homogène (bleu), linéaire (vert), exponentiel (jaune) ou la formule empirique (rouge). Les zones grisées représentent la nuit et les lignes cyan le moment où la couche limite commence à monter rapidement (les graduations principales sont à 12 TU).



Eiffel et une brusque diminution des concentrations lors de la montée de la couche limite. Le temps de vie de NO_2 a beau être plus long que celui de NO , les concentrations au sommet de la Tour Eiffel restent largement inférieures à celles du niveau du sol. Comme pour NO , il n'y a que pendant la phase de montée rapide de la couche limite que le mélange est suffisamment vigoureux pour annuler le gradient sol/tour. Pendant l'après-midi, il peut exister un gradient marqué entre la couche de surface et la couche mélangée, même si la couche limite est encore convective. Enfin, le pic du soir est moins marqué que celui du matin car le NO_2 peut alors se diluer dans une couche limite plus épaisse.

Les concentrations de O_x (fig. 4.18c) ne sont pas affectées par la destruction de l'ozone par le monoxyde d'azote car cette réaction a un bilan nul pour les oxygènes impairs. Les variations de O_x sont donc directement liées à la production photochimique d'ozone ou à son import depuis le réservoir de la couche résiduelle (suivi de sa conversion en NO_2). Le premier jour du pic (29 juin), les niveaux d'ozone sont encore relativement faibles et l'import depuis la couche résiduelle est limité. En tout cas, il ne suffit pas à convertir tout le NO en NO_2 avant la toute fin de journée, ce qui permet au NO de monter en altitude et d'atteindre le sommet de la Tour Eiffel. En revanche, pendant les trois jours suivants (30 juin - 2 juillet) les niveaux d'ozone ont beaucoup augmenté et l'import depuis la couche résiduelle est important. Le matin, cela cause une brusque augmentation de O_x lorsque la couche limite monte. L'après-midi, NO est titré dès qu'on sort de la couche de surface et il ne parvient plus au sommet de la Tour Eiffel.

Le ratio NO_2/NO_x (fig. 4.18f) donne la fraction des atomes d'azote qui sont sous forme de dioxyde. Pendant le pic du matin, cette fraction descend autour de 0,7 car les émissions sont très élevées et majoritairement sous forme de NO . À ce moment, la couche limite n'a pas encore beaucoup monté et l'import d'ozone depuis la couche résiduelle est limité, la fraction de NO_2 est alors proche au sol et au sommet de la Tour Eiffel. Lorsque les émissions diminuent et que la couche limite commence à monter, l'import d'ozone devient important et la fraction de NO_2 augmente, surtout en altitude où il n'y a pas de sources. Au crépuscule, NO est titré dans toute la couche limite et le ratio NO_2/NO_x reste égal à un pendant toute la nuit, car les émissions sont faibles.

Au niveau régional, les concentrations de NO_2 en amont et en aval (fig. 4.18g) sont globalement inférieures à celles dans Paris. Lors des pics du matin, la concentration en aval rattrape voire dépasse légèrement celle dans Paris, mais on n'observe pas d'accumulation de nuit en raison de la faiblesse du vent de surface et des grandes épaisseurs atteintes par la couche limite pendant la journée. Dans l'après-midi du 2 juillet, on observe curieusement plus de NO_2 en amont mais cela est dû à un changement de direction très rapide du vent, qui place en amont une station qui était en aval quelques heures auparavant.

4.3 Évolution des colonnes

Les colonnes mesurées pendant la période d'étude par le SAOZ et par les deux satellites sont présentées sur la figure 4.18(h). On voit une nette augmentation de la valeur des colonnes du SAOZ pendant les quatre jours du pic de pollution (du 29 au 2) avec le 1^{er} juillet un peu en retrait, comme pour les concentrations. Le pic des colonnes est bien décalé dans le temps par rapport au pic des concentrations

de NO_2 . En effet, les concentrations sont maximales 1 à 2h avant le début de la montée de la couche limite, alors que les colonnes piquent environ 1h après, soit un retard de 2 à 3h lié à l'accumulation dans les niveaux supérieurs de la couche limite. Contrairement aux concentrations, on voit bien la remontée des colonnes en fin de journée, avec le pic de circulation du soir. Ce pic reste malgré tout plutôt moins marqué que celui du matin, sans doute car la grande épaisseur de la couche limite permet alors un export plus efficace.

Pour les observations par satellites, les points représentés correspondent aux pixels dont le centre est situé à moins de 50 km de Paris. Leur position géographique est représentée sur les cartes de la figure 4.19. SCIAMACHY a fourni des observations seulement le 29 juin, avec un pixel dont la colonne de NO_2 correspond bien aux observations du SAOZ et trois autres qui sont franchement en-dessous. La carte (fig. 4.19a) montre que le pixel en accord avec le SAOZ est situé au-dessus du centre-ville et du panache urbain. Par contre, le pixel situé en aval n'a pas une colonne particulièrement élevée, bien qu'on pourrait s'attendre à y trouver le panache.

GOME-2 a fourni des observations tous les jours, sauf le 28 juin et le 3 juillet en raison de la couverture nuageuse (fig. 4.19b à g). Si on considère les pixels situés directement au-dessus de Paris, on voit clairement l'augmentation des colonnes pendant la période du pic de pollution (du 29 au 2) avec un maximum de $34.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ le 2 juillet. De plus, ces points de centre-ville sont en bon accord avec les observations du SAOZ (fig. 4.18f). Le 29 juin (fig. 4.19c), le pixel sud correspond au panache urbain des jours précédents – le vent venait alors du Nord-Ouest – qui est visible sur les cartes de prévisions réalisés avec le modèle CHIMERE pour la campagne MEGAPOLI (non montrées ici). On observe le même phénomène le 2 juillet, où le vent a tourné de Nord-Est à Est (fig. 4.19f). Le 30 juin et le 1^{er} juillet sont plus propices à l'observation du contraste amont/aval (fig. 4.19d et e), car la direction du vent est stable depuis le 28 juin. Par contre, rien ne permet d'expliquer pourquoi on observe une accumulation en aval le 1^{er} et pas le 30, alors que la hauteur de couche limite et la vitesse du vent sont similaires les deux jours, et que les fractions nuageuses des pixels sont très faibles ($<0,02$).

Enfin, les colonnes calculées selon les quatre méthodes introduites dans la partie 3.3 sont présentées dans la figure 4.18(i), avec le SAOZ ramené en moyenne horaire. Les hauteurs de couche limite utilisées dans les calculs sont celles du lidar de Qualair, ou à défaut celles du lidar du SIRTa, sachant qu'on a montré que la différence diurne entre les deux sites est faible.

Les colonnes calculées en supposant un profil de concentration homogène avec le sommet de la Tour Eiffel sont fortement surestimées par rapport aux observations du SAOZ, en particulier certains jours vers 9-10h TU et tous les après-midi. Le matin, l'intensité du mélange turbulent permet des concentrations élevées au sommet de la Tour alors que la couche limite est déjà épaisse, ce qui produit des valeurs de colonnes très élevées. Toutefois, la surestimation des colonnes montre bien qu'il existe un gradient de concentration plus haut dans la couche limite, gradient que l'on peut attribuer à la zone d'entraînement dont l'épaisseur est loin d'être négligeable dans une couche limite en croissance. L'après-midi, les concentrations sont plus faibles au sommet de la Tour et la zone d'entraînement occupe une fraction plus faible de l'épaisseur de la couche limite. Toutefois, les colonnes sont toujours surestimées, ce qui signifie qu'une mesure à 300 m du sol n'est pas

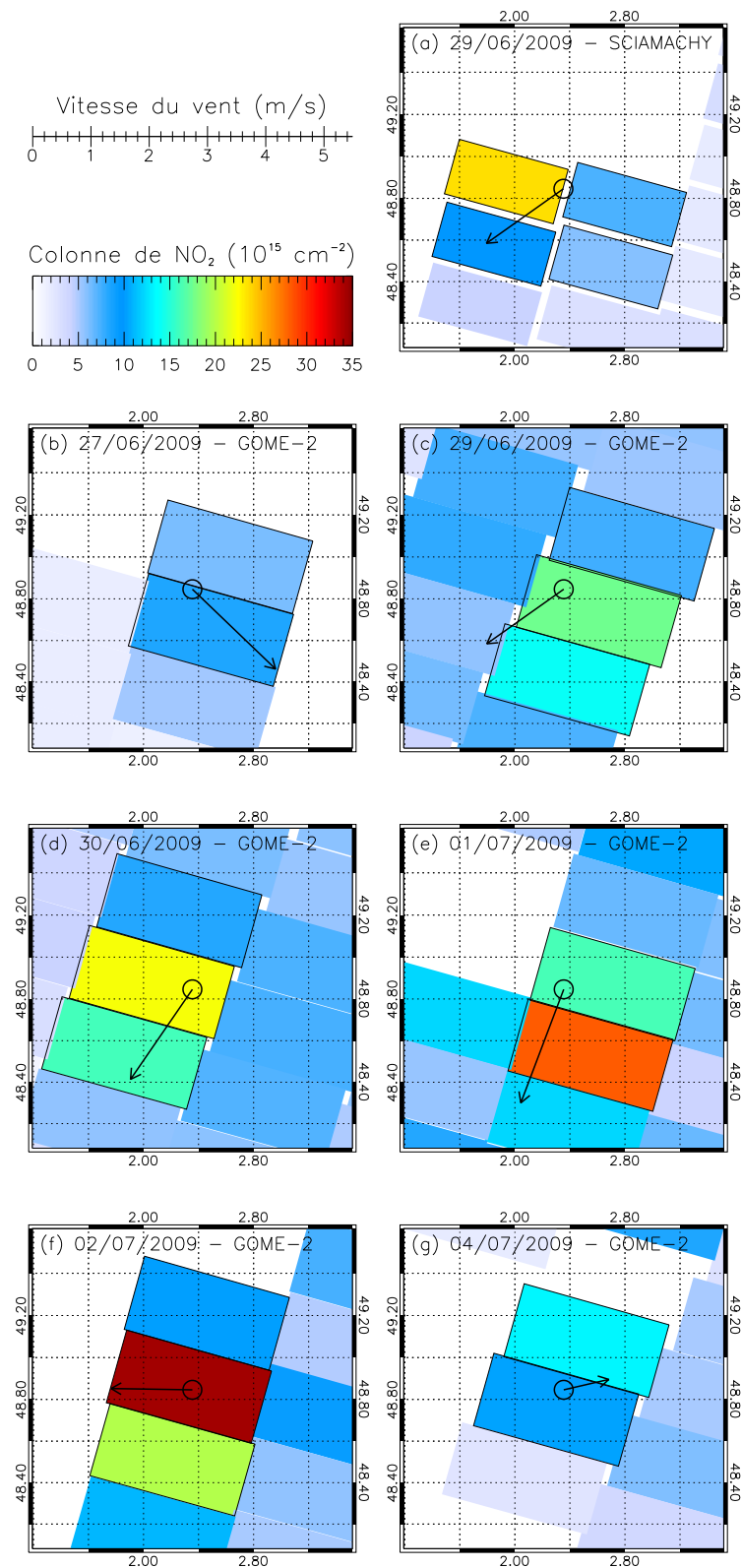


FIGURE 4.19 - Valeur des colonnes et position des pixels de SCIAMACHY et GOME-2 par rapport à Paris (cercle noir) pendant la période du 27 juin au 4 juillet 2009. Les pixels aussi présents sur la figure 4.18(h) sont encadrés en noir. La flèche indique la direction et la vitesse du vent de surface.

représentative de la couche mélangée ou bien que le NO_2 peine à atteindre les niveaux supérieurs de la couche limite.

Les colonnes calculées en supposant un profil à décroissance exponentielle ou linéaire de la concentration sont également largement surestimées en fin de matinée. En effet, quand le gradient sol / Tour Eiffel est faible, les trois calculs basés sur une hypothèse de profil donnent peu ou prou le même résultat. Quand le gradient vertical est bien marqué, les profils exponentiel et linéaire donnent le bon ordre de grandeur pour les colonnes, mais ils ne parviennent pas à reproduire la variabilité du SAOZ. Au final, c'est la formule empirique (équ. 4.3) qui donne les meilleurs résultats puisqu'elle permet de reproduire à la fois l'ordre de grandeur et la variabilité des colonnes du SAOZ.

4.4 Régimes chimiques et relation entre concentration et colonne

Nous allons maintenant revenir à la relation statistique entre hauteur de couche limite, concentrations au niveau du sol et contenu intégré en NO_2 . La formule empirique (équ. 4.3) a été établie en mélangeant des observations provenant de toutes les saisons et de toutes les heures de la journée. Les conditions photochimiques sont donc potentiellement très variables au sein du jeu de données. C'est pourquoi nous allons utiliser ce cas d'étude pour analyser les différents régimes chimiques et leur conséquence sur le lien entre contenu intégré et concentration au niveau du sol.

En observant la série temporelle de NO et du ratio NO_2/NO_x , on peut distinguer trois régimes dans la compétition entre mélange vertical et conversion $\text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2$:

- 1 **Titration de l'ozone** : ce régime se caractérise par la présence de NO au sommet de la Tour Eiffel. Il se produit quand les émissions de NO_x sont très importantes et que les niveaux d'ozone sont relativement faibles. O_3 est alors titré par NO, ce qui permet au monoxyde d'azote restant de monter en altitude.
- 2 **Titration de NO en altitude** : ce régime se caractérise par la présence de NO au niveau du sol, mais pas au sommet de la Tour Eiffel. Il se produit quand les émissions de NO_x sont plus faibles et que les niveaux d'ozone sont plus élevés. NO peut donc se maintenir dans la couche de surface, au voisinage des sources, mais pas en altitude, dans la couche mélangée, où il est titré par l'ozone.
- 3 **Titration de NO au sol** : ce régime se caractérise par l'absence de NO aux deux niveaux. Il se produit quand les émissions de NO_x sont faibles, NO est alors titré par l'ozone dans toute l'épaisseur de la couche limite.

Le régime 1 correspond au pic du matin, même si en réalité on n'a pas le temps d'atteindre la disparition de l'ozone car le pic ne dure pas assez longtemps. Le régime 2 correspond au reste de la journée (hors du pic), sauf le premier jour du pic (29 juin) où les niveaux d'ozone sont encore relativement faibles. Le régime 3 se produit pendant la nuit, on ne pourra donc pas étudier son effet sur la relation entre contenu intégré et concentration puisqu'il n'y a pas de mesures SAOZ.

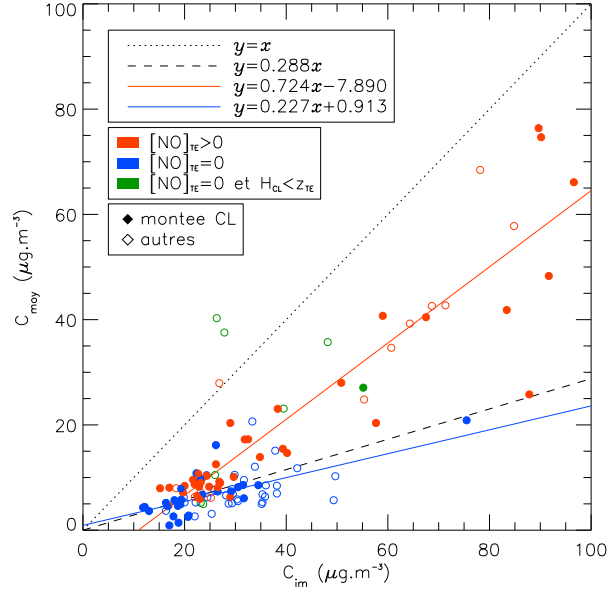


FIGURE 4.20 - Concentration moyenne de NO_2 dans la couche limite (ratio colonne du SAOZ *vs* hauteur de couche limite) en fonction de la concentration au sol. Les points sont triés en fonction du régime chimique : régime 1 (orange), régime 2 (bleu) ou non classé car le sommet de la Tour Eiffel est hors de la couche limite (vert). Les points sont aussi triés en fonction de leur appartenance (cercles pleins) ou non (cercles vides) à la période principale de croissance de la couche limite au sens du chapitre 2, section 2.3.

Sur la période limitée du cas d'étude, il n'y a pas assez de points pour appliquer le même traitement statistique que dans la section 3.2 afin d'établir une relation empirique propre au régime 1 ou 2. À la place, nous allons étudier le lien que la concentration au niveau du sol entretient avec le rapport entre la colonne du SAOZ Ω_{SZ} et la hauteur de couche limite h_{CL} . Plus exactement, on calcule le ratio :

$$C_{\text{moy}} = \frac{\Omega_{\text{SZ}}}{K \times h_{\text{CL}}} \quad (4.5)$$

Cette quantité correspond à la concentration de NO_2 moyenne dans la couche limite, c'est pourquoi on l'appelle C_{moy} ⁸. D'après l'équation 4.4, la relation empirique prédit l'expression suivante pour la concentration moyenne :

$$C_{\text{moy}} = 0,288 (C_{\text{im}} - 7,06) + \frac{0,121}{h_{\text{CL}}} (C_{\text{im}} - 5,52) \quad (4.6)$$

Si la relation empirique est vérifiée on s'attend donc à ce que les points du graphe de dispersion de C_{moy} en fonction de C_{im} soient alignés le long de la droite $y = 0,288x$ (une pente de 1 correspondrait à une colonne homogène). Toutefois, comme il reste un terme dépendant de la hauteur de couche limite, il est évident que la dispersion sera grande. Malgré cela, on pourra déjà voir si la dépendance correspond à la formule empirique ou en diffère complètement.

La figure 4.20, qui présente le graphe de dispersion de C_{moy} en fonction de C_{im} , montre une nette partition entre les deux régimes. Les points correspondant au

8. K vaut toujours $1,31 \cdot 10^{15}$ (unité 10^2kg^{-1}) pour Ω_{SZ} en molec.cm^{-2} , h_{CL} en km et C_{moy} en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Régime	N	Pente	Origine ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R^2
1	49	$0,724 \pm 0,070$	$-7,890 \pm 2,194$	0,839
2	58	$0,227 \pm 0,038$	$0,914 \pm 0,977$	0,369

TABLE 4.4 - Résultats de la régression linéaire ($Y|X$) de $C_{\text{moy}} = f(C_{\text{im}})$ pour chaque régime chimique.

régime 1 sont clairement au-dessus de la droite $y = 0,288x$ tandis que les points appartenant au régime 2 sont mieux alignés avec la droite $y = 0,288x$, voire légèrement en-dessous. Cela se traduit sur la pente de la régression linéaire, qui vaut $0,742 \pm 0,070$ dans le régime 1, contre $0,227 \pm 0,038$ pour le régime 2 (table 4.4). On peut en conclure que la relation empirique décrit bien ce qui se passe dans le régime de titration du NO en altitude, mais qu'elle n'est en revanche pas valable dans le régime de titration de l'ozone. En effet, le jeu de données utilisé pour établir la formule empirique est biaisé par la couverture temporelle de la base de données lidar : le régime 1 est très peu représenté car on a peu de mesures tôt le matin, pendant le pic d'émissions.

5 Discussion

Dans un premier temps (section 5.1) nous allons construire, pour chacun des deux régimes, un profil de concentration en NO_2 compatible avec les observations de l'ensemble du chapitre. Ensuite, nous construirons un modèle simple pour montrer quels processus permettent d'expliquer les comportements observés (section 5.2).

5.1 Profils de NO_2 dans la couche limite

Pour construire les profils de concentration, on utilise à la fois :

- les résultats sur le gradient de concentration entre sol et sommet de la Tour Eiffel (section 1.2).
- la relation empirique entre contenu intégré, hauteur de couche limite et concentration au niveau du sol (section 3.2, éq. 4.4).
- les observations du cas d'étude sur les régimes chimiques (section 4.4).

5.1.1 Régime du titration du NO en altitude

Nous avons vu que ce régime se produit hors du pic d'émission matinal, donc plutôt l'après-midi, pour des hauteurs de couche limite relativement importantes (ici nous prendrons $h_{\text{CL}} = 1200$ m). Dans ce cas, la zone d'entraînement peut occuper plusieurs centaines de mètres d'épaisseur (ici nous prendrons $h_{\text{CL}} - h_{\text{CM}} = 300$ m). L'épaisseur de la couche de surface nous est fournie par la relation empirique (éq. 4.4), qui nous indique que la couche de surface mesure environ $h_{\text{CS}} = 120$ m. On rappelle que le sommet de la Tour Eiffel se trouve à l'altitude $z_{\text{TE}} = 300$ m, donc dans la couche mélangée. Cette structure est schématisée sur la figure 4.21(b).

Pour plus de simplicité, la concentration est représentée en terme de concentration efficace $C_{\text{eff}} = C_{\text{im}} - C_{\text{cor}}$ où C_{cor} vaut environ $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'après l'équation 4.4.

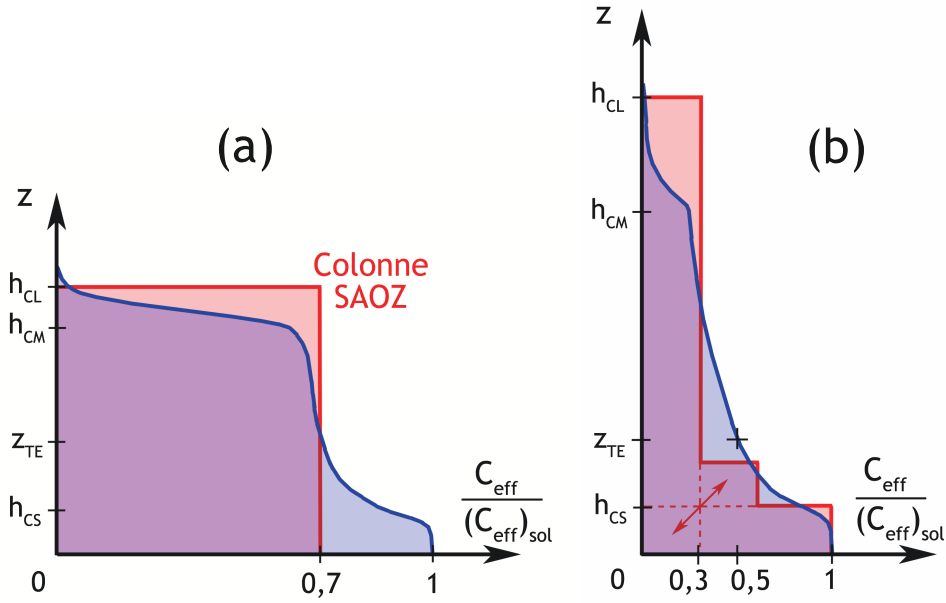


FIGURE 4.21 - Schéma du profil de concentration de NO_2 dans la couche limite urbaine combinant l'ensemble des résultats du chapitre : (a) régime de titration de l'ozone observé pendant le pic d'émission matinal et (b) régime de titration de NO en altitude observé pendant l'après-midi. La forme du profil doit faire en sorte que la colonne intégrée (aire bleue) corresponde à la colonne observée par le SAOZ (aire rouge). Pour le profil (a), l'aire rouge correspond à la relation concentration moyenne égale à 0,7 fois concentration au sol, établie sur le cas d'étude MEGAPOLI. Pour le profil (b), l'aire rouge représente l'équation 4.4. Le petit rectangle $0,3 \times h_{CL}$ y est compté deux fois car le premier terme de l'équation 4.4 est fonction de h_{CL} et pas de $h_{CL} - h_{CS}$. Cette zone est donc reportée au-dessus pour mieux visualiser l'aire totale.

D'après la figure 4.4, la différence relative de concentration entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel est de l'ordre de 50% l'après-midi. Mais d'après la relation empirique (équ. 4.4), qui est valable dans ce régime, la concentration moyenne hors de la couche de surface vaut environ 0,3 fois celle au sol⁹. Cette différence s'explique pour partie par la présence de la zone d'entraînement, mais elle nous oblige à introduire un certain gradient de concentration dans la couche mélangée. La conversion du NO en NO_2 n'intervient pas dans ce régime car le monoxyde d'azote est titré avant de monter dans la couche mélangée.

Enfin, nous devons relier les points de façon à ce que la colonne du SAOZ d'après l'équation 4.4 (aire rouge, correspond à l'intégrale du profil de concentration entre le sol et le sommet de la couche limite (aire bleue)). Le profil obtenu est assez hétérogène et cela rend la robustesse de la relation empirique d'autant plus étonnante. Bien que les conditions soient très variables (épaisseur de la zone d'entraînement, valeur du gradient sol / Tour Eiffel ...), le ratio entre concentration au sol et concentration moyenne hors de la couche de surface conserve toujours le même ordre de grandeur de 0,3.

9. À partir du cas d'étude MEGAPOLI, on a obtenu un rapport entre concentration moyenne et concentration au sol de 0,227 (section 4.4) contre 0,288 sur l'ensemble des données (équation 4.4). Pour construire le profil de NO_2 , on conserve cette seconde valeur car elle a été établie à partir d'un jeu de données plus vaste s'étendant sur l'ensemble de l'année.

5.1.2 Régime de titration de l'ozone

Nous avons vu que ce régime se produit pendant, ou peu après, le pic du matin donc dans des couches limites moins épaisses que le régime de titration du NO en altitude. Nous prendrons donc une couche limite plus fine ($h_{CL}=700$ m). La zone d'entraînement également est plus fine car la couche limite vient d'entamer sa période de croissance (nous prendrons $h_{CL} - h_{CM}=150$ m). Nous conserverons la même épaisseur de couche de surface que dans le cas précédent (120 m), en considérant que cette valeur est universelle puisqu'elle dépend principalement de la rugosité du sol. Cette structure est schématisée sur la figure 4.21(a).

La concentration effective au sol est plus importante que dans l'autre régime car on se situe pendant le pic d'émissions. La différence relative entre sol et sommet de la Tour Eiffel est moins élevée : de l'ordre de 25 à 40% selon la saison (fig. 4.4). Pendant le cas d'étude, on peut observer des jours où le gradient va jusqu'à s'annuler en fin de matinée. Toutefois, ces jours ne sont pas représentatifs de la statistique, on choisit donc un gradient de 30% pour construire le profil. La valeur de la concentration moyenne hors de la couche de surface, qui vaut donc 0,7 fois celle au sol.

Pendant le pic du matin, les émissions ne sont que partiellement converties en NO₂ au niveau du sol et le monoxyde d'azote représente 15 à 20% des NO_x au niveau des stations de fond urbain. Ce NO sera converti en NO₂ hors de la couche de surface, jouant le rôle d'une source de NO₂ dans la couche mélangée. Toutefois, la différence relative entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel est de l'ordre de 75% pour le NO (figure non montrée) donc la majorité du monoxyde d'azote sera convertie avant d'arriver à 300 m. D'autre part, on ne considère pas ici que la création de NO₂ en altitude soit suffisante pour générer un gradient positif de NO₂ dans la couche de surface comme dans les travaux de de Arellano et Duynkerke (1992). En effet, dans notre cas, la majorité du monoxyde d'azote est quand même convertie au voisinage du sol puisque la fraction de NO à l'émission est de l'ordre de 77% (AIRPARIF, 2011) mais qu'il n'en subsiste plus que 15 à 20% au niveau des stations de fond urbain. On aura donc une concentration de NO₂ décroissance dans la couche de surface comme dans les travaux de Krol et *al.* (2000), Kristensen et *al.* (2010a), et l'effet de la conversion du NO restant en altitude sera plutôt d'atténuer le gradient de concentration en NO₂ par rapport au régime de titration de NO en altitude.

Enfin, on dessine un profil de façon à ce que la colonne du SAOZ (aire rouge) corresponde à l'intégrale du profil de concentration (aire bleue). Or, d'après le cas d'étude :

$$\frac{\Omega_{SZ}}{K \times h_{CL}} = C_{moy} \approx 0,7 \times C_{im} \quad (4.7)$$

donc

$$\Omega_{SZ} \approx 0,7 \times K h_{CL} C_{im} = 0,7 \times \Omega_{homogène} \quad (4.8)$$

La colonne du SAOZ vaut donc environ 0,7 fois la colonne homogène. Le profil qui en résulte est beaucoup plus homogène dans la couche mélangée que dans l'autre régime même si la transition au sortir de la couche de surface est toujours aussi marquée.

5.2 Modèle explicatif

Le fait qu'il existe un gradient dans la zone d'entraînement ou dans la couche de surface n'est pas surprenant. En revanche, le fait que la valeur du ratio entre la couche de surface et l'ensemble {couche mélangée + zone d'entraînement} soit aussi stable constitue un résultat inattendu. Ce ratio vaut environ 29% dans des conditions très variables en terme de hauteur de couche limite, d'entraînement et d'émissions, pourvu qu'on se situe dans le régime de titration du NO en altitude. Le problème est maintenant d'expliquer quels processus dynamiques ou chimiques sont responsables de cette valeur. Il s'agit d'identifier les différents termes intervenant dans l'équation de continuité (équ. 1.1) du NO₂ dans la couche mélangée.

À sa base, à l'interface avec la couche de surface, il y a un apport de NO₂ par transfert des émissions tandis qu'à son sommet, il y a un apport d'air propre par entraînement. Du point de vue de la couche mélangée, la montée des émissions constitue une source de NO₂ et l'entraînement, un puits. Deux autres processus interviennent : la photochimie et l'advection (import depuis l'amont et export vers l'aval). Au-dessus du centre-ville, l'advection constitue en général un puits, comme l'entraînement, car l'air chargé en NO₂ est exporté hors de la ville et remplacé par de l'air propre. Toutefois, l'intensité de ce puits peut diminuer fortement lors d'un épisode de pollution continental, où l'air importé est déjà pollué. La photochimie constitue également un puits car elle dégrade progressivement le NO₂ en NO_x. Cependant, la plupart des espèces puits sont aussi des espèces réservoir (e.g. HNO₃, cf. section 2.2.2) donc l'intensité de ce puits est également susceptible de varier. Ces processus sont schématisés dans la figure 4.22.

Si on suppose que le brassage turbulent assure un mélange efficace, il s'établit une concentration d'équilibre C_{moy} , inférieure à la concentration dans la couche de surface (C_{eff}). La valeur du rapport $C_{\text{moy}}/C_{\text{eff}}$ dépend de l'intensité relative de la source (émissions) et du puits (entraînement). Dans la journée, hors du pic d'émission matinal (régime 2), ce rapport s'établit en moyenne à 0,3 d'après la formule empirique. Pendant le pic d'émissions matinal (régime 1), la conversion

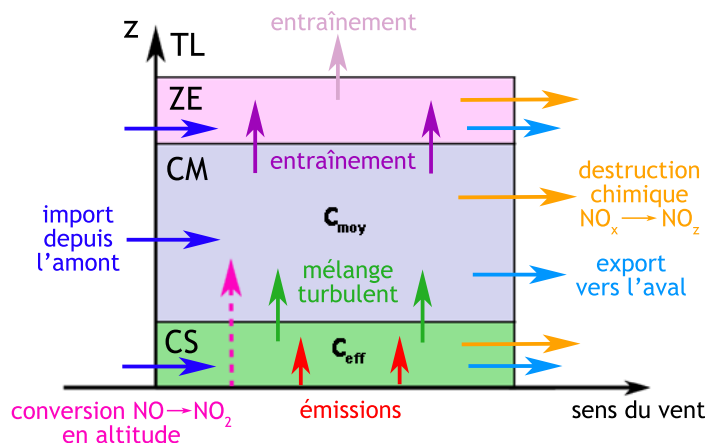


FIGURE 4.22 - Schéma résumant les flux de NO₂ dans la couche limite et le mélange des émissions dans la couche mélangée (CM) depuis la couche de surface (CS). L'entraînement ne permet pas réellement le passage de NO₂ de la zone d'entraînement (ZE) vers la troposphère libre (TL), mais la dilution par de l'air propre équivaut à un flux de perte pour NO₂.

de NO en NO₂ en altitude rajoute une source de NO₂ dans la couche mélangée, ce qui fait augmenter la valeur du ratio $C_{\text{moy}}/C_{\text{eff}}$ à environ 0,7.

D'autre part, le puits photochimique est plus important autour du midi solaire (régime 2) quand la photochimie connaît son maximum d'activité. La photochimie contribue donc très probablement au fait qu'on ait un rapport $C_{\text{moy}}/C_{\text{eff}}$ aussi bas que 0,3 dans le régime de titration de NO en altitude. On peut également se poser le problème de la représentativité des concentrations de fond urbain, vu la grande variabilité horizontale du NO₂ à l'échelle de quelques dizaines de mètres (fig. 1.7). On moyenne sur six stations mais est-ce assez pour avoir une bonne image de la concentration de fond dans Paris ?

Le petit modèle présenté dans cette section nous a permis de mettre en cohérence l'ensemble des observations de ce chapitre et d'analyser les processus impliqués dans le contrôle de la distribution verticale de NO₂. La prochaine étape sera de quantifier les différents puits et sources de façon à reproduire la valeur du ratio de 0,3 ou 0,7.

6 Conclusions

À Paris, le cycle diurne des concentrations de NO₂ près du sol est dominé par la variabilité des émissions. Celles-ci étant pour une bonne moitié dues au trafic routier, on a deux pics par jour, aux heures où se font les aller-retours domicile/travail. En été, la dilution verticale et la photochimie modifient le cycle diurne en atténuant et en retardant le pic du soir. Le cycle annuel des concentrations est plutôt dominé par la variabilité du temps de vie photochimique des NO_x, avec un maximum en février et un minimum en août. La variabilité des émissions intervient de façon moins marquée (minimum de trafic pendant les vacances d'été, mise en route/arrêt des systèmes de chauffage).

Le gradient couche de surface/ couche mélangée est très marqué puisque la différence relative entre les concentrations au sol et au sommet de la Tour Eiffel (300 m a.g.l.) ne descend pas sous les 25% même pendant la journée. Cette différence est minimale 2-3h après l'aube, pendant la phase de croissance rapide de la couche limite, c'est-à-dire au moment où le brassage turbulent est le plus intense. Après le midi solaire, le gradient vertical réaugmente, malgré le fait que la couche limite reste turbulente.

Les gradients horizontaux, calculés à une échelle d'environ 15 km, ont un comportement très différent en amont et en aval. En amont, les concentrations de NO₂ sont toujours inférieures au centre-ville et sont pilotées principalement par le niveau d'émissions et le niveau d'ozone. Pendant les pics d'émission, le gradient est minimal car il y a aussi des émissions de NO_x en amont en raison des déplacements domicile (banlieue) / travail (centre-ville). Pendant le reste de la journée, le gradient horizontal augmente en raison de la formation progressive d'ozone, qui déplace l'équilibre NO₂/NO vers plus de NO₂ en centre-ville. En aval, la hauteur de couche limite joue un rôle beaucoup plus important. Lorsqu'elle est faible, le NO₂ s'accumule dans la couche limite et les concentrations sont supérieures en aval. Inversement, lorsque la dilution verticale est possible, les concentrations restent plus élevées dans Paris. Le gradient Paris/aval est donc négatif la nuit et positif la journée, avec des valeurs maximales en été, quand l'amplitude du cycle diurne de la couche limite est grande.

Le cycle diurne des colonnes de NO_2 mesurées par le SAOZ est différent de celui des concentrations : le pic matinal des colonnes est retardé par rapport à celui des concentrations. Cela montre que la mesure intégrée est bien sensible à l'accumulation du NO_2 dans la couche limite tandis que la dilution verticale fait baisser les concentrations au niveau du sol. La mesure intégrée est donc un outil intéressant pour suivre les émissions sans avoir à tenir compte de la dilution verticale. D'autre part, l'accumulation est maximale vers 10-11h TU, avant que la photochimie ne fasse diminuer les colonnes pendant l'après-midi. Les observations des satellites du matin comme SCIAMACHY et GOME-2 sont donc plus directement reliées aux émissions que les observations prises dans l'après-midi comme celles d'OMI.

Si on compare les mesures intégrées entre elles, on constate que SCIAMACHY mesure des colonnes globalement plus élevées que le SAOZ, ce qui pourrait traduire un biais du SAOZ dû à la correction stratosphérique. L'accord est meilleur avec GOME-2, peut-être car son pixel de plus grande taille produit des colonnes plus faibles, du fait de la fraction plus élevée de zones rurales qui s'y trouvent incluse. Toutefois, la variabilité annuelle et hebdomadaire du SAOZ et de GOME-2 sont en bon accord, ce qui montre que GOME-2 est sensible à la variabilité en centre-ville malgré la taille de son pixel. Pour SCIAMACHY, la variabilité est moins cohérente mais le nombre de points est plus faible.

La dépendance des colonnes vis-à-vis de la concentration au niveau du sol et de la hauteur de couche limite est plus complexe que le simple produit auquel conduit l'hypothèse d'un profil de concentration homogène. La formule empirique établie à partir des mesures du lidar, du SAOZ et d'AIRPARIF montre qu'il faut tenir compte d'une concentration effective légèrement inférieure à la concentration mesurée par les analyseurs *in-situ*. Ceci peut s'expliquer par les interférences des NO_z ou par un problème de représentativité des mesures *in-situ*, soit au plan vertical (transfert hors de la canopée urbaine), soit au plan horizontal (NO_2 trop variable en ville pour être correctement mesuré par les stations de fond urbain). D'autre part, la formule comporte à la fois un terme correspondant à la couche mélangée et un terme correspondant à une couche de surface de 120 m d'épaisseur. Toutefois, la concentration moyenne estimée dans la couche mélangée vaut en moyenne seulement 29% de celle dans la couche de surface.

Cette formule empirique peut être utilisée pour prédire les colonnes. Elle permet alors de reproduire la variabilité des observations du SAOZ de façon beaucoup plus satisfaisante que les méthodes de calcul basées sur une hypothèse de profil de concentration. En particulier, l'hypothèse d'un profil homogène conduit à des colonnes largement surestimées, même en utilisant une mesure en altitude (Tour Eiffel) pourtant supposée plus représentative de la couche mélangée. Pour les satellites, la formule empirique donne également d'assez bons résultats, malgré le fait qu'elle intègre les biais éventuels du SAOZ. Ces résultats remettent en question la méthodologie utilisée par la plupart des études entreprises pour valider les observations satellites, dans lesquelles le profil de concentration est supposé homogène dans toute la couche limite.

Une étude de cas sur quelques jours d'été nous a permis de comprendre l'origine et les conditions de validité de cette relation empirique entre contenu intégré, concentration et hauteur de couche limite. Elle correspond en réalité au régime chimique où les émissions de NO_x sont suffisantes pour maintenir du NO au niveau du sol mais où celui-ci est titré par l'ozone avant d'atteindre la couche mélangée.

Dans le régime où les émissions de NO_x sont suffisantes pour permettre la montée du monoxyde d'azote en altitude (quasi-titration de l'ozone), la concentration moyenne dans la couche mélangée représente plutôt 70% que 30% de celle dans la couche de surface.

Au final, le développement de cette relation empirique entre concentration, colonne et hauteur de couche limite nous a permis de déduire des informations nouvelles sur la façon dont le NO_2 se mélange dans la couche limite. Il faut maintenant quantifier l'influence relative des différents puits et sources de NO_2 mis en évidence dans le modèle conceptuel de la section 5.2 afin de reproduire les valeurs obtenues pour la concentration moyenne dans la couche mélangée.

On pourra tester indirectement l'influence relative de la chimie et du mélange en étendant cette étude à d'autres espèces ayant des durées de vie différentes. En particulier, il serait intéressant de travailler sur la somme $\text{O}_x \equiv \text{O}_3 + \text{NO}_2$. On pourrait également étudier la vapeur d'eau, ou des espèces carbonées comme CO_2 , CH_4 ou CO à partir des observations du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de la station Qualair. Toutefois, ce travail souligne le besoin réel pour des mesures de profil de concentration. Ces profils devront inclure au minimum NO , NO_2 , O_3 , HNO_3 et la somme NO_y , il devront couvrir les deux premiers kilomètres et être réalisés en milieu urbain. Ce besoin devra être pris en compte lors de la conception des futures campagnes de mesures.

Enfin, il faudra vérifier si les modèles de chimie-transport sont capables de reproduire la variabilité des colonnes du SAOZ et la relation empirique établie entre concentration en contenu intégré. Si ce n'est pas le cas, cela permettra de pointer d'éventuelles faiblesses dans la paramétrisation de la dispersion verticale des polluants dans la couche limite.

Conclusion et perspectives

Dans ce travail de thèse nous avons cherché à caractériser la dispersion verticale des NO_x à Paris (et en Île de France) et à étudier les relations entre la concentration locale et la colonne intégrée à l'aide de nouvelles synergies instrumentales. L'accent a été mis sur l'influence du développement de la couche limite sur le mélange vertical des NO_x . Nous nous sommes largement appuyés pour cela sur les observations réalisées dans le cadre de la station Qualair. Cette plate-forme d'observation située en plein coeur de Paris a la particularité de permettre de réaliser, entre autres, des mesures de paramètres clés comme la hauteur de couche limite par lidar ainsi que des mesures de la colonne de NO_2 par spectrométrie UV-visible au zénith (SAOZ). Nous avons par ailleurs intégré les mesures spatiales dans notre approche pour les études de bilan à l'échelle régionale. Le travail effectué pendant cette thèse s'est déroulé en trois phases.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le système lidar et le signal mesuré afin de développer les algorithmes d'analyse nécessaires à la détermination de l'épaisseur de la couche limite, à partir de la diffusion sur les aérosols. L'amélioration des observations lidar par l'ajout d'une voie basse a été testée pour restituer plus précisément le cycle diurne de la couche limite et les propriétés optiques des aérosols. Nous avons pour cela intégré les modifications instrumentales dans les algorithmes de traitement des données lidar et développé le couplage aux mesures du photomètre AERONET de la station. Ce travail a donné lieu à une publication (cf. version préliminaire en annexe C) soumise. Nous n'avons toutefois pas intégré l'utilisation des propriétés optiques des aérosols dans le cadre de cette thèse, compte tenu de problèmes instrumentaux fréquents et non-résolus (interférences électroniques entre voies).

Nous avons ensuite développé la base de données nécessaire à l'étude. Nous avons écrit un algorithme de détection automatisé permettant la détection de la hauteur de couche limite et de la stratification atmosphérique à partir des observations du lidar de Qualair. Nous avons intégré dans la base de données les hauteurs de couche limite en moyenne horaire sur 20 mois. D'autre part, nous avons développé une méthode de filtrage des données du SAOZ pour les nuages et les aérosols, et nous avons ensuite complété la base de données avec les colonnes de NO_2 , ainsi que les données du réseau AIRPARIF. Ceci nous a permis d'analyser la variabilité locale et régionale de la hauteur de couche limite et des concentrations et des colonnes de NO_2 .

Nous avons tout d'abord utilisé la base de données pour étudier le cycle diurne et saisonnier des paramètres clés. Nous avons pu retrouver que les cycles annuel et diurne de la couche limite à Paris – similaires à ceux observés lors de campagnes précédentes ou dans d'autres villes européennes au climat comparable – restent très marqués et se comparent assez bien aux analyses des prévisions météorologiques

du Centre Européen de Prévision (ECMWF). La comparaison des observations réalisées à Qualair et au SIRTa, à Palaiseau, a confirmé que pendant la journée, la hauteur de couche limite n'est que légèrement (mais significativement) supérieure à Paris (+100 m au printemps ou en été) par rapport à la première ceinture urbaine. Ces résultats montrent qu'il existe bien un dôme urbain, mais relativement peu marqué pendant la journée à une échelle incluant Paris intra-muros et la proche couronne urbaine, en accord avec les observations de la campagne ECLAP. Pendant la journée, la hauteur de couche limite peut donc être considérée comme plutôt homogène au niveau d'une maille horizontale de 30 km, ce qui signifie qu'à cette échelle, elle intervient peu dans la variabilité des concentrations de NO_x au voisinage du sol.

Nous avons également utilisé la base de données des hauteurs de couche limite pour qualifier les hauteurs du Centre Européen avant de les utiliser pour calculer les colonnes de NO_2 pendant les périodes sans observation lidar. Les analyses ECMWF reproduisent globalement bien la variabilité saisonnière de la couche limite à 12h TU, dans la maille incluant Paris, avec un léger biais positif (+150-200 m par temps clair). Par contre à 6h TU, le modèle sous-estime fortement la hauteur de couche limite car il ne prend pas en compte l'îlot de chaleur urbain. On ne peut donc pas interpoler entre les sorties du modèle à 6 et 12h TU pour estimer la hauteur de couche limite à l'heure où les satellites mesurent la colonne de NO_2 . Pour contourner ce problème, nous avons utilisé les observations lidar pour estimer la correction à appliquer pour tenir compte du cycle diurne de la couche limite. On dispose ainsi d'un jeu de hauteurs de couche limite couvrant l'ensemble de la période et permettant d'étudier la variabilité des concentrations en NO_2 et de les comparer aux mesures intégrées. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le fait que la hauteur de couche limite a peu d'influence sur la variabilité temporelle des concentrations en un point, sauf le matin, pendant la montée de la couche limite. Pendant cette phase, la chute rapide des concentrations due à la dilution verticale rend leur utilisation délicate pour quantifier les émissions de NO_x . En revanche, les mesures intégrées comme celles du SAOZ sont peu sensibles à la dilution verticale et nous ont permis d'observer l'accumulation du NO_2 hors de la couche de surface. Il est donc préférable d'utiliser des observations intégrées pour estimer les émissions de NO_x .

Nous avons par ailleurs montré que les observations spatiales de GOME-2 étaient en bon accord avec les mesures SAOZ, qui doivent permettre d'établir des liens entre les différentes échelles. La fin de matinée est la période la plus propice car les colonnes de NO_2 y atteignent leur maximum. Cette période correspond également à l'heure de passage de SCIAMACHY et GOME-2. Les gradients de concentration, en revanche, sont beaucoup plus sensibles à la variabilité de la couche limite. Le gradient horizontal entre Paris et l'aval change de signe selon que les NO_x peuvent se diluer dans une couche limite épaisse ou qu'ils sont confinés dans une couche plus fine. Sur le plan vertical, le gradient de concentration dépend surtout de l'intensité de la convection et ne diminue sensiblement que pendant la croissance de la couche limite. L'existence de ce gradient vertical marqué – et très variable – entre la couche de surface et la couche mélangée disqualifie l'hypothèse d'une couche limite homogène pour relier le contenu intégré à la concentration au sol. Cela contredit la méthode utilisée par la majorité des auteurs pour valider les observations spatiales.

À partir des observations d'AIRPARIF, du lidar et du SAOZ, nous avons mis au point une relation empirique entre la concentration au sol, la hauteur de couche limite et le contenu intégré. Cette formule traduit la structure et les processus internes à la couche limite. Nous avons cherché à identifier des termes correspondant à la couche de surface, à la couche mélangée et à la zone d'entraînement. La relation obtenue sur l'ensemble des données montre en premier lieu une forte dépendance statistique de la relation liant colonne intégrée et concentrations au sol avec la hauteur de la couche limite, indicative de la prépondérance du facteur de dilution lors du développement de la couche. Le facteur de proportionnalité est de l'ordre de 0,3 en moyenne dans les cas de développement diurne, mais le cas d'étude montre l'existence d'autres régimes à des moments différents. Un régime de transition après l'injection matinale de polluants est donc probable dans lequel les réactions photochimiques permettent la destruction de près de la moitié des NO_x formés au-dessus de Paris.

Plusieurs questions sont soulevées par les résultats obtenus, et si quelques éléments de réponse ont pu être apportés par ce travail, il reste à poursuivre dans la voie engagée. L'étude des relations doit être affinée en fonction du temps (notamment sur des périodes plus proches de la transition diurne), afin de mieux identifier les processus impliqués. Des mesures complémentaires apparaissent indispensables à ce point de vue, sur la verticale et en terme d'espèces chimiques clé. Il serait par ailleurs intéressant de réaliser des mesures similaires dans d'autres villes afin d'étudier la robustesse de la relation empirique que nous avons obtenue et de voir l'évolution de ses paramètres.

La principale question est de savoir comment prendre en compte les processus chimiques (destruction des NO_x et espèces réservoir) et distinguer leurs effets de ceux des processus dynamiques (dilution verticale et export). Pour cela, il faudra étendre cette étude à d'autres espèces chimiques ayant des temps de vie différents (HNO_3 par exemple). Les aérosols pourront constituer un traceur de référence, et il faudra s'intéresser à l'ozone et à la somme $\text{O}_x \equiv \text{O}_3 + \text{NO}_2$ dont le temps de vie est plus long que NO_2 seul.

En ce qui concerne les mesures intégrées, les instruments de type SAOZ ou MAX-DOAS sont encore peu nombreux en centre-ville, il faudra donc étoffer les réseaux de mesures de la composition troposphérique comme GEOMON. Il faudrait également mettre en place des campagnes de mesure de profils de concentration de NO_x , NO_y et d'autres constituants en zone urbaine afin d'étudier plus en détail le lien entre structure interne de la couche limite et mélange vertical des espèces réactives. On pourra par exemple exploiter les mesures du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de la station Qualair (colonnes de HNO_3 ...).

Enfin, les résultats concernant la variabilité de la hauteur de couche limite et des colonnes de NO_2 (variation diurne et cycle saisonnier), ainsi que les liens entre concentration près de la surface et contenu total, pourront servir à valider des modèles de chimie-transport (CTM), ou plus probablement à mettre en évidence d'éventuels problèmes dans la paramétrisation du mélange vertical. Des mesures spatiales à résolution horizontale et temporelle élevée apparaissent comme des moyens de contrôle et d'analyse indispensables à l'étude de la pollution à l'échelle régionale.

Annexe A

Échanges d'énergie à la surface

Les échanges d'énergie à la surface peuvent être décrits par l'équation suivante (Oke, 1988) :

$$F^* + Q_A = Q_H + Q_E + Q_S \quad (\text{A.1})$$

F^* est le flux radiatif net absorbé par le sol. Il résulte du bilan entre les flux incidents (descendants) et les flux réémis ou réfléchis par le sol (ascendants) à toutes les longueurs d'onde¹. Pendant la journée, le sol est chauffé par le rayonnement solaire et $F^* > 0$; pendant la nuit, le sol se refroidit par émission thermique et $F^* < 0$.

La notation Q_A désigne la production anthropique de chaleur (fuites thermiques des bâtiments, chaleur des gaz d'échappement et des moteurs...). Ce terme est nul dans les zones rurales mais il peut devenir très grand en milieu urbain. Son importance est maximale pendant la nuit et en hiver, car il maintient un apport de chaleur alors que le flux solaire est nul ou faible.

L'énergie fournie à la surface par le rayonnement ou les activités humaines peut être échangée entre le sol et l'atmosphère sous trois formes. Q_H est le flux turbulent de chaleur sensible. Pendant la journée, ce flux est dirigé du sol vers l'air ($Q_H > 0$) et il provoque une élévation de la température de l'air dans la couche de surface. Pendant la nuit, Q_H est négatif en zone rurale et l'air se refroidit dans la couche de surface. En zone urbaine, la production anthropique de chaleur peut suffire à maintenir un flux de chaleur dirigé vers l'atmosphère.

Q_E est le flux turbulent de chaleur latente, c'est-à-dire le flux d'énergie stockée sous forme de vapeur d'eau. Pendant la journée, $Q_E > 0$ car le flux solaire provoque l'évaporation de l'humidité du sol et de l'eau contenue dans les plantes (évapotranspiration), ce qui augmente l'humidité spécifique dans la couche de surface. Pendant la nuit, $Q_E < 0$ dans les zones rurales car il y a condensation sur le sol (rosée). Cependant, dans les zones urbaines, on peut avoir $Q_E > 0$ pendant la nuit.

Q_S est le flux d'énergie échangée avec les couches superficielles du sol par conduction. Pendant la journée, le sol et les bâtiments stockent de l'énergie ($Q_S > 0$) qu'il vont restituer pendant la nuit ($Q_S < 0$).

1. On partage usuellement les flux en deux domaines de longueurs d'onde : le solaire (ondes courtes ou *short waves*) et l'infrarouge thermique (ondes longues ou *long waves*). Le bilan s'écrit alors :

$$F^* = F_S^\downarrow - F_S^\uparrow + F_L^\downarrow - F_L^\uparrow \quad (\text{A.2})$$

Annexe B

Modèle simple de croissance de la couche limite

La croissance de la couche limite résulte d'un apport d'énergie, soit de nature thermique, par exemple grâce au flux de chaleur à la surface, soit de nature mécanique, grâce à la friction du vent. On peut donc prédire la croissance de la couche limite grâce à un bilan d'énergie. Si on considère une couche limite convective, les aspects thermodynamiques sont dominants par rapport à la production mécanique de turbulence. Dans ce cas, le bilan d'énergie de la couche limite se réduit à un bilan d'énergie thermique et peut s'écrire de façon générique sous la forme :

$$dE_i = \delta Q_s + \delta Q_h \quad (\text{B.1})$$

E_i désigne l'énergie interne stockée dans l'air de la couche limite, δQ_s et δQ_h sont les flux de chaleur échangés à la surface et au sommet de la couche limite. Remarquons qu'il s'agit là d'une vision à une dimension : en réalité, il faudrait tenir compte du transport horizontal ainsi que de la divergence à grande échelle. Toutefois, si le terrain est homogène (ni côte, ni relief), le terme d'advection est négligeable.

Pour prédire la croissance de la couche limite, il faut intégrer l'équation B.1 dans le temps, ce qui suppose de connaître l'évolution du profil de température potentielle et des flux de chaleur. Le flux de surface peut être mesuré directement mais le flux au sommet de la couche limite est beaucoup plus difficile à estimer car l'entraînement est à la fois un phénomène thermodynamique (import d'air plus chaud depuis la troposphère libre) et mécanique. En effet, le gradient de vent dans la zone d'entraînement fait qu'on ne peut pas négliger la production mécanique de turbulence. De nombreux modèles ont donc été développés pour paramétrer le flux de chaleur au sommet de la couche limite en fonction de grandeurs mesurables. Dans la littérature, ils sont regroupés sous le nom de méthode thermodynamique ou de l'empiétement, appelée *encroachment method* en anglais (Stull, 1988, pp. 454-455).

Dans le cas d'une couche limite convective sèche (pas de condensation donc pas de cumulus au sommet) et si on néglige la couche de surface, les termes de cette équation peuvent s'écrire :

$$\rho C_p d(h\theta_{CL}) = Q_{H,s} dt + (\Delta\theta) dh \quad (\text{B.2})$$

ρ désigne la masse volumique de l'air sec et C_p est sa capacité calorifique. h est l'épaisseur de la couche limite et θ_{CL} est la température potentielle de l'air dans la

couche limite (celle-ci est homogène puisqu'on considère une couche convective). $Q_{H,s}$ est le flux de chaleur sensible à la surface (dans le cas d'une couche limite sèche le flux de chaleur latente n'intervient pas). Enfin, $\Delta\theta$ est l'amplitude de l'inversion de température au sommet de la couche limite.

Pour aller plus loin, il faut faire une hypothèse sur le profil de température potentielle. Le modèle le plus simple est de considérer un profil neutre dans la couche limite et stable au-dessus avec un gradient constant, sans inversion de température (Stull, 1988, pp. 472-473) :

- $\theta(z \leq h) = \theta_{CL}$
- $\theta(z > h) = \theta_{CL} + \gamma(z - h)$
- $\Delta\theta = 0$

Dans ce cas, le flux de chaleur au sommet de la couche limite est nul et seul le flux de surface contribue à la croissance de la couche limite.

Pour avoir un calcul simple, on suppose aussi que le flux de chaleur sensible à la surface $Q_{H,s}$ ne varie pas en fonction de l'heure. On note h_0 la hauteur de couche limite à l'aube ($t = t_0$).

L'énergie thermique fournie à l'atmosphère par le sol entre l'aube et un instant t vaut alors :

$$Q_s = Q_{H,s} \times (t - t_0)$$

Cette énergie a servi à faire croître la couche limite de h_0 à $h(t)$. Compte tenu du profil de température à l'aube, cela revient à faire augmenter la température potentielle dans la couche limite de $\theta(t_0) = \theta_0$ à $\theta(t) = \theta_0 + \gamma[h(t) - h_0]$. La chaleur absorbée par l'atmosphère entre l'aube et l'instant t peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= \rho C_p \times \left[h_0 \times [\theta(t) - \theta(t_0)] + \frac{1}{2} [h(t) - h_0] \times [\theta(t) - \theta(t_0)] \right] \\ &= \frac{1}{2} \rho C_p \gamma \times [h(t)^2 - h_0^2] \end{aligned}$$

Cela correspond à l'aire située entre le profil de température potentielle à l'aube et le profil à l'instant t .

Le bilan d'énergie s'écrit alors :

$$\frac{1}{2} \rho C_p \gamma [h(t)^2 - h_0^2] = Q_{H,s} (t - t_0) \quad (\text{B.3})$$

ce qui donne :

$$h(t) = \sqrt{h_0^2 + \frac{2 Q_{H,s}}{\rho C_p \gamma} (t - t_0)} = \sqrt{h_0^2 + \eta (t - t_0)} \quad (\text{B.4})$$

où le coefficient de croissance η augmente avec le flux de chaleur sensible et diminue lorsque la stabilité de l'atmosphère augmente.

En réalité, on ne peut pas appliquer ce modèle tel quel car le flux solaire, donc le flux de chaleur sensible, varie de façon sinusoïdale en fonction de l'heure. C'est pourquoi on se limitera à la période voisine du midi solaire, pendant laquelle les flux sont relativement constants. D'autre part, comme l'expliquent Gryning et Batchvarova (1990), l'équation B.3 correspond au cas limite pour lequel :

- l'inversion de température dans la zone d'entraînement tend vers zéro,

- la production de turbulence mécanique est négligeable devant la convection (faible vent horizontal, flux solaire élevé).

Il est donc délicat d'appliquer ce modèle au cycle diurne en médiane saisonnière, qui inclut des jours où l'inversion de température est marquée et des jours où la production mécanique de turbulence ne peut pas être négligée. C'est pourquoi, si on tente d'utiliser directement l'équation B.4 pour modéliser la variation de la médiane saisonnière de $h(t)$ en milieu de journée, la régression ne converge pas. On utilisera donc plutôt une équation du type :

$$h(t) = h_1 + \zeta \sqrt{t - t_1} \quad (\text{B.5})$$

où t_1 est l'instant à partir duquel on applique le modèle et h_1 est la hauteur de couche limite à ce moment.

Annexe C

Le microlidar CAML

1 Présentation de l'instrument

La description détaillée du microlidar et du processus de traitement des données, y compris pour l'inversion des propriétés optiques des aérosols, fait l'objet d'un article, soumis en 2012 à la revue *Applied Optics* et dont une version provisoire est insérée dans les pages suivantes.

Compact and autonomous backscatter lidar for boundary layer monitoring

Elsa Dieudonné,^{1,*} Jacques Pelon,¹, François Ravetta,¹ and Stéphane Victori²

¹*UPMC Univ. Paris 06 ; Univ. Versailles St-Quentin ; CNRS/INSU, LATMOS-IPSL, UPMC, boîte 102, 4 pl. Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

²*CIMEL Electronique,
172 rue de Charonne 75011 Paris, France*

**Corresponding author: Elsa Dieudonné ; elsa.dieudonne@latmos.ipsl.fr*

The cloud and aerosol microlidar (CAML) is an aerosol micro-pulse lidar designed to answer the need for autonomous and reliable instruments for future operational networks of aerosol profilers. Until now, this instrument has been used, as all operational microlidar systems with only one acquisition channel to measure backscattered signal. A new configuration including a second acquisition channel dedicated to low altitudes is presented here, along with data processing for reconstructing the attenuated backscatter profile and retrieve the extinction profile, using a sunphotometer closure to estimate the backscatter-to-extinction ratio (BER). The second channel lowers the minimum range for aerosols observation (from 500 m to 100 m) and the minimal range for boundary layer depth monitoring (from 500 m to about 200 m depending on the aerosol load). Correction and matching procedures to derive backscatter profiles are described. Error estimation for the extinction profile and for the BER is made directly from the backscatter standard deviation using a Monte-Carlo process. The error on the BER is reduced thanks to the smaller blind zone in the first meters, which still requires a specific correction in the determination of the low range backscatter profile. Observations from a typical summer day over Paris are presented. The uncertainty on the extinction coefficient retrieved with a constant BER is around 15-20% in the turbulent boundary layer, and 2-3% in the free troposphere. The uncertainty on the BER is around 10%. This system is planned to be used at QUALAIR station for routine operation in controlled environment.

© 2012 Optical Society of America

OCIS codes: 000.0000, 999.9999.

1. Introduction

The growth of human activities has greatly increased the emissions of aerosols in the atmosphere. These aerosols have a great influence on the Earth climate [28], both through their direct radiative effect and through their role as cloud condensation nuclei. In megacities, where concentrations can reach very high levels, the degradation of air quality increases citizens mortality [16, 24]. Aerosols are also a tracer of atmospheric stratification as most of them are emitted near the ground and stay trapped in the planetary boundary layer (PBL). Therefore, it is important to study the optical properties and dynamics of aerosols to gain better knowledge of pollution transport and aerosol effect on climate. However, aerosol distribution is highly variable in space and time so there is a need for long-term continuous monitoring by large observation networks.

Lidar instruments are well suited for aerosol studies as they provide aerosol vertical profiles at a high vertical and temporal resolution. However, research lidars are complex instruments that require regular maintenance by a human operator. On the contrary, network instruments need to be compact, robust, automated and eye-safe so they can run unattended for a long time, even in remote places. In 1993, a first instrument based on compact diode-pumped solid-state lasers and high quantum efficiency detectors was designed and built in the US [29]. Such diode-pumped lasers can operate at high repetition frequencies (up to 10 kHz) so that averaging compensates for the low pulse energy ($< 10\mu\text{J}$), eye-safety being reached by geometric beam expansion. Moreover, these micro-pulse lidars or microlidars require much less maintenance due to (i) the longer laser life expectancy and (ii) easier and more stable alignment thanks to the larger transmitted beam.

These microlidar systems then became commercially available and other instruments of the same type were developed (e.g. [18, 21]). Microlidars are particularly adapted for campaign deployment as they have low installation requirements. They have been used for aerosol studies during various campaigns (e.g. ACE-2 [35], INDOEX [36], ARREX and SAFARI [5]). One of them is even installed in Antarctica for polar cloud studies [27]. In urban sites, air-traffic regulations impose the use of eye-safe instruments so microlidars offer a unique chance to work close to major pollution sources. For instance, Chen et al. used a microlidar to study PBL diurnal and seasonal variability over Tsukuba city, Japan [9], and He et al. to investigate aerosol apportionment between PBL and the free troposphere over Hong Kong [12]. Regarding network applications, microlidars were first implemented on the pre-existing sites of the American Radiation Network (ARM) [4]. At the time, only 4 instruments were part of ARM, whose objectives were to establish an aerosol climatology with standardized instruments and data processing. Its successor, the Micro-Pulse Lidar Network (MPLNET) [34, 35] pursues the same goals, plus the ground-based validation of current and future space-borne lidars like CALIPSO. The network counts now 35 sites but this is still much less than the 235 sites of the passive sunphotometer network AERONET [14, 33]. The Cloud and Aerosol Micro-Lidar (CAML) is a compact, autonomous backscatter lidar based on frequency-doubled Nd:YAG laser developed by CIMEL Electronics. This system has the advantage of providing optical links using fibers. It was first used at LATMOS (Laboratoire Atmosphères Milieux Observations Spatiales [32]) during the AMMA campaign in Djougou (Benin) to observe elevated layers of biomass burning aerosols [23].

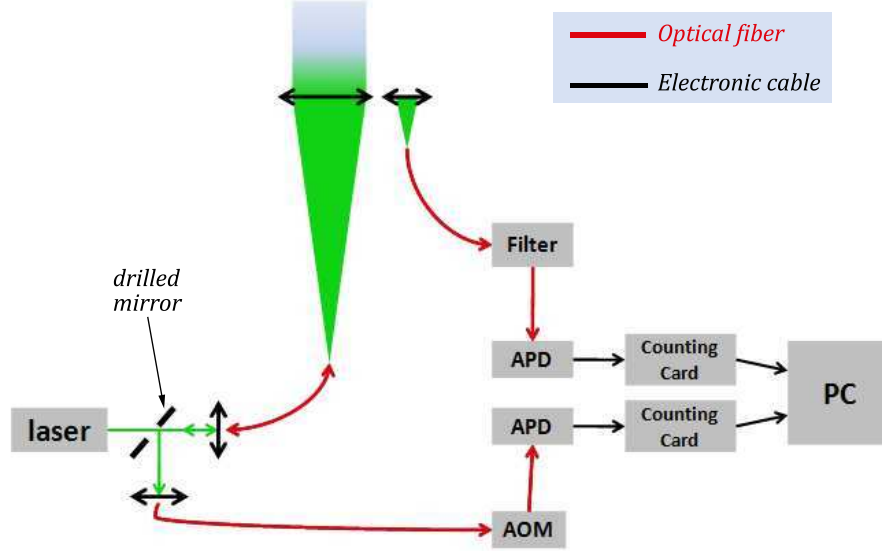


Fig. 1. Block diagram of CAML lidar.

Other similar systems developed by Jen-Optiks in Germany have been recently implemented in a meteorological network by the DWD [11, 13].

More recently first tests have been performed with multiple field of view [2]. We test here a different approach, where the CAML instrument has been upgraded by CIMEL using a second acquisition channel designed for low altitude observations. The instrument characteristics are described in Section 2. Data processing to reconstruct the attenuated backscatter profile using the 2 acquisition channels is discussed in Section 3, as well as atmospheric stratification monitoring. Section 4 presents the retrieval of the extinction profile, including error estimation and possible sunphotometer closure for a columnar backscatter-to-extinction ratio estimation. Finally, CAML performances are summed up in Section 5 and perspectives for its improvement and future uses are discussed.

2. Description of the instrument

A block diagram of the CAML instrument is presented in Figure 1 and the main instrument characteristics are summed up in Table 1.

2.A. Emission chain

The 532 nm laser source is a diode-pumped Nd:YAG laser. It can run continuously throughout the day and its long life expectancy allows about one year of observations before needing to replace the laser source. The system being eye-safe, the laser is operated at a high repetition frequency of 4.7 kHz to compensate for the low energy pulses of $10.6 \mu\text{J}$. The pulse length is shorter than 10 ns

Laser	
Type	Diode-pumped Nd:YAG micro-chip laser with passive Cr:YAG Q-switch
Wavelength	532 nm (intracavity frequency doubling)
Repetition frequency	4.7 kHz
Pulse energy / duration	10.6 μ J / < 10 ns
Beam divergence	6 mrad
Waranty	1 year, extendable 3 years
Optical fibers for emission / reception	
Material	fused silica
Core / cladding diameter	50/125 μ m
Numerical aperture	0.12
Length	10 m
Attenuation (visible wavelengths)	< 100 dB.km ⁻¹
Emission / NFOV reception telescope	
Type	converging lens doublet compensated for geometrical aberrations
Diameter / Focal legnth	20 cm / 1 m
Field of view	55 μ rad
WFOV reception telescope	
Type	single lens
Diameter / Focal legnth	2 cm / 10 cm
Field of view	484 μ rad
Detectors and signal recording	
Detectors	Avalanches photodiodes (APD)
Detection mode	Photon counting
Acquistion card	Modified PM counting cards
Vertical resolution / Maximum range	15 m / 30 km
Installation requirements	
Telescopes size /weight	LxPxH 50x50x30 cm ³ / 18 kg
Electronic rack size / weight	HxØ 125x25 cm / 25 kg
Power consumption	100 W (230 V / 50 Hz)
Temperature range (telescope)	-30°C / +50°C
Transfer to PC	2 USB

Table 1. CAML microlidar specifications.

corresponding to a 3 m range during atmospheric propagation.

The laser beam is focused into an optical fiber using two coupling mirrors and a converging lens. A drilled mirror is inserted before the lens to reflect the backscattered light into the reception chain. The fiber ends are coated with anti-reflection treatment to reduce parasitic reflexions towards the detector. The typical power loss at insertion is about 15 % which is not a problem for an eye-safe instrument. The fiber length is 10 m to allow convenient installation of the telescope and to separate the emitting part from the opto-electronic part. This way, the telescope can be installed outdoors while the opto-electronics stays in a controlled temperature room.

The telescope has been designed to have a stable alignment in time, which reduces the frequency of maintenance and makes it suitable for network operations. The fiber output is simply adjusted to the focal point of a 20 cm-diameter lens doublet with a focal length of 1 m. The lens diameter is chosen to reach eye safety at the telescope output through beam expansion, and the focal length is chosen to fit beam divergence. This telescope design based on lenses rather than mirrors was chosen because it ensures that the emitter and receiver fields of view are the same, which makes the alignment easier. The narrow field of view ($55 \mu\text{rad}$) is necessary to reject as much background light as possible, otherwise a low-energy instrument like the CAML could not be operated by daytime.

2.B. Reception chains for both channels

Light backscattered by the atmosphere is collected by the previously-described telescope and sent back to the optic box through the emission fiber. At the fiber output, the beam is reflected towards the reception chain by the drilled mirror. Then it is focused by a coupling lens into a second optical fiber connected to an acousto-optic modulator (AOM). During the laser shot, the AOM is in blocking position to protect the detector from parasitic reflexions. Full AOM opening takes around $1.2 \mu\text{s}$ i.e. the narrow field of view channel (NFOV) is blind to the lowest 180 m of the atmosphere. The AOM attenuation factor is around 30 dB (43 dB with latest instrument update). This is enough to prevent damage to the detector but not enough for the transmitted light not to saturate the detector. This glare creates a spurious signal called afterpulse that perturbs the signal in the first hundredth of meters.

To be sensitive to the lowest layers of the atmosphere, a wide field of view channel (WFOV) has been added. The backscattered light is collected by a small single lens placed on the side of the NFOV telescope and focused into a second optical fiber. No AOM is needed on that channel as it is completely insulated from the emission optics. However, due to the wide field of view ($484 \mu\text{rad}$), a 0.2 nm narrow-band filter is added at the fiber output to reduce the background light. Then the light is focused into a second optical fiber and sent to a detector identical to the NFOV one.

2.C. Electronics and data recording

Light is detected by two Perkin-Elmer avalanche photodiodes (APD) running in photon-counting mode due to the low pulse energy. The signal is recorded by two modified PM-counting cards synchronized on laser trigger signal. The binning gates last for $0.1 \mu\text{s}$, which correspond to a range

resolution of 15 m. The signal is recorded during 100 μ s i.e. up to 30 km away from the lidar. Each counting card is connected to the computer via an USB port and runned by a special acquisition software. Raw binary files feature 1-s averages (over 4700 shots) but for geophysical studies, 1 to 10 minutes averages and standard deviations are computed. Signal standard deviation is recorded to evaluate uncertainty on the attenuated backscatter and extinction profiles as will be explained in Section 4.A.

3. Attenuated backscatter profile: reconstruction and stratification analysis

According to the lidar equation, the detected signals on NFOV and WFOV channels (referred to using subscripts N and W, respectively) can be expressed as

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{N,W}(r) = C_{N,W} \frac{O_{N,W}(r)}{r^2} \beta(r) T(0,r)^2 + B_{N,W} + A_{N,W}(r) \end{array} \right. \quad (1)$$

where C is a calibration constant, $O(r)$ is the geometric overlap between the receiver field of view and the emitted beam. B is the background noise level and $A_N(r)$ is the afterpulse signal. No afterpulse signal is present on the WFOV channel as only the narrow field of view telescope is used for emission and reception avoiding initial glare on the WFOV detector. $T(0,r)$ is the atmospheric transmission between ground and range r corresponding to the integrated extinction by aerosols and molecules along the light path

$$T(0,r) = \exp \left[- \int_0^r \alpha(r') dr' \right]$$

The backscatter coefficient $\beta = \beta_m + \beta_p$ and the extinction coefficient $\alpha = \alpha_m + \alpha_p$ both include molecule (Rayleigh) and particle (aerosol) contributions. Therefore, the transmission can also be splitted in a molecular part T_m and an aerosol part T_p .

The profiles of molecular extinction and transmission is calculated using the US standard atmosphere 1976 [31] and a value of the extinction coefficient at instrument level calculated according to Bucholtz [3]. Then, the molecular backscatter profile is calculated using the molecular backscatter-to-extinction ratio $k_m = \beta_m/\alpha_m = (8\pi)/3 \text{ sr}^{-1}$.

An example of raw signals measured in both channels is shown in Fig. 1 for August, 6 2009. One can see advantages and limitations of both channels.

To further reconstruct the attenuated backscatter profile $\beta^{att}(r) = \beta(r) T_p(0,r)^2$, the signal needs to be corrected for the emitted energy variation (leading to arbitrary increase and decrease of signals), the background and afterpulse contributions (Sec. 3.A), the overlap function (Sec. 3.B) and signal saturation in the first channels. One can clearly see the advantage of the WFOV channel, as allowing to perform measurements at short range. A disadvantage is its limited range due to a small collecting area, and larger noise due to a wider field of view. Then signals in both channels can be merged and the resulting profile is extrapolated in the blind zone near the ground (Sec. 3.C), and normalized to correct for the calibration constant (Sec. 3.D).

3.A. correction procedure

Each signal start time has to be first adjusted between channels, with respect to the laser emission. It needed to be shifted by a few gates as the actual laser shot is delayed compared to the triggering of each counting card. This shifting is constant with time but differs between the two channels (respectively 4/6 gates for the NFOV/WFOV channel on our system). It has been determined from the afterpulse beginning on the NFOV channel and by inserting a reflecting material in the beam above the telescope for the WFOV channel.

The afterpulse signal on the NFOV channel $A_N(r)$ is determined by comparing the backscattered signals in both NFOV and WFOV during nighttime to extend the range of NFOV channel measurements. As seen in Fig. 2, it has an exponentially decreasing shape with a characteristic range scale of 1700 m.

The background level B to subtract is determined for each channel by averaging the signal over a range of altitudes where there is no atmospheric signal (we use the gates between 25 and 29 km).

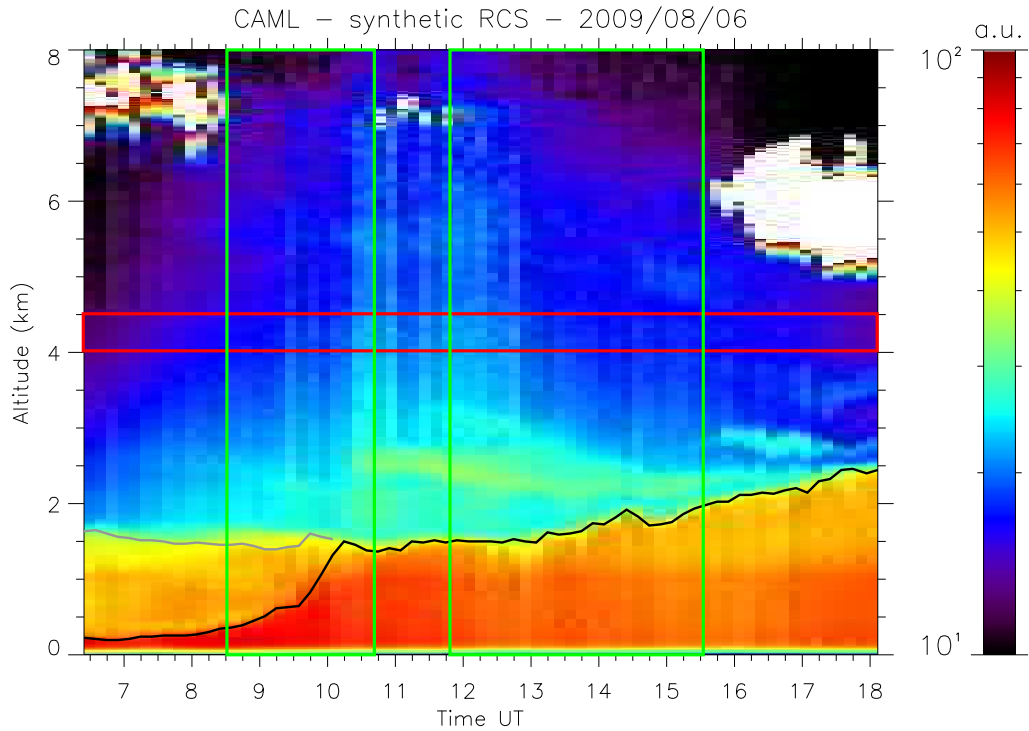


Fig. 2. Logarithm of the synthetic RCS on August 6th 2009 as a function of time (UT) and altitude. The image is made of 10-min average profiles. The stratification algorithm provides boundary layer depth (black line) and residual layer depth (grey line). Extinction retrieval will be made for the cirrus-free periods (green boxes) where signal will be normalized between 4 and 4.5 km (red box).

Once the background has been corrected, the range-corrected signal (RCS) $P(r) = [S(r) - B]r^2$ can be calculated. Figure 2 displays the 2-channel synthetic RCS for a 1-day observation period, as it will be obtained in Section 3.C. The day presented on this figure will be used throughout this paper. Data were recorded from the Qualair station in central Paris on a hot summer day (up to 32°C) with weak winds (below 20 km/h). Cirrus clouds were present above 5 km before 08:30, between 10:45 and 11:45, and after 15:30 UT. We will focus on two profiles representative of the clear periods (morning at 09:00 and afternoon at 13:30 UT) so as to be able to compare with sunphotometer AOD without cirrus interference. Elevated aerosol layers were also present on this day: one between 2 and 3 km appearing around 10:30 UT and one between 5.5 and 7.5 km which lasts for the whole day. This latter layer is optically thin but its optical depth will be evaluated to correct the sunphotometer AOD.

3.B. Overlap correction

The overlap function $O(r)$ is determined using the slope method [19]. This method is assuming a perfectly mixed atmosphere i.e. the backscatter and extinction coefficients are constant with range r . Thus

$$\log P(r) = \log C + \log \beta_0 - 2 \alpha_0 \cdot r + \log O(r) \simeq f(r) + \log O(r)$$

In the full-overlap region $O(r) = 1$ so $\log P(r)$ can be fitted with a linear function $f(r)$. If we extrapolate this function near the ground, where $O(r) < 1$, the difference $\log P(r) - f(r)$ provides an estimation of $\log O(r)$.

3.B.1. WFOV channel overlap

The slope method can be applied directly to the WFOV channel provided the PBL is thick enough to encompass the incomplete overlap zone and an altitude band for signal fitting. On the day presented in Figure 2, the PBL reaches sufficient depth around 10:30 UT. To have a good signal-to-noise-ratio (SNR), the slope method is applied on 1h-averages from 11 to 18 UT. The resulting estimations of the WFOV overlap function are displayed in Figure 3(a). The fitting zone is the same for all periods (0.7-1.2 km) but this is only partly intentional: on the late morning, the PBL depth limits the fitting zone and on the afternoon, the relative humidity maximum near PBL top causes an increase of aerosol scattering so that $\log P(r)$ is not linear in the upper PBL. In all cases, the fitting zone must be adjusted so as to have $O(r)$ as constant and close to 1 as possible in this altitude band.

The results displayed in Figure 3(a) are very similar throughout the day which indicates the overlap estimation is good (the curves' divergence above 1.2 km reflects the PBL growth from 1.3 km in the late morning up to 2.2 km at the end of the afternoon). The actual overlap function that will be considered for further signal processing is the average of all the 1h-period overlap estimations. The WFOV overlap is complete only around 700 m but it increases smoothly so it can be corrected quite low in altitude. If a minimum overlap of 10% is to be considered to have sufficient SNR, then the minimum altitude range is 100 m for the WFOV channel. The uncertainty

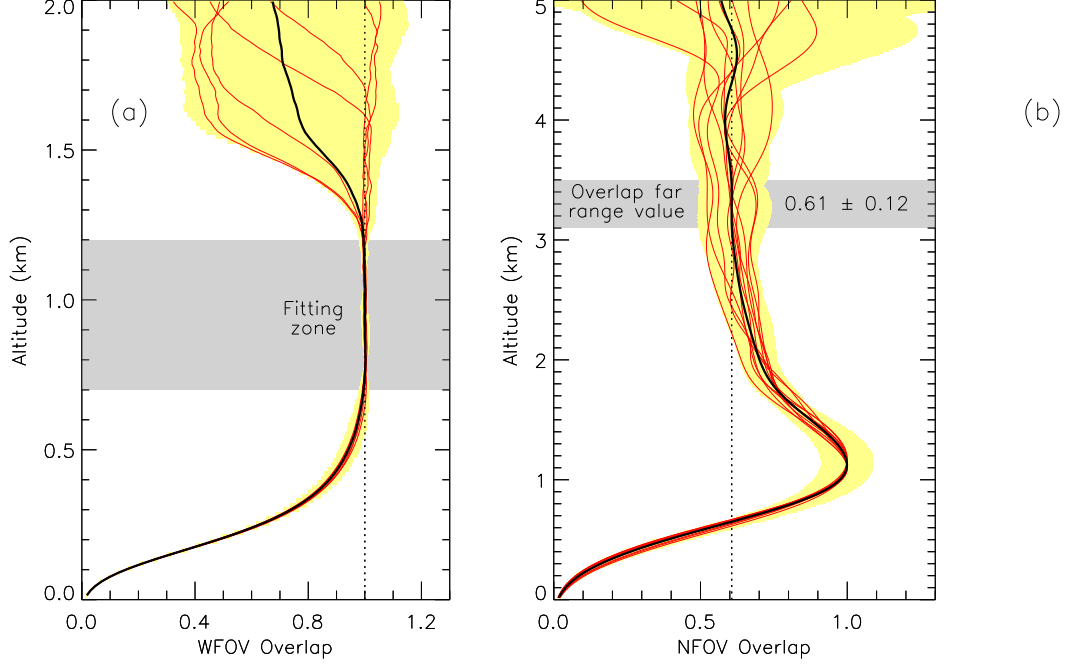


Fig. 3. (a) WFOV channel overlap estimated using the slope method and (b) NFOV channel overlap estimated using the ratio method (note the different altitude ranges). Calculation were made on 1-h averages (red curves), starting at full hours from 11 (7) UT for the WFOV (NFOV) channel respectively. The average of 1-h results (black curve) is considered to be the actual overlap factor. The envelope of all 1-h averages (yellow shading), including their Monte-Carlo uncertainty, represents the overlap uncertainty.

on this overlap function is estimated using the envelope of the 1h-period curve distribution. This envelope include the uncertainty on each curve which is determined using the Monte-Carlo method described in Section 4.A.

3.B.2. NFOV channel overlap

The NFOV channel overlap is complete around 3 to 3.5 km. Therefore, applying the slope method would require an atmosphere homogeneous up to 5 km while the PBL over Paris is rarely higher than 2.2 km. The usual solution is to tilt the telescope from the vertical so that the beam runs a longer path in the boundary layer. However, we do not have slant shooting data close to the day presented in this article. Instead, we calculate the ratio $R_{N/W}$ between NFOV and WFOV channels, once the latter has been corrected for its own overlap function:

$$R_{N/W} = P_N(r) \cdot \frac{O_W(r)}{P_W(r)} = C' \cdot O_N(r)$$

so that $R_{N/W}$ is directly proportionnal to $O_N(r)$. The ratio is calculated on 1h-averages, starting from 7 UT (no need for the atmosphere to be homogeneous) and results are displayed in Figure 3(b). First, it appears that the telescope was not perfectly aligned as the channel ratio peaks around 1.1 km before decreasing and reaching a constant value around 3 km. As we have no way to determine the peak or the far range value, we arbitrarily normalize the peak value to 1 i.e. each 1h-ratio profile is normalized by its maximum value. This choice has no incidence on further data processing as the RCS will ultimately be normalized to molecular backscatter.

Second, contrary to WFOV overlap calculations (Fig. 3(a)), the channel ratio show a large dispersion from one 1h-period to the other. This is due to a rapid decrease of the WFOV SNR with altitude, leading to a very noisy channel ratio above 2 km. Longer time averages cannot compensate for this problem as they introduce atmospheric variability that ends up decreasing the SNR. Using night data would produce better results as they have higher SNR but we do not have clearance for night-time operation in central Paris. Therefore, like for the WFOV channel, we estimate the actual overlap function using the average of all the 1h-period overlap estimations. The uncertainty on the overlap function is also estimated using the envelope of the 1h-period curve distribution. The mean overlap reaches a peak value of 1.00 ± 0.09 around 1.1 km and falls back to 0.61 ± 0.12 at 3.1 km.

3.C. Channel connection and ground extrapolation

The overlap-corrected RCS $P'(r) = P(r)/O(r)$ from both channels have to be connected to reconstruct the full attenuated backscatter profile. The ideal altitude range for connection would be a zone where both overlaps are complete and where both channels SNR is good. However, the WFOV channel SNR decreases too fast with altitude so a compromise is to use a zone where $O_W(r) = 1$ and $O_N(r)$ is not constant but is maximal. The overlap-corrected RCS are connected linearly between 0.9 and 1.1 km using the mean ratio P'_N/P'_W over the selected altitude range. Below the first signal maximum (around 100-200 m), the connected RCS is extrapolated towards the ground assuming perfect atmospheric mixing as in the slope method, i.e. $\log P'$ is extended linearly. The result is a synthetic profile of overlap-corrected RCS P'_S .

Figure 4 shows the reconstruction of the two profiles presented in Section 3.A. On the afternoon, the boundary layer is thick and well mixed so P'_N could be directly extrapolated to the ground without much error on the resulting attenuated backscatter profile. However, on the morning, the boundary layer would be completely missed without the WFOV channel. A linear extrapolation would lead to a normalized attenuated backscatter value at ground level around $2.6 \cdot 10^{-3} \text{km}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ instead of $4.3 \cdot 10^{-3} \text{km}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$. The statistical uncertainty results from the noise on the original lidar signal, transmitted by a Monte-Carlo algorithm described in Section 4.A. The uncertainty on the overlap factor is also taken into account.

3.D. Normalization to molecular backscatter

The last step of data pre-processing is to correct the synthetic profile $P'_S(r)$ for the calibration constant C_S and for the molecular transmission $T_m(0, r)$. in order to get the attenuated backscatter

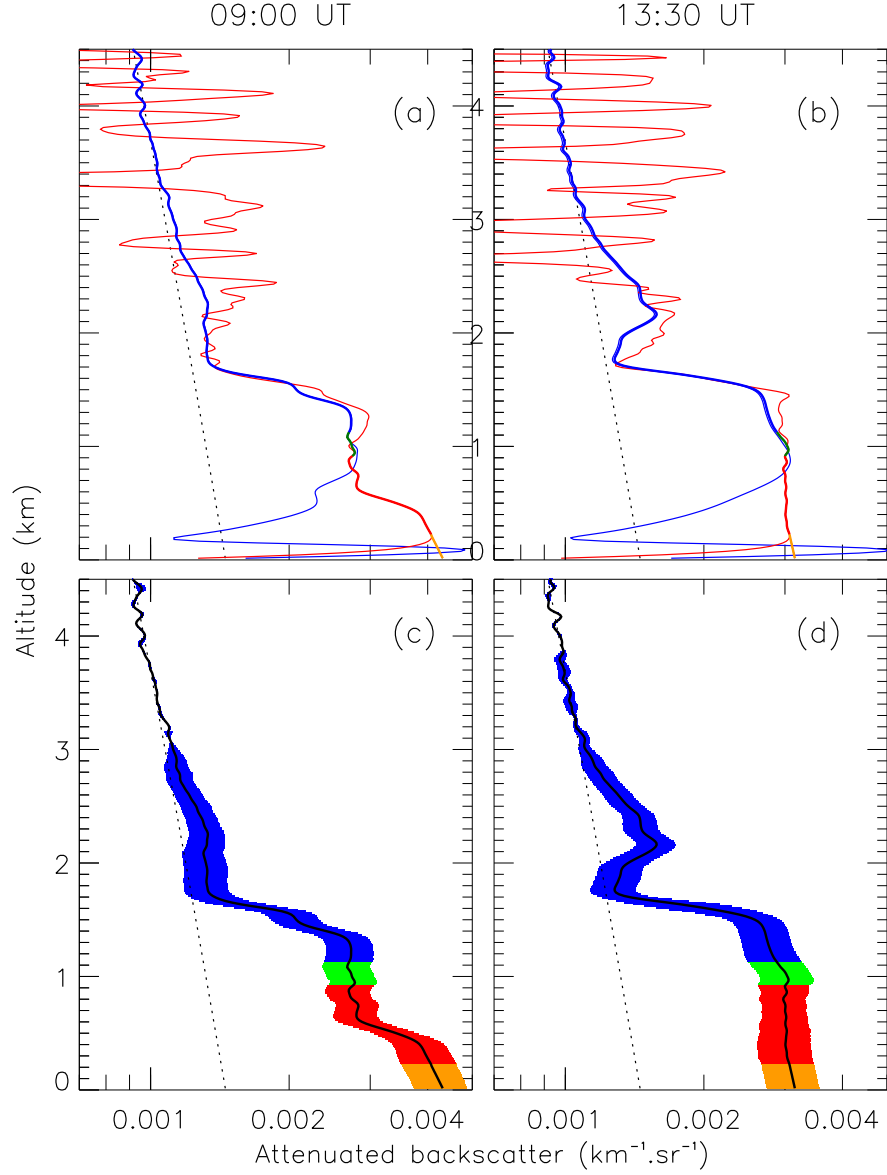


Fig. 4. Profiles of attenuated backscatter (log scale) at 09:00 UTC (a) and 13:30 UTC (b) on August 6th 2009. Bold lines represent the altitude zone where NFOV channel (blue) or WFOV channel (red) were used to reconstruct the synthetic profile. Panels (c) and (d) show the synthetic profiles with the Monte-Carlo uncertainty. The shading follows the same color code as in panels (a) and (b). The connection zone (green) is between 0.9 and 1.1 km, the extrapolation zone (yellow) is below 0.21 km. All profiles are 10 min averages, normalized to molecular backscatter (dotted line) between 4 and 4.5 km.

$\beta^{att} = \beta(r)T_p(0, r)^2$. First, P'_S is divided by the molecular transmission and backscatter which gives the attenuated scattering ratio (SR)

$$K(r) = \frac{P'_S(r)}{\beta_m(r)T_m(0, r)^2} = C_S \left[1 + \frac{\beta_p(r)}{\beta_m(r)} \right] T_p(0, r)^2$$

$K(r)$ is a relative or un-normalized value of the attenuated SR as it still depends on the calibration constant C_S . However, in an aerosol-free zone, β_p and α_p are null so $T_p(0, r)^2 = C^{ste}$ and $K(r) = C_S T_p(0, r)^2 = C^{ste}$. Therefore, K is normalized by its mean value in the aerosol-free zone, hereafter called normalization zone (located at altitude r_0). After multiplying by β_m , we obtain the normalized attenuated backscatter profile

$$\beta^{norm}(r) = \frac{\beta(r)T_p(0, r)^2}{T_p(0, r_0)^2} = \frac{\beta^{att}}{T_p(0, r_0)^2}$$

If no elevated aerosol layer is present above the normalization zone, $T_p(0, r_0) = \exp(-\tau_p^{tot})$ where τ_p^{tot} is the aerosol optical depth (AOD) i.e. the extinction by the entire column of aerosols. On the day presented in Figure 2, the normalization zone is taken between 4 and 4.5 km altitude.

3.E. Atmospheric stratification

Aerosols and moisture are trapped under the temperature inversion capping the boundary layer. Therefore, the lidar signal (overlap and range-corrected) is much stronger in the PBL than in the free troposphere and the top of the PBL is marked by a strong negative gradient of RCS [22]. Here, gradients are detected on the synthetic overlap-corrected RCS P'_S . First, P'_S is smoothed using a Gaussian filter (30 m half width) to avoid detecting noise fluctuations, then the first derivative dP'_S/dr is calculated and its minima are extracted (Fig. 5).

The lowest altitude at which a gradient minimum can be detected on the synthetic signal is around 0.19 km. Without the WFOV channel, gradients would have to be detected on the NFOV overlap-corrected RCS P'_N . However, the NFOV overlap is low under 0.5 km so the transition between PBL and residual layer will only be visible if the aerosol load is high in the PBL (higher P'_N) and low in the residual layer (good contrast). In the best case, the lowest altitude at which a gradient can be detected on the NFOV signal is around 0.32 km but usually, it is difficult to detect gradients below 0.45 to 0.5 km. In Paris, morning values of PBL height are often close or lower than 0.3 km so the contribution of the WFOV channel to PBL monitoring is essential.

To discriminate which minima correspond to real atmospheric stratification, a threshold condition is applied. A minimum is considered meaningful if

$$-0.1 \times \frac{P'_0}{\delta r} < \frac{dP'_S}{dr} < -0.01 \times \frac{P'_0}{\delta r}$$

where P'_0 is the value of the lowest maximum of P'_S in the PBL and δr the altitude step. The upper boundary is set to discard remaining noise fluctuations or secondary atmospheric layering. The lower boundary is set to discard strong negative gradients that occur when the signal is extinguished by a cloud. If the PBL is capped by a cloud, its top is defined as the cloud base, which is characterized

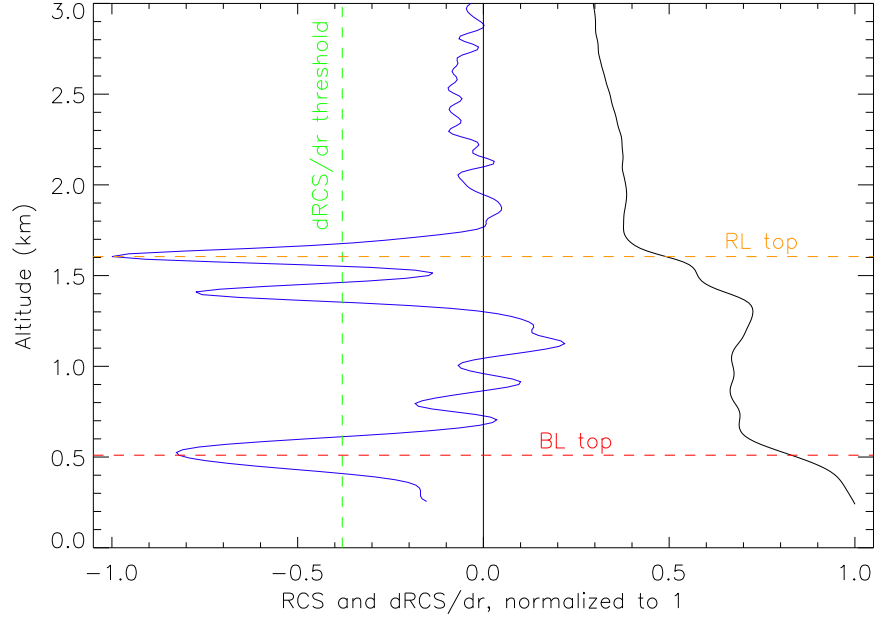


Fig. 5. RCS (black) and its first derivative (blue), threshold value for dP/dr (green). PBL top is at 510 m (red) and residual layer top is at 1605 m (orange).

by a strong increase of RCS. Therefore, the maxima of dP'_g/dr are also detected (with the opposite threshold $dP'_g/dr > 0.01 P'_0/\delta r$). The uncertainty on the altitude of each extremum is determined using a threshold on the derivative value (80 % of the extremum value). Usually, this uncertainty varies between $\pm 30\text{m}$ and $\pm 75\text{m}$, depending on the gradient sharpness.

Once gradient-detection has been performed on all profiles, the extrema of the whole day are processed by a temporal continuity algorithm. As the altitude of PBL top or of an elevated aerosol layer cannot vary by more than a few 10 m in 1 or even 10 min, an extrema visible on profile n will also be present on profile $n + 1$ at a close altitude. Therefore, the algorithm reconstruct the atmospheric stratification by following layers from one profile to the next. An example of the result is shown on Figure 2. The algorithm successfully picks up the boundary layer development and residual layers evolution. Without the WFOV channel, the PBL development before 9:30 UT would not be visible. The only weakness of this type of algorithm is that it cannot pick up very fast variations of PBL depth, because in this case, the temporal continuity condition is not verified anyway. This can happen either during the morning growth or during the passage of a frontal zone.

4. Retrieval of the aerosol extinction profile

An interesting product for geophysical studies is the profile of aerosol extinction $\alpha_p(r)$ with its uncertainty $\delta\alpha_p(r)$ that can be retrieved from the attenuated backscatter profile. However, the problem is mathematically under-determined with two unknowns (backscatter and extinction co-

efficients) but only one measurement (attenuated backscatter). Therefore, it is necessary to make an hypothesis on the aerosol backscatter-to-extinction ratio (BER) $k_p = \beta_p/\alpha_p$. The BER value depends on the type of aerosols [6, 10] and on the relative humidity [25], which means it also depends on the altitude, as aerosols in the boundary layer and in the free troposphere can be of different origin and because the boundary layer contains much more moisture. However, measuring a profile of the BER would require a Raman lidar or a high spectral resolution lidar. This is not the purpose of this instrument so we use instead a constant or columnar BER. In the standard retrieval procedure (Sec. 4.A), the BER value is chosen from literature and the uncertainty arising from this hypothesis is evaluated. The BER value can also be estimated using sunphotometer closure (Sec. 4.B). In this case, the WFOV channel is very useful to minimize the error on the BER value.

4.A. *Standard inversion procedure*

BER values have been estimated in many previous studies e.g. [1, 6, 7, 10, 12, 20, 26]. Over Paris, typical values of the BER for urban aerosols have been measured during the ESQUIF campaign [8, 30] and range from 0.013 to 0.017 sr⁻¹. Here, we use a default BER value of 0.0143 sr⁻¹. The extinction profile is retrieved from the attenuated backscatter using a convergent and recursive algorithm described in Appendix A.

Uncertainty on the extinction profile has two sources: the BER hypothesis and the lidar signal variability from one shot to the other (statistical uncertainty) which is due to electronic noise and atmospheric variability. The BER-induced uncertainty can be estimated by calculating two alternative extinction profiles using BER minimal and maximal values from the climatology. Then, the half-difference between both profiles provides an estimation of the BER-induced uncertainty. The statistical uncertainty on the lidar signal is measured by calculating the signal standard deviation along with the 1 or 10-minutes averages. It is complicated to propagate mathematically this error along the correction and inversion process, so we use a Monte-Carlo method. A gaussian distribution of 100 signals is generated. At each altitude, the distribution is centered on the mean signal and has a standard deviation equal to the signal standard deviation. This pack of signals is inversed parallely and, at each step of the process, the standard deviation of the pack gives an estimation of the statistical uncertainty. Similarly, the uncertainty on the overlap functions is integrated in the process by creating a gaussian distribution of overlap functions (with a different random distribution) so that each signal of the pack is corrected by its own overlap function. At the end of the process, the standard deviation of the distribution of extinction profiles is taken as the statistical error on the extinction coefficient.

Extinction profiles inversed from the two 10-min averaged profiles presented in Figure 4 are displayed on Figure 6. Calculation were made using the synthetic profiles and the NFOV channel alone to evaluate the contribution of the WFOV channel to the inversion result. On the morning profile, the NFOV channel only glimpses the top of the PBL, making the extrapolation very random and the error on the first 500 m very large. On the afternoon profile, the increase of extinction in the PBL upper part is completely missed by the NFOV only profile due to the extrapolation. The WFOV channel allows to correctly describe the intra-PBL extinction variability.

The statistical uncertainty is the main source of error in the PBL (20-25%) as well as in the elevated layer (40-60%). The error caused by the BER hypothesis is smaller (7-9% in the PBL and 12% in the elevated layer). This large statistical uncertainty comes from the small SNR of the WFOV channel, which also impacts the NFOV channel via the NFOV overlap estimation. This low SNR is due to imperfect manufacture of the WFOV telescope: on the current prototype, the fiber end cannot be placed exactly at the focal point but is located slightly behind. This results in a less efficient light collection but it should improve with the fabrication of a new WFOV telescope.

Figure 7 presents the aerosol extinction coefficient for the whole day using the standard procedure i.e. a fixed BER value of 0.0143 sr^{-1} . Extinction is maximum in the early morning boundary layer as aerosols emitted during the morning traffic peak (7-10 UT) are trapped in the shallow PBL. Extinction values reach up to $\simeq 0.25 \text{ km}^{-1}$ before the boundary layer starts growing around 08:30 UT. On the afternoon, extinction is higher in the upper PBL due to the humidity maximum.

4.B. Sunphotometer closure

A value of the aerosol optical depth τ^{lid} can be estimated from the lidar data by integrating the whole extinction profile. This value can be compared to the AOD value τ^{sun} measured by a colocated sunphotometer. Here, we use AERONET level 2 data (manually checked for clouds). τ^{sun} is interpolated at 532 nm using the 440 and 675 nm channels of the sunphotometer and the Angström law. Most sunphotometers also have a channel at 500 nm but using the 440 and 675 nm channels ensures that the angström coefficient covers a wavelength interval centered on the lidar wavelength.

The lidar and sunphotometer AOD values corresponding to the extinction profiles of Figure 6 are displayed in the upper part of Table 2. For the morning profile, the relative difference between τ^{sun} and the synthetic value of τ^{lid} is small, but when using only the NFOV channel, the extrapolation error leads to a large underestimation of the optical depth. This shows that the WFOV channel is essential to correctly estimate the contribution of the lowest layers to the optical depth, especially for shallow boundary layers with high aerosol load. For the afternoon profile, the NFOV value of τ^{lid} is closer to the sunphotometer value because the extinction is overestimated in the extrapolation zone (under 900 m)). However, both values of τ^{lid} are well under the sunphotometer value, which means that the BER value is probably too high.

The uncertainty induced by the BER hypothesis on τ^{lid} can be estimated as the half-difference between the values of τ^{lid} calculated using the minimum and maximum BER values of the climatology. The statistical and BER-induced uncertainties on τ^{lid} are also given in Table 2. The statistical uncertainty is twice larger ($\sim 20\%$) than the BER-induced uncertainty ($\sim 10\%$) but again, this large statistical uncertainty is mostly due to the low SNR on the WFOV channel and its effects on the NFOV overlap uncertainty. If the WFOV SNR were improved to be equivalent to the NFOV SNR, the statistical uncertainty on τ^{lid} would be around 4-5% and the BER-induced error would dominate the error budget. For the afternoon profile, the values of τ^{sun} and τ^{lid} are compatible because of the large uncertainty on τ^{lid} , however the BER value is a more likely hypothesis to explain the discrepancy between lidar and sunphotometer AOD.

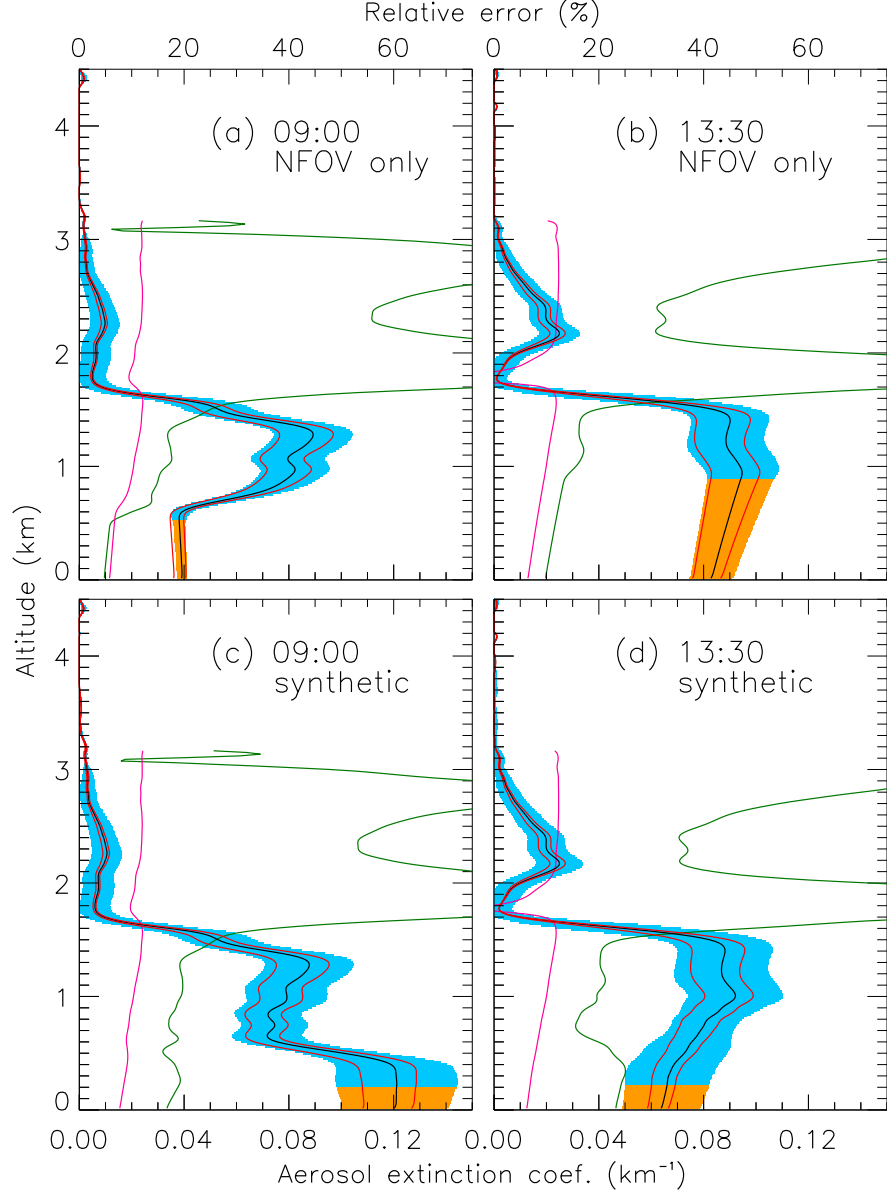


Fig. 6. Aerosol extinction coefficient in km^{-1} from 10-min average profiles on August 6th 2009 at 09:00 UT (left panels) and 13:30 UT (right panels). Extinction was calculated using only the NFOV channel (top panels) or the synthetic signal (bottom panels) with a default BER value of 0.0143 sr^{-1} (black line) or min/max BER values from the climatology (red lines). Also displayed are the Monte-Carlo statistical uncertainty (blue shading, yellow in extrapolation zone), the statistical relative error (green line) and the BER induced uncertainty (pink line).

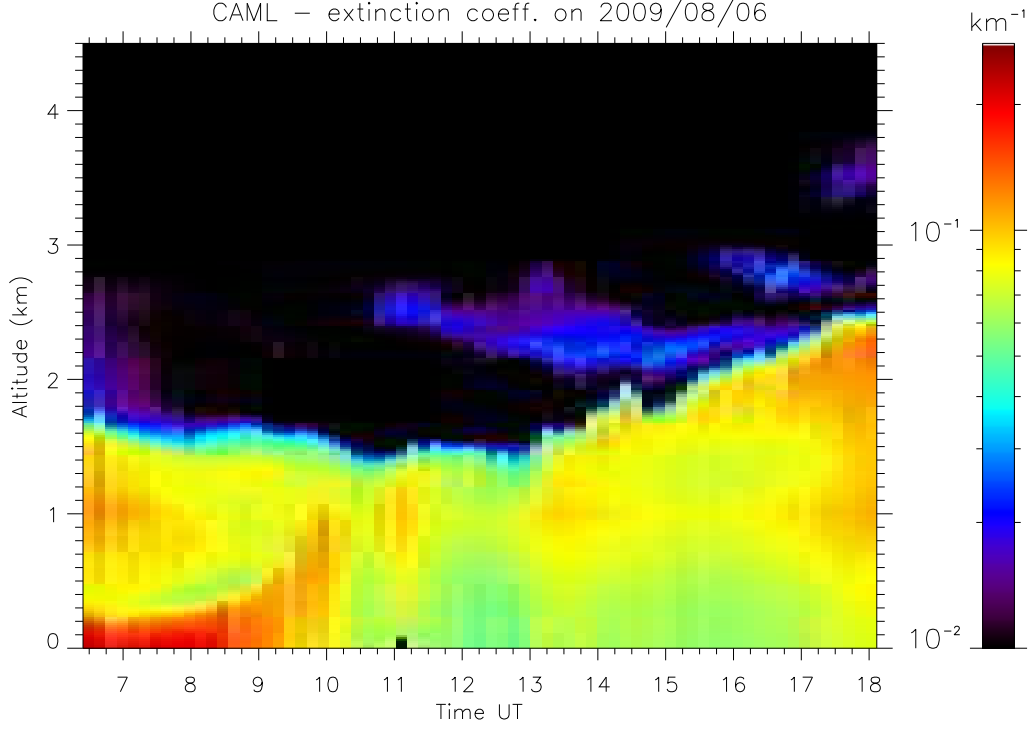


Fig. 7. Logarithm of aerosol extinction coefficient (in km^{-1}) on August 6th 2009 as a function of time (UT) and altitude. Inversion was made on 10-min average profiles using a fixed backscatter-to-extinction ratio of 0.0143 sr^{-1} .

A way to estimate a better BER value is to use τ^{sun} to constrain it: the BER value is adjusted so that $\tau^{lid} \approx \tau^{sun}$. The first guess BER is calculated using the approximate formula demonstrated in Appendix B

$$k_p \approx \frac{T_{sun}^2}{1 - T_{sun}^2} \int_0^{z_0} \beta^{norm}(r') dr'$$

where $T_{sun} = \exp(-\tau^{sun})$ is the transmission by the whole aerosol column. Then, a new BER value is calculated at the beginning of each iteration using the formula proposed by Welton et al. [35]

$$k_p^{new} = k_p^{old} \times \frac{\tau^{lid}}{\tau^{sun}}$$

and the inversion procedure described in Appendix A is repeated. The program stops when the agreement between τ^{lid} and τ^{sun} is better than 1% (usually 2 to 5 iterations are enough).

Results of the closure algorithm for the same two profiles are displayed in the second part of Table 2. For the morning profile, the synthetic estimation of τ^{lid} using the default BER value was

already close to the sunphotometer value so that the BER remains close to the default value and the convergence is very fast. When using only the NFOV channel, extinction is widely underestimated in the lowest layers due to the extrapolation error so the BER value has to be decreased towards an unrealistically low value to reproduce the sunphotometer AOD. If the underestimation of the lowest layers is too important, the algorithm can even fail to converge (and switches back to a default BER value after 10 unsuccessful iterations). To avoid this problem and ensure a good estimation of the BER, the WFOV channel is very important as it reduces the extrapolation zone from at least 500 m to ~ 200 m.

The BER value inversed for the afternoon profile is rather low and correspond to very absorbing aerosols. However, there was another aerosol layer between 5.5 and 7.5 km altitude that we initially chose to ignore it as it is optically thin (we estimated its optical depth between 0.007 and 0.013). If we correct manually the sunphotometer AOD value, then the BER converge towards higher values between 0.0112 and 0.0119 sr^{-1} which is still low but closer to the climatological interval. Moreover, the hypothesis of a constant BER might not be realistic on this case as the Météo-France radiosonde launched at 11:15 UT from Trappes (20 km SW of Paris) indicates a large increase of relative humidity from 33% at ground level to 52% at PBL top and $\sim 50\%$ in the 2-3 km aerosol layer.

The uncertainty on the BER is the quadratic sum of the uncertainty on the sunphotometer

Profile time	09:00 UT		13:30 UT	
τ^{sun}	0.160 $\pm$ 0.010		0.177 $\pm$ 0.010	
Standard procedure	NFOV only	Synthetic	NFOV only	Synthetic
τ^{lid} default BER	0.104	0.153	0.158	0.143
$\Delta\tau^{lid}$ MC	0.020 (19%)	0.028 (18%)	0.027 (17%)	0.029 (20%)
$\Delta\tau^{lid}$ BER	0.010 (9.8%)	0.015 (9.8%)	0.015 (9.5%)	0.014 (9.6%)
Sunphotometer closure	NFOV only	Synthetic	NFOV only	Synthetic
τ^{lid} adjusted BER	0.159 $\pm$ 0.002	0.159 $\pm$ 0.004	0.176 $\pm$ 0.004	0.177 $\pm$ 0.003
Nb iterations	5	2	3	4
k_p initial guess (sr^{-1})	0.0121	0.0140	0.0136	0.0129
k_p adjusted value (sr^{-1})	0.0076	0.0136	0.0123	0.0105
Δk_p MC (sr^{-1})	0.0020 (26%)	0.0023 (17%)	0.0030 (24%)	0.0025 (24%)
Δk_p total (sr^{-1})	0.0021 (27%)	0.0025 (18%)	0.0031 (25%)	0.0026 (25%)

Table 2. AOD and BER values for two profiles on August 6th 2009 using the standard inversion procedure or the sunphotometer closure. The default BER for standard inversion procedure was 0.0143 sr^{-1} . $\Delta\tau^{lid}$ MC is the Monte-Carlo uncertainty on τ^{lid} . $\Delta\tau^{lid}$ BER is the uncertainty on τ^{lid} due to the arbitrary BER choice. Δk_p MC is the Monte-Carlo uncertainty on the BER. Δk_p total is the quadratic sum of Δk_p MC and the uncertainty on τ^{sun} .

AOD (± 0.01 see Holben et al. [15]) and the statistical uncertainty calculated by the Monte-Carlo method. Here, the sunphotometer uncertainty is negligible compared to the statistical uncertainty but again, this is due to the low WFOV SNR. With a similar SNR on both channels, the total uncertainty on k_p would be lowered from 17-25% to 7-10%.

5. Conclusions

We described an eye-safe and autonomous micropulse lidar with a second reception channel dedicated to low altitudes. The performances of the instrument, with or without this WFOV channel, have been characterized on a typical observation day and are detailed in Table 3.

The WFOV channel allows reducing the instrument blind zone i.e. it lowers the minimal observation range for attenuated backscatter and extinction from ~ 500 m to 100 m. Consequently, the estimation of the aerosol optical depth by the lidar is more precise, as the altitude range on which the extinction must be extrapolated is smaller. This makes the comparison with the sunphotometer AOD easier and allows a more reliable estimation of the columnar backscatter-to-extinction ratio. Regarding PBL depth monitoring, the WFOV channel lowers the minimal altitude from ~ 500 m to ~ 200 m. This might not be low enough for rural sites where the PBL can be very shallow in the night but this is suitable for urban operations (heat island).

So far, the uncertainty on the attenuated backscatter and extinction coefficients is rather large due to the low signal-to-noise ratio on the WFOV channel. A short term solution will be to realize a slant shooting as this will allow to determine the NFOV overlap by the slope method rather than using the ratio between both channels. This way, the large uncertainty on the WFOV signal would not be transmitted to the NFOV overlap function and the low WFOV SNR would only impact the first 1 km of the profile. This would greatly lower the uncertainties (values in parenthesis in Table 3). On a medium time scale, it is also necessary to manufacture a new WFOV telescope so as to improve the WFOV SNR up to the NFOV level.

To conclude, the potential of this instrument for network applications is clear as it could usefully complement passive networks or satellite observations. The synergy with AOD measurements is made possible by the low minimal range of observations that the WFOV channel offers. However, the WFOV telescope needs to be improved before considering series production.

Parameter	Minimal range		Typical uncertainty	
	WFOV	NFOV	PBL	Free troposphere
Att. backscatter (stat.)	100 m	500 m	20-25%	40-60% (4%)
Extinction (stat.)	same			same
Extinction (BER)			7-9%	12%
BER (stat.)			20-25% (3-7%)	
BER (tot.)			20-25% (7-10%)	
PBL depth	~200 m	~500 m	± 30 to 75 m	

Table 3. CAML microlidar performances. The values between parenthesis are the expected performances with an improved SNR on the WFOV channel, or even with a NFOV overlap determined by a slant shooting.

A. Recursive and convergent algorithm to inverse the extinction profile

To retrieve the extinction profile from the normalized attenuated backscatter β^{norm} , the usual method is based on the Bernoulli solution proposed by Klett [17]. Here, we describe an alternative method based on a convergent and recursive algorithm. The inversion starts from the normalization zone, at the top of the profile. Indeed

$$\beta^{norm}(r) = \frac{\beta^{att}(r)}{T_p(0, r_0)^2} = \frac{\beta(r)T_p(0, r)^2}{T_p(0, r_0)^2}$$

so $\beta^{norm}(r_0) = \beta(r_0)$ and the backscatter is known in the normalization zone (altitude r_0). Then, the aerosol backscatter and attenuation are calculated on the entire profile by induction from one altitude level to the lower one.

Supposing that $\beta(r)$ and $\tau_p(r_0, r)$ are known at level r , $\beta(r - \delta r)$ and $\tau_p(r_0, r - \delta r)$ are estimated by a pair of convergent variables $\hat{\beta}_p$ and $\hat{\tau}_p$. The initial guess for $\beta_p(r - \delta r)$ is simply

$$\hat{\beta}_p = \beta^{norm}(r - \delta r) - \beta_m(r - \delta r)$$

The aerosol optical depth from the top is evaluated using an average between levels r and $r - \delta r$

$$\hat{\tau}_p = \tau_p(r_0, r) + \frac{1}{k_p} \times \frac{\beta_p(r) + \hat{\beta}_p}{2} \times \delta r$$

This provides a new value of the backscatter

$$\hat{\beta}_p = \beta^{norm}(r - \delta r) \times \exp(-2\hat{\tau}_p) - \beta_m(r - \delta r)$$

and then a new value of $\hat{\tau}_p$ and so on. The process is stopped when the relative variation of $\hat{\beta}_p$ between two iterations is smaller than 10^{-5} , which takes 2 or 3 iterations only. The same process

is repeated at each altitude level until the algorithm reaches ground level and delivers the entire profile of backscatter, extinction and the AOD measured by the lidar $\tau^{lid} = \tau_p(r_0, 0)$.

B. Direct estimation of aerosol BER from sun photometer AOD

To estimate the aerosol backscatter-to-extinction ratio, we use an approximate formula that can be derived from the demonstration of the Bernoulli solution of the lidar equation. The expression of the attenuated backscatter β^{att} is transformed using the molecular/aerosol BER $k_m = 3/(8\pi)$ and k_p , plus the ratio $a = k_m/k_p$, and becomes

$$\beta^{att}(r) = \beta(r) \exp \left[-\frac{2}{k_p} \int_0^r \left(\frac{\beta_m(r')}{a} + \beta_p(r') \right) dr' \right]$$

This expression is not easily integrable, unless it is multiplied by a function chosen so as to have the same expression inside and outside the exponential. Therefore, a new function $Z(r)$ is defined

$$Z(r) = \beta^{att}(r) \times \exp \left[-\frac{2}{k_p} \left(1 - \frac{1}{a} \right) \int_0^r \beta_m(r') dr' \right] = \beta(r) \exp \left[-\frac{2}{k_p} \int_0^r \beta(r') dr' \right]$$

The primitive of $Z(r)$ is easy to calculate and the coefficient k_p can be isolated from the expression of the integral

$$k_p = \frac{2 \int_0^r Z(r) dr'}{1 - \exp \left[-\frac{2}{k_p} \int_0^r \beta(r') dr' \right]}$$

Actually, k_p is also hidden in the right hand side of the equation so that an estimation of the BER from this formula requires first an hypothesis on the BER value. However, k_p appears only as an exponent for the molecular part of the atmospheric transmission, which remains close to 1 at 532 nm (even at 11 km, $T_m \approx 0.9$). Therefore, using a climatological BER value to estimate the integral terms doesn't lead to a large error. It is even possible to neglect the molecular transmission, as the value of the BER will be adjusted afterwards by the converging loop described in Appendix A.

The integral upper boundary is taken in the normalization zone so that the exponential terms correspond to the transmission of the whole column. This way, aerosol transmission can be calculated using the sunphotometer AOD. The integral of $Z(r)$ is calculated using the normalized attenuated backscatter $\beta^{norm} = \beta^{att}/T(0, r_0)^2$, the normalization constant being corrected using the sunphotometer AOD. If the molecular transmission is neglected, the result is

$$k_p \approx \frac{T_{sun}^2}{1 - T_{sun}^2} \int_0^{z_0} \beta^{norm}(r') dr'$$

References

1. T. L. Anderson, S. J. Masonis, D. S. Covert, R. J. Charlson, and M. J. Rood. In situ measurement of the aerosol extinction-to-backscatter ratio at a polluted continental site. *J. Geophys. Res.*, 105:26907–26916, 2000.
2. T. Berkoff, R. Delgado, J. Compton, P. Sawamura, E. Welton, and R. Hoff. Public Domain Lidar: entry-level network system to enable boundary layer studies for the lower troposphere. Second GALION workshop, WMO, Geneva, sep 2010.
3. A. Bucholtz. Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere. *Appl. Opt.*, 34(15):2765–2773, 1995.
4. J. R. Campbell, D. L. Hlavka, E. J. Welton, C. J. Flynn, D. D. Turner, J. D. Spinhirne, V. S. Scott, and I. H. Hwang. Full-time, eye-safe cloud and aerosol lidar observation at Atmospheric Radiation Measurement program sites: Instruments and data processing. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 19(4):431–442, 2002.
5. J. R. Campbell, E. J. Welton, J. D. Spinhirne, Q. Ji, S.-C. Tsay, S. J. Piketh, M. Barenbrug, and B. N. Holben. Micropulse lidar observations of tropospheric aerosols over northeastern South Africa during the ARREX and SAFARI 2000 dry season experiments. *J. Geophys. Res.*, 108:8497, 2003.
6. C. Cattrall, J. Reagan, K. Thome, and O. Dubovik. Variability of aerosol and spectral lidar and backscatter and extinction ratios of key aerosol types derived from selected Aerosol Robotic Network locations. *J. Geophys. Res.*, 110:D10S11, 2005.
7. P. Chazette. The monsoon aerosol extinction properties at Goa during INDOEX as measured with lidar. *J. Geophys. Res.*, 108:4187, 2003.
8. P. Chazette, H. Randriamiarisoa, J. Sanak, P. Couvert, and C. Flamant. Optical properties of urban aerosol from airborne and ground-based in situ measurements performed during the Étude et Simulation de la Qualité de l’air en Île de France (ESQUIF) program. *J. Geophys. Res.*, 110:D02206, 2005.
9. W. Chen, H. Kuze, A. Uchiyama, Y. Suzuki, and N. Takeuchi. One-year observation of urban mixed layer characteristics at Tsukuba, Japan using a micro-pulse lidar. *Atmos. Environ.*, 35(25):4273–4280, 2001.
10. S. J. Doherty, T. L. Anderson, and R. J. Charlson. Measurement of the lidar ratio for atmospheric aerosols with a 180° backscatter nephelometer. *Appl. Opt.*, 38(9):1823–1832, 1999.
11. H. Flentje, B. Heese, J. Reichardt, and W. Thomas. Aerosol profiling using the ceilometer network of the German Meteorological Service. *Atmos. Meas. Tech. Disc.*, 3(4):3643–3673, 2010.
12. Q. S. He, C. C. Li, J. T. Mao, A. K. H. Lau, and P. R. Li. A study on the aerosol extinction-to-backscatter ratio with combination of micro-pulse LIDAR and MODIS over Hong Kong. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11):3243–3256, 2006.
13. B. Heese, H. Flentje, D. Althausen, A. Ansmann, and S. Frey. Ceilometer lidar comparison: backscatter coefficient retrieval and signal-to-noise ratio determination. *Atmos. Meas. Tech.*,

- 3(6):1763–1770, 2010.
14. B. N. Holben, T. F. Eck, I. Slutsker, D. Tanré, J. P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J. A. Reagan, Y. J. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak, and A. Smirnov. AERONET—a federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sens. Environ.*, 66(1):1–16, 1998.
 15. B. N. Holben, D. Tanré, A. Smirnov, T. F. Eck, I. Slutsker, N. Abuhassan, W. W. Newcomb, J. S. Schafer, B. Chatenet, F. Lavenu, Y. J. Kaufman, J. V. Castle, A. Setzer, B. Markham, D. Clark, R. Frouin, R. Halthore, A. Karneli, N. T. O’Neill, C. Pietras, R. T. Pinker, K. Voss, and G. Zibordi. An emerging ground-based aerosol climatology: Aerosol optical depth from AERONET. *J. Geophys. Res.*, 106:12067–12098, 2001.
 16. A. D. Kappos, P. Bruckmann, T. Eikmann, N. Englert, U. Heinrich, P. Höppe, E. Koch, G. H. M. Krause, W. G. Kreyling, K. Rauchfuss, P. Rombout, V. Schulz-Klemp, W. R. Thiel, and H.-E. Wichmann. Health effects of particles in ambient air. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 207(4):399–407, 2004.
 17. J. D. Klett. Stable analytical inversion solution for processing lidar returns. *Appl. Opt.*, 20:211–220, jan 1981.
 18. Y. B. Kumar. Portable lidar system for atmospheric boundary layer measurements. *Opt. Engineering*, 45(7):076201, 2006.
 19. G. J. Kunz and G. de Leeuw. Inversion of lidar signals with the slope method. *Appl. Opt.*, 32(18):3249–3256, 1993.
 20. E. Landulfo, A. Papayannis, P. Artaxo, A. D. A. Castanho, A. Z. de Freitas, R. F. Souza, N. D. Vieira Junior, M. P. M. P. Jorge, O. R. Sánchez-Ccoyllo, and D. S. Moreira. Synergetic measurements of aerosols over São Paulo, Brazil using LIDAR, sunphotometer and satellite data during the dry season. *Atmos. Chem. Phys.*, 3(5):1523–1539, 2003.
 21. I. Matsui, H. Kubomura, H. Imoto, and N. Sugimoto. Eye-safe compact Mie scattering lidar using a diode-laser-pumped Nd:YAG laser for measuring the atmospheric boundary layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:6569, 1994.
 22. L. Menut, C. Flamant, J. Pelon, and P. H. Flamant. Urban boundary-layer height determination from lidar measurements over the Paris area. *Appl. Opt.*, 38(6):945–954, 1999.
 23. J. Pelon, M. Mallet, A. Mariscal, P. Goloub, D. Tanré, D. Bou Karam, C. Flamant, J. Haywood, B. Pospichal, and S. Victori. Microlidar observations of biomass burning aerosol over Djougou (Benin) during African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0: Dust and Biomass-Burning Experiment. *J. Geophys. Res.*, 113:D00C18, 2008.
 24. C. A. Pope, R. T. Burnett, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, K. Ito, and G. D. Thurston. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Am. Med. Assoc.*, 287(9):1132–1141, 2002.
 25. H. Randriamiarisoa, P. Chazette, P. Couvert, J. Sanak, and G. Mégie. Relative humidity impact on aerosol parameters in a Paris suburban area. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(5):1389–1407, 2006.
 26. J. M. Rosen, R. G. Pinnick, and D. M. Garvey. Measurement of extinction-to-backscatter ratio

- for near-surface aerosols. *J. Geophys. Res.*, 102:6017–6024, 1997.
27. M. Shiobara, M. Yabuki, and H. Kobayashi. A polar cloud analysis based on micro-pulse lidar measurements at Ny-Ålesund, Svalbard and Syowa, Antarctica. *Phys. Chem. Earth (A,B,C)*, 28(28-32):1205–1212, 2003.
 28. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, Tignor M., and H. L. Miller. *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007*. Cambridge University Press, 2007.
 29. J. D. Spinhirne. Micro pulse lidar. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 31:48–55, jan 1993.
 30. R. Vautard, L. Menut, M. Beekmann, P. Chazette, P. H. Flamant, D. Gombert, D. Guédalia, D. Kley, M.-P. Lefebvre, D. Martin, G. Mégie, P. Perros, and G. Toupance. A synthesis of the air pollution over the Paris region (ESQUIF) field campaign. *J. Geophys. Res.*, 108:8558, 2003.
 31. U.S. Government Printing Office Washington D.C. *U.S. Standard Atmosphere 1976*, 1976.
 32. LATMOS website. <http://www.latmos.ipsl.fr/>.
 33. AERONET website at NASA GSFC. <http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>.
 34. MPLNET website at NASA GSFC. <http://mplnet.gsfc.nasa.gov/>.
 35. E. J. Welton, K. J. Voss, H. R. Gordon, H. Maring, A. Smirnov, B. Holben, B. Schmid, J. M. Livingston, P. B. Russell, P. A. Durkee, P. Formenti, and M. O. Andreae. Groundbased lidar measurements of aerosols during ACE2: instrument description, results, and comparisons with other ground-based and airborne measurements. *Tellus (B Chem. Phys. Meteorol.)*, 52:636, 2000.
 36. E. J. Welton, K. J. Voss, P. K. Quinn, P. J. Flatau, K. Markowicz, J. R. Campbell, J. D. Spinhirne, H. R. Gordon, and J. E. Johnson. Measurements of aerosol vertical profiles and optical properties during INDOEX 1999 using micropulse lidars. *J. Geophys. Res.*, 107:8019, 2002.

2 Algorithme de continuité temporelle

Pour suivre la stratification de l'atmosphère au cours de la journée, on procède en deux étapes. Dans un premier temps, on traite chaque profil de $P'(r)$ séparément pour y détecter les gradients de signal. Un premier tri est effectué grâce aux conditions de seuil décrites dans la partie 3.5 de l'article de présentation de l'instrument, afin d'éliminer les gradients dus au bruit ou à l'extinction du signal par un nuage. Puis, dans un second temps, l'ensemble des gradients détectés pendant la journée est trié par continuité temporelle. Le principe est que l'altitude d'une couche ne varie pas de plus de quelques dizaines de mètres en 1 ou 10 minutes, on peut donc suivre les différentes couches au cours du temps.

L'algorithme de continuité temporelle se compose de deux parties : une partie suit les couches existantes et une autre permet d'en créer de nouvelles lorsqu'un nombre suffisant de points non utilisés le permet. Grâce à la seconde partie, l'algorithme n'a pas besoin d'être initialisé, les couches présentes sur le premier profil seront automatiquement ajoutées. Concrètement, l'algorithme attribue à chaque gradient un indice correspondant au numéro de la couche auquel il est associé (0 si le gradient ne correspond à aucune couche).

2.1 Suivi des couches existantes

Pour chaque couche détectée sur le profil $P'(t - \delta t)$, l'algorithme recherche le gradient le plus proche en altitude sur le profil $P'(t)$. Si la distance qui les sépare est inférieure à la condition de continuité temporelle δz , alors on attribue au gradient du profil $P'(t)$ le numéro de la couche correspondante sur le profil $P'(t - \delta t)$. Les valeurs du paramètre δz utilisées sont indiquées dans la table C.1. Pour un pas de temps de 10 minutes, il faut prendre une condition de continuité un peu moins stricte (0,20 km) que pour un pas de temps d'une minute (0,13 km). Ces valeurs sont empiriques, elles donnent le plus souvent de bons résultats, mais il peut être nécessaire de les modifier sur certaines journées.

Il arrive qu'une couche bien visible sur le profil $P'(t - \delta t)$ ne soit pas présente sur le profil $P'(t)$, par exemple si le gradient de signal est plus faible et se trouve rejeté par les conditions de pré-tri. Cette couche peut toutefois réapparaître sur les profils suivants, c'est pourquoi on la garde en mémoire pendant quelques pas de temps et on continue à rechercher des gradients proches en altitude sur les profils suivants.

Concrètement, on vérifie en remontant dans le temps si les gradients du pro-

δt (min.)	δz (km)	n_s	n_c	n_t
1	0,13	5	60	10
10	0,20	3	15	6

TABLE C.1 - Paramètres de l'algorithme de continuité temporelle selon la valeur du pas de temps (δt) : variation maximale de l'altitude d'une couche entre deux profils successifs (δz), nombre d'absences consécutives d'une couche avant terminaison (n_s), nombre de pas de temps pour la création d'une nouvelle couche (n_c) et nombre d'absences totales pendant la période de création (n_t).

fil $P'(t)$ – qui n'ont pas déjà été attribués à une couche du profil $P'(t - \delta t)$ – correspondent à des couches présentes sur les profils $P'(t - 2\delta t)$ à $P'(t - n_s\delta t)$. Le paramètre n_s représente le nombre de pas de temps consécutifs sur lesquels une couche peut manquer sans être considérée comme terminée. Pour un pas de temps d'une minute, on prend $n_s = 5$ soit une absence de la couche pendant 5 minutes (tab. C.1). La condition est beaucoup moins stricte pour un pas de temps de 10 minutes, puisqu'on autorise 3 absences consécutives soit 30 minutes, mais elle est adaptée au fait qu'on dispose de moins de profils. Encore une fois, ce sont des valeurs empiriques susceptibles d'être modifiées.

2.2 Création de nouvelles couches

Lorsqu'une nouvelle couche apparaît (ou à l'initialisation), une partie (ou la totalité) des gradients détectés ne peut être affectée au prolongement de couches préexistantes. On va donc chercher à construire de nouvelles couches – vérifiant la condition de continuité temporelle – à partir des gradient non utilisés.

Concrètement, on procède de la même façon que pour suivre une couche, mais en remontant le temps. Pour chaque gradient du profil $P'(t)$ qui n'a pu être associé à une couche préexistante, on recherche le gradient non utilisé du profil $P'(t - \delta t)$ le plus proche en altitude. Si la condition de continuité temporelle est vérifiée, on attribue un numéro de couche temporaire à ces deux profils et on passe au profil $P'(t - 2\delta t)$, et ainsi de suite jusqu'au profil $P'(t - n_c\delta t)$. De la même façon que pour le suivi de couches, on admet que la couche en construction peut manquer sur n_s profils consécutifs. On ajoute cependant une seconde condition : la couche ne peut pas manquer sur plus de n_t profils parmi les n_c requis.

Avec un pas de temps d'une minute, on recherche les nouvelles couches sur une période d'une heure ($n_c = 60$, tab. C.1) pendant laquelle la couche doit être présente pendant au moins 50 minutes ($n_t = 10$). Avec un pas de temps de 10 minutes, on travaille sur une période beaucoup plus longue de 2h30 ($n_c = 15$) afin d'avoir un nombre suffisant de profils. La couche doit alors être présente pendant au moins 1h30 ($n_t = 6$).

2.3 Exemple

La figure C.1 présente le résultat de l'algorithme de continuité temporelle appliqué aux fichiers moyens 10 minutes le 21 septembre 2009. L'algorithme détecte correctement le sommet de la couche limite (en noir) et de la couche résiduelle (en bleu). Après 11h30, la couche limite est surmontée par des cumulus, la base des nuages tient alors lieu de sommet de la couche limite. Entre 10h15 et 14h30, l'algorithme détecte aussi une couche en altitude vers 1,6 km.

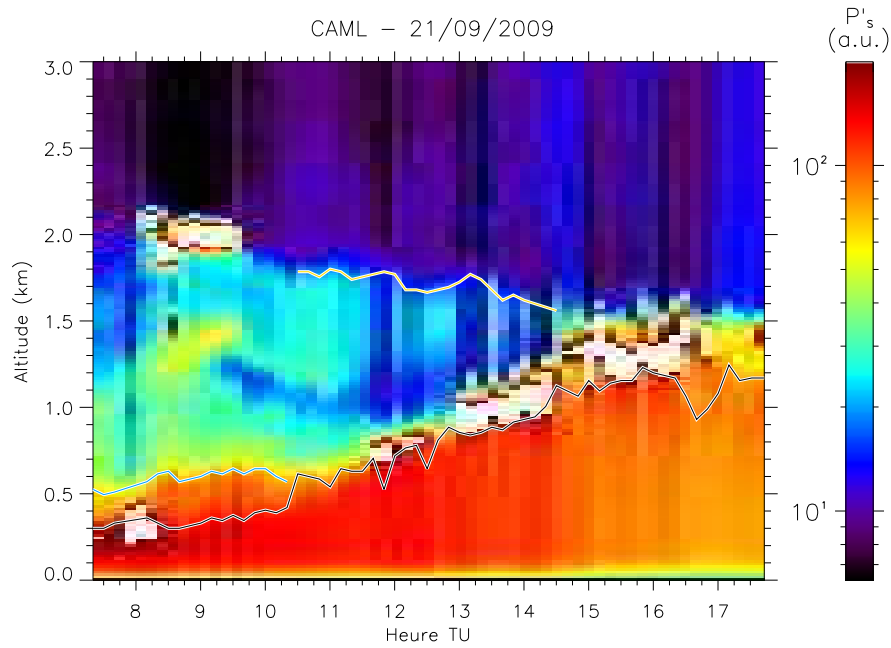


FIGURE C.1 - Signal lidar corrigé de la distance et du recouvrement $P'(r)$ en fonction du temps et de l'altitude, le 21 septembre 2009. L'image est construite à partir des profils moyens sur 10 minutes. Les points représentent les résultats des algorithmes de détection de gradient et de continuité temporelle.

3 Fonctionnement entre juillet 2009 et février 2011

La Table C.2 donne les jours de fonctionnement du lidar de la station Qualair ainsi que le nombre de mesures horaires de la hauteur de couche limite obtenues.

Année	Mois	Jour du mois															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
2009	Juil	14	13	11	11			5	5	9	10	9		9	1	12	10
	Aout	9		12	11	11	12	12	9		12	12	11	8	11	9	
	Sept		9	7				9	9	10	11	10			10	10	7
	Oct	10	10					11	8				10	10	10	10	8
	Nov		9		8	6	9			9			8	8			
	Déc	8		7	7			3	8		8	9			8	2	8
2010	Janv						8	9	4			8	7		8	7	
	Fév	8	6	9	9	9		7	3		5	9	9	10	9		
	Mars	9	9	10	11	12			11	10	11	11	9			10	10
	Avr	11					8	10		12			10	10		10	12
	Mai				10	12	10	11	10	13	10						
	Juin	6	9	9	9			11	10			13			6	8	9
	Juil	3	5														
	Aout		6	10	9	9	9			9	6		7	6			
	Sept	11	8	11						6	10			10	11		8
	Oct	6						9	11			11	10		11	8	
	Nov			12					3							10	10
	Déc	8		8					8								
2011	Janv			9	5	8					10				8		
	Fév	7		4	8			10	8		10	9			10		4

TABLE C.2 - Fonctionnement du lidar de la station Qualair depuis l'installation de la voie basses couches : la table donne le nombre de mesures horaires de la hauteur de couche limite pour les jours clairs (rouge) ou nuageux (bleu). Jours du 1^{er} au 16 du mois.

Année	Mois	Jour du mois															
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
2009	Juil	4	11		11	10	10	6	7	11	12	3	11	10	11	9	
	Aout		5	7	6	3			3		10	6	8			8	
	Sept		11			11	10	10	10	10			2	2	9		
	Oct										5	6	7	9			
	Nov		9	5	7				6	7	8	8					
	Déc							5									
2010	Janv				1	9	7		5	10	10	9	10		8	7	
	Fév			4			6		3	1	5						
	Mars	8	9	7			12	9	10					7	5		
	Avr			10	10	9	9	10			10	11	9	8			
	Mai	13	9	9	12	12							9			3	
	Juin				10	10	9	11	8				10				
	Juil			7	8		9	5			7	8	8	7	11		
	Aout								7	8	8	6			10	10	
	Sept				9	7	10										
	Oct		9			9				7	6	10	4	7			
	Nov	9	9				10	8	9		6				7		
	Déc	6															
2011	Janv	5		8	9	9			6	7		8	10			6	
	Fév	3	7			1				6			7				

TABLE C.2 suite - Jours du 17 au 31 du mois.

Annexe D

Stations AIRPARIF

1 Liste des stations

La table D.1 donne la liste des stations utilisées pour calculer la concentration moyenne de NO₂ dans Paris C_{im} et dans sa périphérie C_{mc} (moyenne couronne). Les autres stations mesurant les NO_x sont recensées dans la table D.2.

Dans Paris, les stations les plus représentatives du « fond urbain » sont celles des 1^{er}, 6^e et 13^e arrondissements, qui présentent des concentrations très similaires en médiane (35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et quartiles (21-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les stations du 12^e et du

	Lat. (° N)	Lon. (° E)	D (km)	NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
Qualair	48.8462	2.3551	0.0	-		
Stations urbaines <i>intra muros</i>						
Paris 1 ^{er} Les Halles	48,8623	2,3447	1,9	22	35	51
Paris 6 ^e	48,8473	2,3359	1,4	20	33	49
Paris 7 ^e	48,8575	2,2929	4,7	27	41	56
Paris 12 ^e	48,8373	2,3938	3,0	24	38	55
Paris 13 ^e	48,8289	2,3591	1,9	21	34	51
Paris 18 ^e	48,8918	2,3459	5,1	27	42	59
Tour Eiffel 3 ^e étage	48,8583	2,2943	4,6	9	15	26
Stations urbaines de la couronne sélectionnées						
Bobigny	48,9030	2,4522	9,5	18	31	49
Cachan	48,7997	2,3287	5,5	17	31	49
Champigny-sur-Marne	48,8174	2,5156	12,2	17	29	46
Garches	48,8465	2,1889	12,2	11	19	35
Gennevilliers	48,9298	2,2934	10,3	17	30	49
Issy-les-Moulineaux	48,8226	2,2681	6,9	20	33	49
La Défense	48,8925	2,2368	10,1	23	36	53
Nogent-sur-Marne	48,8403	2,4843	9,5	19	33	50
Saint-denis	48,9370	2,3598	10,1	20	33	50
Villemomble	48,8855	2,5075	12,0	17	29	45
Vitry-sur-Seine	48,7899	2,3895	6,7	19	32	50

TABLE D.1 - Liste des stations AIRPARIF mesurant la concentration de NO₂, avec leurs coordonnées et la distance les séparant de Qualair. Pour chaque station, on donne la concentration médiane en NO₂ et les 1^{er} et 3^e quartiles.

18^e arrondissement sont situées plus près du boulevard périphérique, et celle du 7^e arrondissement est proche des quais de Seine. En conséquence, ces trois stations présentent des concentrations un peu plus élevées ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mais encore bien en-deçà du niveau des stations « trafic » (de 60 à $103 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans ou à proximité de Paris). Inversement, la station située au sommet de la Tour Eiffel présente des concentrations beaucoup moins élevées (médiane $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Parmi les stations urbaines utilisées pour calculer la concentration moyenne en périphérie, la plupart présentent un niveau de pollution homogène (concentration médiane comprise entre 29 et $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et peu différent du centre-ville. La station de La Défense est un peu plus polluée ($36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en raison de l'importance du trafic dans le secteur. En revanche, la station de Garches est beaucoup moins polluée que les autres ($19 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Elle est malgré tout incluse pour calculer la concentration moyenne en périphérie car c'est la seule station située en plein ouest de Paris.

Les stations urbaines situées en petite couronne n'ont pas été sélectionnées car

	Lat. (° N)	Lon. (° E)	D (km)	NO ₂ (μg/m ³)		
Stations urbaines en petite couronne						
Aubervilliers	48,9038	2,3845	6,8	23	37	54
Bagnolet	48,8725	2,4217	5,7	22	36	52
Ivry-sur-Seine	48,8177	2,3943	4,3	22	35	52
Neuilly-sur-Seine	48,8813	2,2777	6,9	24	39	56
Stations urbaines en grande couronne						
Argenteuil	48,9519	2,2226	15,2	16	27	44
Lognes	48,8350	2,6300	20,2	16	26	42
Montgeron	48,7071	2,4566	17,2	14	23	38
Cergy-Pontoise	49,0459	2,0408	31,9	9	16	28
Evry	48,6271	2,4295	25,0	17	28	43
Stations péri-urbaines						
Gonesse	48,9984	2,4348	17,9	13	24	41
Mantes-la-Jolie	48,9964	1,7033	50,4	12	19	31
Melun	48,5426	2,6606	40,6	12	20	32
Tremblay-en-France	48,9830	2,5473	20,7	16	27	43
Versailles	48,7992	2,1319	17,2	13	22	38
Stations rurales						
Forêt de Rambouillet	48,5835	1,8824	45,4	5	9	18
Forêt de Fontainebleau	48,3881	2,6613	55,7	5	8	14
Stations trafic						
Quai des Celestins	48,8526	2,3600	0,8	48	72	97
Rue Bonaparte	48,8563	2,3343	1,9	46	65	84
Place Victor Basch	48,8279	2,3267	2,9	65	92	118
Bd. Haussmann	48,8735	2,3296	3,6	41	60	83
Av. Champs Elysees	48,8667	2,3119	3,9	45	64	86
RN 2 - Pantin	48,9021	2,3905	6,7	45	66	91
Periph. P ^{te} d'Auteuil	48,8521	2,2541	7,4	77	103	131
A1 -Saint-Denis	48,9232	2,3568	8,6	69	89	111
RN 6 - Melun	48,5421	2,6554	40,4	31	49	69

TABLE D.2 - Suite de la table D.1.

elles sont trop proches de Paris et présentent des concentrations aussi élevées qu'en centre-ville. Il serait intéressant de pouvoir calculer une concentration moyenne en grande couronne mais les stations urbaines ou péri-urbaines n'y sont pas réparties de façon homogène autour de Paris.

2 Rose de pollution

La figure D.1 présente les roses de pollution pour la concentration moyenne des 6 stations *intra-muros* C_{im} et celle des 11 stations sélectionnées en banlieue C_{ba} . Une rose représente la médiane de la concentration C_{im} ou C_{ba} en fonction de la direction du vent de surface θ_h . La rose du ratio moyen de concentration $R_C = C_{im}/C_{ba}$ est aussi représentée. En moyenne, le ratio des concentrations vaut 1,20, ce qui traduit le surcroît de pollution dans l'hypercentre. Ensuite, si les stations utilisées pour calculer C_{ba} étaient réparties de façon parfaitement homogène autour de Paris – et dans des lieux équivalents en terme de niveau de pollution – R_C ne dépendrait pas de la direction du vent. Ce n'est pas exactement le cas, puisque quand le vent vient des direction ENE à SE et pousse la pollution vers l'ouest, $R_C = 1,09$ alors que quand le vent vient des direction ONO ou NO $R_C = 1,30$.

Cette légère différence peut toutefois s'expliquer par la différence des niveaux de fond en amont de Paris selon l'origine des masses d'air. Lorsque le vent vient de l'est et ou du nord-est, l'air qui arrive en Île de France est d'origine continentale. Il est déjà pollué par son passage au-dessus de l'Allemagne donc la différence de concentration entre Paris et sa banlieue est moins marquée et R_C diminue. Inversement, lorsque le vent vient de l'ouest, l'air importé en Île de France est d'origine océanique avec des niveaux de pollution très bas, d'où un meilleur contraste Paris / banlieue et des valeurs de R_C plus élevées. Cette diminution des niveaux de NO_x due à l'import d'air océanique se retrouve dans les roses de pollution à Paris et en banlieue, avec des concentrations plus faibles en moyenne de 10 à 15 $\mu g/m^3$ par vent de SO à NO.

3 Répartition géographique des stations : amont et aval

La répartition géographique des différentes stations par rapport à Qualair est également indiquée sur la rose. On voit que les stations incluses dans la moyenne « *intra-muros* » ne sont pas réparties de façon homogène autour de Qualair – il n'y en a aucune dans le quart nord-est ou sud-ouest – mais ce sont les seules disponibles. Les stations incluses dans la moyenne « *périphérie* » sont mieux réparties autour de Paris. L'écart angulaire maximum se situe entre les stations Saint Denis et Bobigny ($56,7^\circ$) suivi de Vitry-sur-Seine / Cachan et Cachan / Issy-les-Moulineaux (environ $45-50^\circ$).

Dans la partie 1.3, on veut déterminer la concentration en amont et en aval de Paris. Pour cela, on recherche les stations périphériques situées dans un cône de largeur $d\theta_{amont}$ et $d\theta_{aval}$ autour de la direction du vent de surface. Pour que toutes les directions de vent soient associées à au moins une station, il faut $d\theta = 57^\circ$. Toutefois, si le cône amont peut être large, le cône aval doit rester relativement

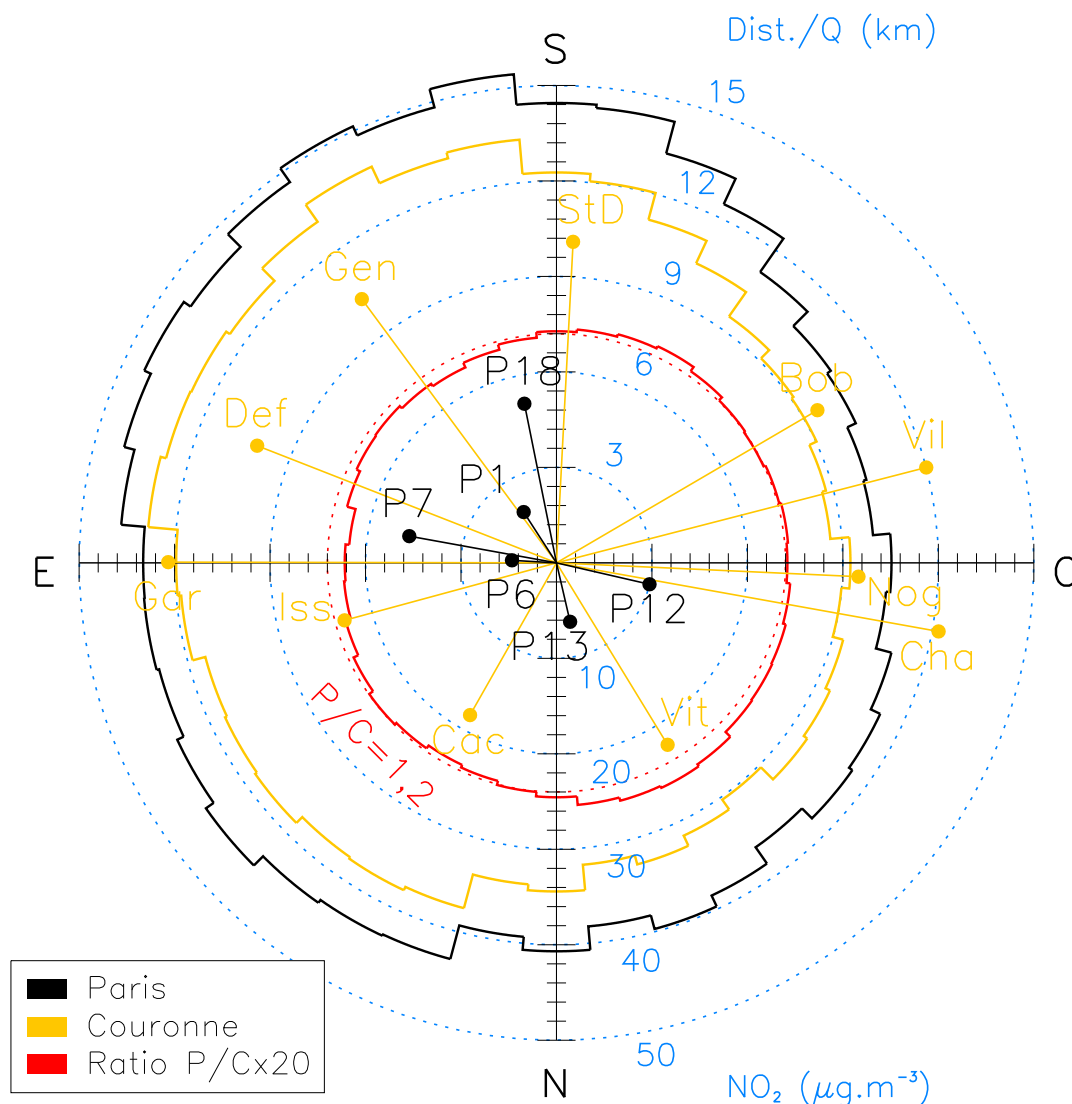


FIGURE D.1 - Concentration moyenne dans Paris (noir) et en périphérie (jaune) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ratio moyen entre les deux (rouge, $\times 20$ sans unité) en fonction de la direction du vent de surface (réanalyses ECMWF). La position des stations incluses dans les moyennes est représentée par les points noir/jaunes, Qualair occupant le centre de la rose. Pour respecter la disposition géographique des stations, la direction du vent est inversée par rapport à celle d'une rose des vents traditionnelle : un vent de Nord est orienté vers le bas.

étroit autour de la direction du vent pour que les stations trouvées soient bien situées dans le panache urbain.

La table D.3 donne la fraction du temps pendant laquelle on ne trouve pas de station dans le cône aval, en fonction de sa largeur angulaire. Entre 30° et 45° , chaque élargissement du cône de 5° fait gagner 7 à 8% de couverture temporelle. Le choix de la valeur de compromis de $d\theta_{\text{aval}}$ se fait en observant les figures de la partie 1.3 : au-delà de 45° , celles-ci se trouvent significativement modifiées, ce qui trahit le fait qu'on a inclus trop de stations non situées dans le panache. Aussi, on prendra $d\theta_{\text{aval}} = 45^\circ$ (et $d\theta_{\text{amont}} = 90^\circ$). Dans ce cas, 39% des pé-

$d\theta_{\text{aval}} (^{\circ})$	30	35	40	45	50	57
Fraction du temps (%)	32,5	24,8	17,4	10,9	6,1	0,0

TABLE D.3 - Fraction du temps pendant laquelle on ne trouve pas de station AIRPARIF dans le cône aval en fonction de la largeur angulaire $d\theta_{\text{aval}}$ de celui-ci.

riodes manquantes (soit 4,2% du temps total) correspondent à des vents de nord ($\theta \in [-10; 10] ^{\circ}$) et 53% des périodes manquantes (soit 5,7% du temps total) correspondent à des vents de SSO à SO ($\theta \in [200; 220] ^{\circ}$). Le panache passe alors respectivement entre les paires de stations Cachan / Vitry et Saint Denis / Bobigny.

Annexe E

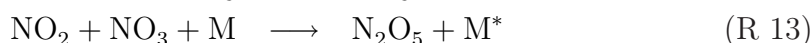
Chimie des NO_x dans la stratosphère

La principale source de NO_x dans la stratosphère est le protoxyde d'azote N₂O, dont la très longue durée de vie dans la troposphère (130 ans) lui permet d'atteindre la stratosphère. Le protoxyde d'azote peut être détruit par réaction avec un atome d'oxygène excité O(¹D) :

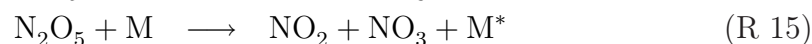
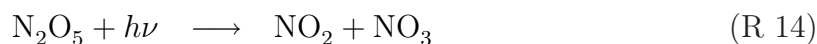


Bien que ce processus soit très minoritaire (moins de 5% du N₂O détruit), c'est le seul qui produise des NO_x.

Comme dans la troposphère, NO₂ et NO sont en équilibre photochimique pendant la journée, quoique *via* des cycles chimiques différents. Au crépuscule, la production photochimique de monoxyde d'azote s'interrompt et ce dernier disparaît rapidement au profit de NO₂. Pendant la nuit, la quantité de dioxyde d'azote décroît de façon lente mais régulière, par formation de l'espèce réservoir N₂O₅ après une première réaction avec l'ozone pour former du trioxyde d'azote :



Aux températures de la stratosphère, le pentoxyde de diazote est stable vis-à-vis de la décomposition thermique. En revanche, pendant la journée, N₂O₅ est détruit par photolyse ou par collision avec un auxiliaire de choc M :



C'est pourquoi on observe à l'inverse une augmentation lente mais régulière de la quantité de dioxyde d'azote pendant la journée. Le cycle diurne du dioxyde d'azote dans la stratosphère est donc le suivant :

- augmentation lente pendant la journée (dissociation de N₂O₅).
- brusque augmentation au crépuscule (conversion NO → NO₂).
- diminution lente pendant la nuit (formation de N₂O₅).
- brusque diminution à l'aube (régénération de NO).

Pour corriger les mesures du SAOZ, on a besoin de la colonne stratosphérique à l'heure de la mesure mais on ne dispose que de la colonne stratosphérique mesurée

à l'aube. Il faut donc corriger la colonne mesurée à l'aube de l'effet cycle diurne du dioxyde d'azote. Pour cela, on utilise le modèle de chimie stratosphérique SLIM-CAT. Celui-ci calcule l'évolution des concentrations de NO₂ à différents niveaux dans la stratosphère ; on peut ensuite intégrer ces profils pour obtenir l'évolution de la colonne stratosphérique. Toutefois, il serait trop coûteux de faire tourner le modèle chaque jour car il faut une résolution temporelle fine pour bien décrire l'évolution qui a lieu au voisinage de l'aube ou du crépuscule. À la place, on utilise une simulation d'un an, à partir de laquelle on a recalculé des moyennes mensuelles. Cela permet de rendre compte de la variabilité saisonnière du cycle diurne de NO₂ dans la stratosphère.

Annexe F

Filtrage des données SAOZ

Le SAOZ fonctionne de façon totalement autonome et mesure un spectre tous les quarts d’heure, de l’aube au crépuscule, quelles que soient les conditions météorologiques. Toutefois, on a expliqué dans le chapitre 2 que la diffusion multiple par les nuages et les aérosols perturbait les mesures. Corriger les effets de la diffusion multiple supposerait une connaissance des propriétés optiques du nuage ou des aérosols, et de complexes calculs de transfert radiatif. Il faut donc filtrer les données pour ne conserver que les spectres mesurés par temps clair, et pour cela on va utiliser la variation de couleur du ciel. Les molécules de l’atmosphère diffusent plus efficacement les courtes longueurs d’onde (diffusion Rayleigh), c’est pourquoi le ciel apparaît bleu par temps clair. En revanche, la diffusion par les nuages ou les aérosols (diffusion de Mie) est efficace sur tout le spectre UV-visible, ce qui fait que le ciel devient blanc.

Concrètement, on extrait du spectre mesuré par le SAOZ les flux lumineux à 550 et 600 nm – zone où il y a peu d’absorption par les espèces atmosphériques – et on calcule la différence relative entre les deux

$$\Phi = \frac{F_{550} - F_{600}}{F_{550}} = 1 - F_{600}/F_{550} \quad (\text{F.1})$$

Ici les flux F_λ sont des données brutes, non normalisées (unité arbitraire) et non corrigées de la fonction de réponse spectrale de l’appareil. Toutefois, à partir du moment où le gain du détecteur et la fonction de réponse spectrale ne varient pas avec le temps, ne pas les connaître ne pose aucun problème puisqu’on ne cherche pas à mesurer de façon absolue les flux mais uniquement à établir un critère de tri empirique. Pour commencer, on observe donc la variation de Φ sur plusieurs jours afin de déterminer ses valeurs typiques et sa variabilité. On choisit des jours où les observations du lidar de Qualair permettent de connaître la nature et l’altitude de la couverture nuageuse. Par temps clair, le photomètre AERONET fournit également l’épaisseur optique des aérosols ou AOD¹ (on considèrera la mesure à 440 nm, qui est la plus proche des bandes spectrales utilisées pour l’inversion du NO₂).

La figure F.1 montre l’exemple d’une journée de printemps sans nuages bas, mais avec passage d’altocumulus entre 4 et 6,5 km d’altitude. En l’absence de nuages (avant 7h15, entre 9h45 et 11h15, et après 14h30), les flux varient de façon régulière avec l’angle zénithal solaire ou SZA² (courbe en forme de parabole

1. AOD = Aerosol Optical Depth

2. SZA = Solar Zénith Angle

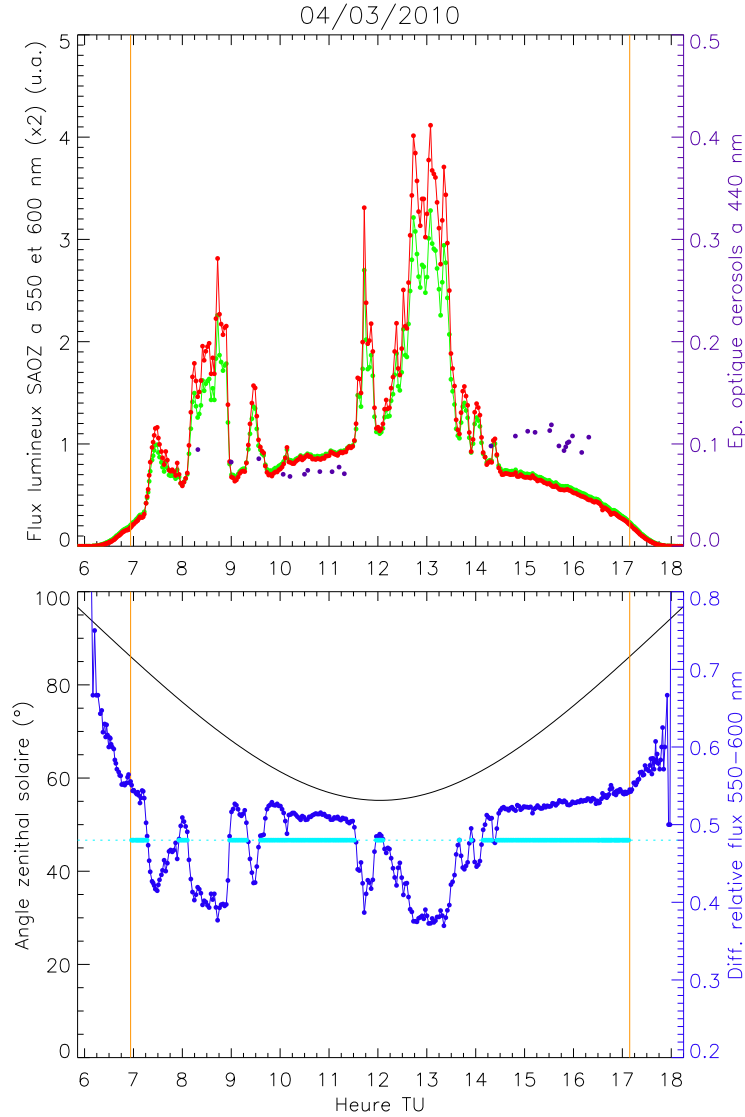


FIGURE F.1 - Séries temporelles du 4 mars 2010 : en haut, variation du flux lumineux mesuré par le SAOZ à 550 nm (vert) et 600 nm (rouge), ainsi que de l'épaisseur optique mesurée par le photomètre à 440 nm (violet). En bas, variation de la différence relative Φ des deux flux (bleu) et du SZA (noir). Le trait horizontal (cyan) représente un seuil de Φ possible pour discriminer les ciels clairs des périodes nuageuses. Les traits verticaux (orange) matérialisent la limite $\text{SZA}=86^\circ$.

inversée). Le flux à 550 nm est alors plus important qu'à 600 nm car il n'y a que de la diffusion Rayleigh, et les valeurs de Φ sont élevées. Lorsqu'un nuage passe, les deux flux augmentent brusquement car la diffusion de Mie est beaucoup plus intense que la diffusion Rayleigh. Toutefois, le flux à 600 nm augmente plus, à proportion, car la diffusion de Mie fonctionne aux deux longueurs d'onde, et cela se traduit par une brusque diminution de la différence Φ .

À l'aube et au crépuscule, on observe une variation rapide de Φ due au changement de couleur du ciel : celui-ci vire au rouge car les longueurs d'onde les plus courtes sont éteintes par un chemin optique beaucoup plus long dans l'atmosphère. C'est pourquoi on choisit d'exclure les spectres mesurés pour un SZA supérieur à

86 °. Ensuite, on voit qu'il suffit de conserver les spectres pour lesquels $\Phi > \Phi_s$, avec Φ_s compris entre 0,48 et 0,50.

Pour savoir si on peut appliquer ce seuil toute l'année, il faut vérifier si la valeur « de fond » de Φ , c'est-à-dire la valeur par temps clair hors aube / crépuscule, varie beaucoup avec le SZA ou pas. En effet, si le SZA varie entre 90 et 72 ° le jour du solstice d'hiver, il descend jusqu'à 25 ° au midi du solstice d'été. Pour sélectionner les spectres mesurés par temps clair, indépendamment du critère qu'on est en train de tester, on utilise les observations du photomètre. Les données AERONET de niveau 2.0 sont filtrées automatiquement pour les nuages, puis vérifiées manuellement, elles sont donc une source fiable et couvrent un nombre beaucoup plus grand de jours que les observations lidar. Bien sûr, les lignes de visée ne sont pas les mêmes – SAOZau zénith et photomètre en visée directe – mais cela donne déjà une bonne idée de la couverture nuageuse.

La figure F.2 présente le graphe de dispersion de Φ en fonction du SZA et de l'AOD pour les spectres mesurés à moins de 6 minutes d'une observation du photomètre. On remarque déjà que plus l'épaisseur optique est élevée, plus les valeurs de Φ sont faibles. Cela traduit le blanchissement du ciel en présence d'une charge élevée en aérosols. Les points qui ne cadrent pas avec ce schéma correspondent aux moments où un nuage était présent à la verticale de la station (d'où une valeur de Φ très faible) mais où la ligne de visée du photomètre était dégagée (et où l'épaisseur optique peut prendre n'importe quelle valeur).

Le point qui nous intéresse est que, pour une épaisseur optique donnée, on voit très clairement qu'on n'obtient pas la même valeur de Φ selon que le SZA vaut 25 ° ou 70 °. Il faut donc corriger le ratio Φ de l'effet du SZA si on veut utiliser un critère de tri simple comme $\Phi > \Phi_s$. Or, on remarque que la variation de Φ avec le SZA est relativement linéaire, on soustrait donc à Φ une fonction linéaire du SZA

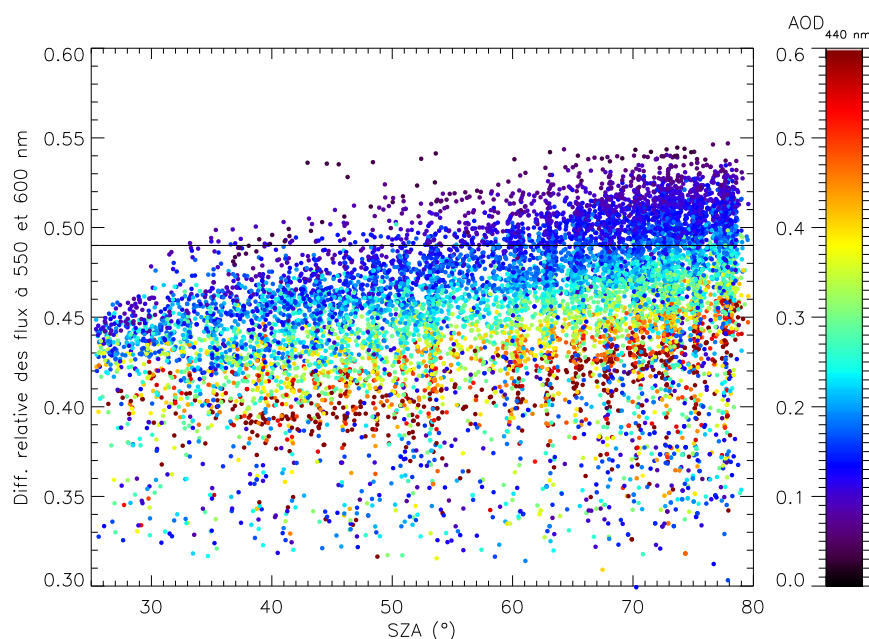


FIGURE F.2 - Graphe de dispersion des valeurs de la différence relative des flux à 550 et 600 nm en fonction de l'angle zénithal solaire. Les points sont colorés en fonction de l'épaisseur optique des aérosols à 440 nm.

(en degrés) :

$$\Phi' = \Phi + 8.10^{-4} \times (90 - SZA) \quad (F.2)$$

où la valeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont choisies empiriquement. Le nouveau ratio Φ' ne dépend alors plus que de l'AOD, et de la présence d'un nuage.

La figure F.3 présente la distribution des valeurs du ratio corrigé Φ' parmi l'ensemble des spectres de jour ($SZA < 86^\circ$). L'histogramme possède deux pics : le premier ($\Phi' < 0,42$) correspond aux valeurs observées sous les nuages tandis que le second, ($\Phi' > 0,45$) correspond aux valeurs en ciel clair, modulées par l'épaisseur optique. Logiquement, le pic dû aux nuages disparaît dans la distribution des valeurs de Φ' calculée sur le sous-ensemble des spectres coïncidant avec une mesure d'AOD, puisque ces mesures se font en ciel clair.

Les histogrammes cumulés permettent de lire la fraction des spectres retenue selon la valeur de seuil choisie. Si on ne veut filtrer que les nuages épais et pas les nuages fins ou les ciels clairs, mais chargés en aérosols, on choisira un seuil $\Phi'_s = 0,43$. Un tel critère conduit à sélectionner 38,1% des spectres de jour et 95,1% des spectres coïncidant avec une mesure d'AOD. Si on souhaite également rejeter les nuages fins et les jours où l'AOD est trop élevée, on choisira un critère autour de $\Phi'_s = 0,49$. La fraction sélectionnée varie alors très rapidement de 22,3/60,2% pour $\Phi'_s = 0,48$ à 13,7/35% pour $\Phi'_s = 0,50$.

Pour étudier l'effet du choix du seuil sur l'épaisseur optique, on calcule la distribution des valeurs d'AOD selon la valeur de Φ'_s choisie (fig. F.4). La distribution calculée pour $\Phi'_s = 0,33$ représente la distribution de référence, puisque dans ce cas, aucun spectre n'est rejeté. La valeur d'AOD la plus fréquente est alors

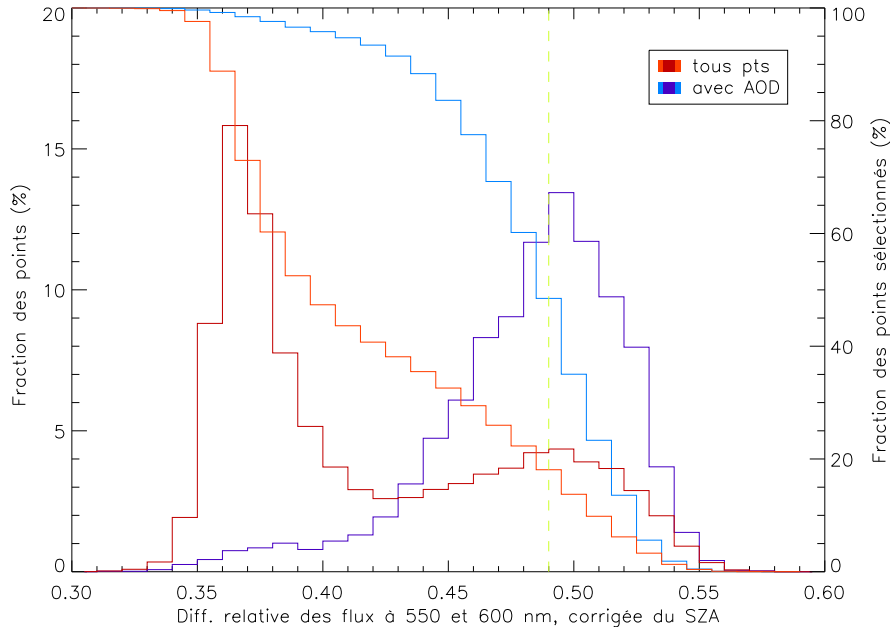


FIGURE F.3 - Répartition des valeurs du ratio corrigé Φ' parmi l'ensemble des spectres de jour ($SZA < 86^\circ$, marron) et parmi le sous-ensemble de ceux situés à moins de 6 minutes d'une mesure d'AOD (bleu foncé). La fraction des points telle que $\Phi' > \Phi'_s$ pour les deux ensembles est représentée respectivement en rouge/bleu clair.

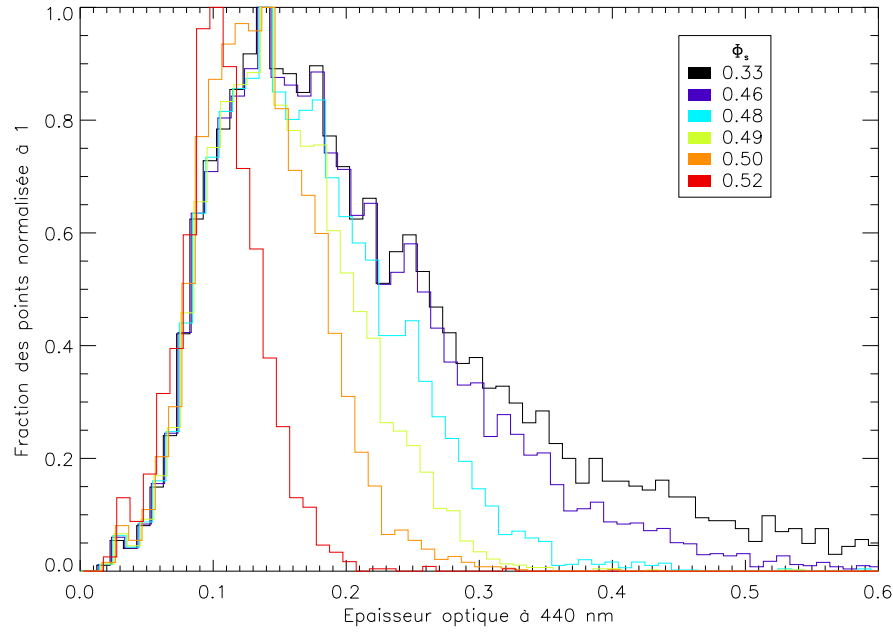


FIGURE F.4 - Répartition des valeurs d'AOD parmi les spectres sélectionnés avec différentes valeurs du seuil Φ'_s . Toutes les distributions sont normalisées par leur maximum.

$\tau_{440\text{nm}} = 0,14$ mais avec une longue traîne vers les fortes valeurs (moyenne 0,22). Jusqu'à 0,49, les valeurs de seuil ne modifient pas la forme du pic et se contentent d'entamer la traîne. Si on définit une épaisseur optique de coupure τ_{lim} telle que la fraction normalisée passe sous 0,5 alors τ_{lim} passe de 0,26 en valeur de référence, à 0,22 puis 0,20 et 0,18 pour $\Phi'_s = 0,48$ puis 0,49 et 0,50. À partir de $\Phi'_s = 0,50$, la distribution commence à se déformer car on attaque le cœur du pic. Avec un seuil très élevé de 0,52, la coupure est très nette et se fait pour une valeur d'AOD nettement plus faible (0,13).

Dans le chapitre 4, on pourra donc tester plusieurs valeurs de seuil selon qu'on souhaite filtrer uniquement les nuages ou également les aérosols, pour différentes épaisseurs optiques.

Bibliographie

Rapport AIRPARIF. Bilan des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en île de France (données de référence de l'année 2005), avril 2010a.

Rapport AIRPARIF. Inventaire des émissions en île de France - résultats année 2007, avril 2010b.

Rapport AIRPARIF. La Qualité de l'air en île de France en 2010, mars 2011.

Allwine, K. J., J. H. Shinn, G. E. Streit, K. L. Clawson, et M. Brown. Overview of URBAN 2000 : A multiscale field study of dispersion through an urban environment. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 83, pp. 521–536, 2002. doi : 10.1175/1520-0477(2002)083<0521:OOUAMF>2.3.CO;2.

Allwine, K. J., M. J. Leach, L. W. Stockham, J. S. Shinn, R. P. Hosker, J. F. Bowers, et J. C. Pace. Overview of Joint Urban 2003 – An Atmospheric Dispersion Study in Oklahoma City. Planning, Nowcasting, and Forecasting in the Urban Zone Symposium, 84th AMS annual meeting, Seattle, USA, 2004.

Andersson, E. et J.-N. Thépaut. ECMWF 4D-var data assimilation system - the genesis and ten years in operations. *ECMWF Newsletter*, 115, pp. 8–12, spring 2008. URL <http://www.ecmwf.int/publications/newsletters/pdf/115.pdf>.

Angevine, W. M., A. B. White, C. J. Senff, M. Trainer, R. M. Banta, et M. A. Ayoub. Urban-rural contrasts in mixing height and cloudiness over Nashville in 1999. *J. Geophys. Res.*, 108(D3), pp. 4092, 2003. doi : 10.1029/2001JD001061.

Arnfield, A. J.. Two decades of urban climate research : A review of turbulence, exchanges of energy and water, and the urban heat island. *Int. J. Climatol.*, 23 (1), pp. 1–26, 2003. doi : 10.1002/joc.859.

Baars, H., A. Ansmann, R. Engelmann, et D. Althausen. Continuous monitoring of the boundary-layer top with lidar. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(23), pp. 7281–7296, 2008. doi : 10.5194/acp-8-7281-2008.

Barck, C., J. Lundahl, G. Hallden, et G. Bylin. Brief exposures to NO₂ augment the allergic inflammation in asthmatics. *Environ. Res.*, 97(1), pp. 58–66, 2005. doi : 10.1016/j.envres.2004.02.009.

Barlow, J. F., T. M. Dunbar, E. G. Nemitz, C. R. Wood, M. W. Gallagher, F. Davies, E. O'Connor, et R. M. Harrison. Boundary layer dynamics over London, UK, as observed using Doppler lidar during REPARTEE-II. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(5), pp. 2111–2125, 2011. doi : 10.5194/acp-11-2111-2011.

- Baumbach, G.** et U. Vogt. Influence of inversion layers on the distribution of air pollutants in urban areas. *Water, Air, Soil Pollut. Focus*, 3, pp. 65–76, 2003.
- Berkowitz, C. M.**, J. C. Doran, W. J. Shaw, S. R. Springston, et C. W. Spicer. Trace-gas mixing in isolated urban boundary layers : Results from the 2001 Phoenix sunrise experiment. *Atmos. Environ.*, 40(1), pp. 50–57, 2006. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.08.039.
- Blond, N.**, K. F. Boersma, H. J. Eskes, R. J. van der A, M. Van Roozendael, I. De Smedt, G. Bergametti, et R. Vautard. Intercomparison of SCIAMACHY nitrogen dioxide observations, in situ measurements and air quality modeling results over Western Europe. *J. Geophys. Res.*, 112(D11), pp. 10311, 2007. doi : 10.1029/2006JD007277.
- Boersma, K. F.**, D. J. Jacob, E. J. Bucsela, A. E. Perring, R. Dirksen, R. J. van der A, R. M. Yantosca, R. J. Park, M. O. Wenig, T. H. Bertram, et R. C. Cohen. Validation of OMI tropospheric NO₂ observations during INTEX-B and application to constrain NO_x emissions over the eastern United States and Mexico. *Atmos. Environ.*, 42(19), pp. 4480–4497, 2008. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2008.02.004.
- Boersma, K. F.**, D. J. Jacob, M. Trainic, Y. Rudich, I. DeSmedt, R. Dirksen, et H. J. Eskes. Validation of urban NO₂ concentrations and their diurnal and seasonal variations observed from the SCIAMACHY and OMI sensors using in situ surface measurements in Israeli cities. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(12), pp. 3867–3879, 2009. doi : 10.5194/acp-9-3867-2009.
- Bovensmann, H.**, J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noël, V. V. Rozanov, K. V. Chance, et A. P. H. Goede. SCIAMACHY : Mission objectives and measurement modes. *J. Atmos. Sci.*, 56, pp. 127–150, 1999. doi : 10.1175/1520-0469(1999)056<0127:SMOAMM>2.0.CO;2.
- Brewer, A. W.** et C. T. McElroy. Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere. *Nature*, 246, pp. 129–133, 1973. doi : 10.1038/246129a0.
- Bucsela, E. J.**, A. E. Perring, R. C. Cohen, K. F. Boersma, E. A. Celarier, J. F. Gleason, M. O. Wenig, T. H. Bertram, P. J. Wooldridge, R. Dirksen, et J. P. Veefkind. Comparison of tropospheric NO₂ from in situ aircraft measurements with near-real-time and standard product data from OMI. *J. Geophys. Res.*, 113(D12), pp. 16, 2008. doi : 10.1029/2007JD008838.
- Burrows, J. P.**, M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weissenmayer, A. Richter, R. Debeek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Eisinger, et D. Perner. The global ozone monitoring experiment (GOME) : Mission concept and first scientific results. *J. Atmos. Sci.*, 56, pp. 151–175, 1999. doi : 10.1175/1520-0469(1999)056<0151:TGOMEG>2.0.CO;2.
- Callies, J.**, E. Corpaccioli, M. Eisinger, A. Hahne, et A. Lefebvre. GOME-2 - Metop's second-generation sensor for operational ozone monitoring. *ESA Bull.*, 102, pp. 28–36, 2000.

- Carslaw, David C.**, Sean D. Beevers, et Margaret C. Bell. Risks of exceeding the hourly EU limit value for nitrogen dioxide resulting from increased road transport emissions of primary nitrogen dioxide. *Atmos. Environ.*, 41(10), pp. 2073–2082, 2007. doi : 10.1016/j.atmosenv.2006.10.074.
- Chen, C.-L.**, B.-J. Tsuang, C.-Y. Tu, W.-L. Cheng, et M.-D. Lin. Winter-time vertical profiles of air pollutants over a suburban area in central Taiwan. *Atmos. Environ.*, 36(12), pp. 2049–2059, 2002. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/S1352-2310(02)00086-9.
- Chen, D.**, B. Zhou, S. Beirle, L. M. Chen, et T. Wagner. Tropospheric NO₂ column densities deduced from zenith-sky DOAS measurements in shanghai, china, and their application to satellite validation. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(11), pp. 3641–3662, 2009. doi : 10.5194/acp-9-3641-2009.
- Chiusolo, M.**, E. Cadum, M. Stafoggia, C. Galassi, Giovanna Berti, A. Faustini, L. Bisanti, M. A. Vigotti, M. P. Dessi, A. Cernigliaro, S. Mallone, B. Pacelli, S. Minerba, L. Simonato, F. Forastiere, et EpiAir Collaborative Group. Short-term effects of nitrogen dioxide on mortality and susceptibility factors in 10 Italian cities : The EpiAir study. *Environ. Health Perspect.*, 119(9), pp. 1233–1238, 2011. doi : 10.1289/ehp.1002904.
- Cros, B.**, P. Durand, H. Cachier, P. Drobinski, E. Frejafon, C. Kottmeier, P. E. Perros, V.-H. Peuch, J.-L. Ponche, D. Robin, F. Said, G. Toupance, et H. Wortham. The ESCOMPTE program : an overview. *Atmos. Res.*, 69, pp. 241–279, 2004.
- Damoah, R.**, N. Spichtinger, R. Servranckx, M. Fromm, E. W. Eloranta, I. A. Razenkov, P. James, M. Shulski, C. Forster, et A. Stohl. A case study of pyro-convection using transport model and remote sensing data. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(1), pp. 173–185, 2006. doi : 10.5194/acp-6-173-2006.
- de Arellano, J. V. G.** et P. G. Duynkerke. Influence of chemistry on the flux-gradient relationships for the NO-O₃-NO₂ system. *Bound.-Layer Meteorol.*, 61, pp. 375–387, 1992. doi : 10.1007/BF00119098.
- Site Web de la campagne CINDI. <http://www.knmi.nl/samenw/cindi/index.php>.
- Dee, D. P.**, S. M. Uppala, A. J. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M. A. Balmaseda, G. Balsamo, P. Bauer, P. Bechtold, A. C. M. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, C. Delsol, R. Dragani, M. Fuentes, A. J. Geer, L. Haimberger, S. B. Healy, H. Hersbach, E. V. Hólm, L. Isaksen, P. Kållberg, M. Köhler, M. Matricardi, A. P. McNally, B. M. Monge-Sanz, J.-J. Morcrette, B.-K. Park, C. Peubey, P. de Rosnay, C. Tavolato, J.-N. Thépaut, et F. Vitart. The ERA-interim reanalysis : configuration and performance of the data assimilation system. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 137(656), pp. 553–597, 2011. ISSN 1477-870X. doi : 10.1002/qj.828.
- Delmas, R.**, G. Mégie, et V.-H. Peuch. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 2005.

Doran, J. C., C. M. Berkowitz, R. L. Coulter, W. J. Shaw, et C. W. Spicer. The 2001 Phoenix Sunrise experiment : vertical mixing and chemistry during the morning transition in Phoenix. *Atmos. Environ.*, 37(17), pp. 2365–2377, 2003. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/S1352-2310(03)00134-1.

Logiciel d'orbitographie en ligne IXION sur le site de Climserv. <http://climserv.ipsl.polytechnique.fr/ixion.html>.

DREIF, Service Interdepartemental de la Securite et de l'Exploitation de la Route. *Statistiques de trafic sur le reseau SIRIUS en 2003*, chapitre 3, pages 16–18. sept. 2005. URL http://www.ile-de-france.equipement.gouv.fr/article.php3?id_article=871. Côte DRE 8418.2003.

Site Web du projet ESMERALDA. <http://www.esmeralda-web.fr/index.php>.

Dunlea, E. J., S. C. Herndon, D. D. Nelson, R. M. Volkamer, F. San Martini, P. M. Sheehy, M. S. Zahniser, J. H. Shorter, J. C. Wormhoudt, B. K. Lamb, E. J. Allwine, J. S. Gaffney, N. A. Marley, M. Grutter, C. Marquez, S. Blanco, B. Cardenas, A. Retama, C. R. Ramos Villegas, C. E. Kolb, L. T. Molina, et M. J. Molina. Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(10), pp. 2691–2704, 2007. doi : 10.5194/acp-7-2691-2007.

Dupont, E. *Étude Méthodologique et Expérimentale de la Couche Limite Atmosphérique par Télédétection Laser*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1991.

Dupont, E., L. Menut, B. Carissimo, J. Pelon, et P. Flamant. Comparison between the atmospheric boundary layer in Paris and its rural suburbs during the ECLAP experiment. *Atmos. Environ.*, 33(6), pp. 979–994, 1999. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/S1352-2310(98)00216-7.

ECMWF. Part iv : Physical processes. In *Documentation on the integrated forecast system (IFS) Cy31r1*, chapitre 3, pages 45–46. 2007.

Eliasson, I. Urban nocturnal temperatures, street geometry and land use. *Atmos. Environ.*, 30(3), pp. 379–392, 1996. doi : 10.1016/1352-2310(95)00033-X.

Eliasson, I., B. Offerle, C. S. B. Grimmond, et S. Lindqvist. Wind fields and turbulence statistics in an urban street canyon. *Atmos. Environ.*, 40(1), pp. 1–16, 2006. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.03.031.

Flamant, C., J. Pelon, P. H. Flamant, et P. Durand. Lidar determination of the entrainment zone thickness at the top of the unstable marine atmospheric boundary layer. *Bound.-Layer Meteorol.*, 83, pp. 247–284, 1997. doi : 10.1023/A:1000258318944.

Fontijn, A., A. J. Sabadell, et R. J. Ronco. Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide with ozone. implications for continuous selective monitoring of gaseous air pollutants. *Anal. Chem.*, 42(6), pp. 575–579, 1970. doi : 10.1021/ac60288a034.

- Gerboles, M.**, F. Lagler, D. Rembges, et C. Brun. Assessment of uncertainty of NO₂ measurements by the chemiluminescence method and discussion of the quality objective of the NO₂ European Directive. *J. Environ. Monit.*, 5, pp. 529–540, 2003. doi : 10.1039/B302358C.
- Glaser, K.**, U. Vogt, G. Baumbach, A. Volz-Thomas, et H. Geiss. Vertical profiles of O₃, NO₂, NO_x, VOC, and meteorological parameters during the Berlin Ozone Experiment (BERLIOZ) campaign. *J. Geophys. Res.*, 108, pp. 8253, 2003. doi : 10.1029/2002JD002475.
- Gorchakov, G. I.**, E. G. Semountnikova, P. S. Glyadkov, A. V. Karpov, Kolesnikova A. B., et E. A. Lezina. Vertical profiles of concentrations of carbon monoxide and nitrogen oxides in the urban atmospheric boundary layer. *Atmos. Ocean. Opt.*, 22(6), pp. 617–625, 2009. ISSN 1024-8560.
- Grosjean, D.** et J. Harrison. Response of chemiluminescence NO_x analyzers and ultraviolet ozone analyzers to organic air pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 19(9), pp. 862–865, 1985. doi : 10.1021/es00139a016.
- Gruzdev, A. N.** et A. S. Elokhov. Validation of Ozone Monitoring Instrument NO₂ measurements using ground based NO₂ measurements at Zvenigorod, Russia. *Int. J. Remote Sens.*, 31(2), pp. 497–511, 2010. doi : 10.1080/01431160902893527.
- Gryning, S.-E.** et E. Batchvarova. Analytical model for the growth of the coastal internal boundary layer during onshore flow. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 116, pp. 187–203, 1990. doi : 10.1002/qj.49711649108.
- Gryparis, A.**, 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 APHEA project. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 170(10), pp. 1080–1087, 2004. doi : 10.1164/rccm.200403-333OC.
- Hains, J. C.**, K. F. Boersma, M. Kroon, R. J. Dirksen, R. C. Cohen, A. E. Perring, E. Bucsela, H. Volten, D. P. J. Swart, A. Richter, F. Wittrock, A. Schoenhardt, T. Wagner, O. W. Ibrahim, M. van Roozendael, G. Pinardi, J. F. Gleason, J. P. Veefkind, et P. Levelt. Testing and improving OMI DOMINO tropospheric NO₂ using observations from the DANDELIONS and INTEx-B validation campaigns. *J. Geophys. Res.*, 115(D14), pp. 5301, 2010. doi : 10.1029/2009JD012399.
- Heland, J.**, H. Schlager, A. Richter, et J. P. Burrows. First comparison of tropospheric NO₂ column densities retrieved from GOME measurements and in situ aircraft profile measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 29(20), pp. 20000–1, 2002. doi : 10.1029/2002GL015528.
- Hendrick, F.**, B. Barret, M. van Roozendael, H. Boesch, A. Butz, M. de Mazière, F. Goutail, C. Hermans, J.-C. Lambert, K. Pfeilsticker, et J.-P. Pommereau. Retrieval of nitrogen dioxide stratospheric profiles from ground-based zenith-sky UV-visible observations : validation of the technique through correlative

- comparisons. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, pp. 2091–2106, 2004. doi : 10.5194/acp-4-2091-2004.
- Hidalgo, J.**, G. Pigeon, et V. Masson. Urban-breeze circulation during the CAPITOUL experiment : observational data analysis approach. *Meteorol. Atmos. Phys.*, 102, pp. 223–241, 2008. doi : 10.1007/s00703-008-0329-0.
- Hönninger, G.**, C. von Friedeburg, et U. Platt. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS). *Atmos. Chem. Phys.*, 4(1), pp. 231–254, 2004. doi : 10.5194/acp-4-231-2004.
- Huijnen, V.**, H. J. Eskes, A. Poupkou, H. Elbern, K. F. Boersma, G. Foret, M. Sofiev, A. Valdebenito, J. Flemming, O. Stein, A. Gross, L. Robertson, M. D’Isidoro, I. Kioutsioukis, E. Friese, B. Amstrup, R. Bergstrom, A. Strunk, J. Vira, D. Zyryanov, A. Maurizi, D. Melas, V.-H. Peuch, et C. Zerefos. Comparison of OMI NO₂ tropospheric columns with an ensemble of global and European regional air quality models. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(7), pp. 3273–3296, 2010. doi : 10.5194/acp-10-3273-2010.
- Jacob, D. J.**. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.*, 34(12-14), pp. 2131–2159, 2000. doi : 10.1016/S1352-2310(99)00462-8.
- Kahn, R. A.**, Y. Chen, D. L. Nelson, F.-Y. Leung, Q. Li, D. J. Diner, et J. A. Logan. Wildfire smoke injection heights : Two perspectives from space. *Geophys. Res. Lett.*, 35 :L04809, 2008. doi : 10.1029/2007GL032165.
- Koelemeijer, R. B. A.**, P. Stammes, J. W. Hovenier, et J. F. de Haan. A fast method for retrieval of cloud parameters using oxygen a band measurements from the Global Ozone Monitoring Experiment. *J. Geophys. Res.*, 106, pp. 3475–3490, 2001. doi : 10.1029/2000JD900657.
- Kondo, Y.**, Y. Morino, M. Fukuda, Y. Kanaya, Y. Miyazaki, N. Takegawa, H. Tanimoto, R. McKenzie, P. Johnston, D. R. Blake, T. Murayama, et M. Koike. Formation and transport of oxidized reactive nitrogen, ozone, and secondary organic aerosol in tokyo. *J. Geophys. Res.*, 113(D12), pp. D21310, 2008. doi : 10.1029/2008JD010134.
- Konovalov, I. B.**, M. Beekmann, A. Richter, J. P. Burrows, et A. Hilboll. Multi-annual changes of NO_x emissions in megacity regions : nonlinear trend analysis of satellite measurement based estimates. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(17), pp. 8481–8498, 2010. doi : 10.5194/acp-10-8481-2010.
- Kramer, L. J.**, R. J. Leigh, J. J. Remedios, et P. S. Monks. Comparison of OMI and ground-based in situ and MAX-DOAS measurements of tropospheric nitrogen dioxide in an urban area. *J. Geophys. Res.*, 113(D12), pp. 16, 2008. doi : 10.1029/2007JD009168.
- Kristensen, L.**, D. Lenschow, D. Gurarie, et N. Jensen. A simple model for the vertical transport of reactive species in the convective atmospheric boundary layer. *Bound.-Layer Meteorol.*, 134, pp. 195–221, 2010a. doi : 10.1007/s10546-009-9443-x.

- Kristensen, L.**, D. Lenschow, D. Gurarie, et N. Jensen. Erratum to : A simple model for the vertical transport of reactive species in the convective atmospheric boundary layer. *Bound.-Layer Meteorol.*, 135, pp. 181–183, 2010b. doi : 10.1007/s10546-010-9473-4.
- Krol, M. C.**, M. J. Molemaker, et J. V. G. de Arellano. Effects of turbulence and heterogeneous emissions on photochemically active species in the convective boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 105, pp. 6871–6884, 2000. doi : 10.1029/1999JD900958.
- Lamsal, L. N.**, R. V. Martin, A. van Donkelaar, M. Steinbacher, E. A. Celarier, E. Bucsela, E. J. Dunlea, et J. P. Pinto. Ground-level nitrogen dioxide concentrations inferred from the satellite-borne Ozone Monitoring Instrument. *J. Geophys. Res.*, 113, pp. D16308, 2008. doi : 10.1029/2007JD009235.
- Lamsal, L. N.**, R. V. Martin, A. van Donkelaar, E. A. Celarier, E. J. Bucsela, K. F. Boersma, R. Dirksen, C. Luo, et Y. Wang. Indirect validation of tropospheric nitrogen dioxide retrieved from the OMI satellite instrument : Insight into the seasonal variation of nitrogen oxides at northern midlatitudes. *J. Geophys. Res.*, 115, pp. D05302, 2010. doi : 10.1029/2009JD013351.
- Latza, U.**, S. Gerdes, et X. Baur. Effects of nitrogen dioxide on human health : Systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 212(3), pp. 271–287, 2009. doi : 10.1016/j.ijheh.2008.06.003.
- Leitão, J.**, A. Richter, M. Vrekoussis, A. Kokhanovsky, Q. J. Zhang, M. Beekmann, et J. P. Burrows. On the improvement of NO₂ satellite retrievals - aerosol impact on the airmass factors. *Atmos. Meas. Tech.*, 3(2), pp. 475–493, 2010. doi : 10.5194/amt-3-475-2010.
- Levelt, P. F.**, G. H. J. van den Oord, M. R. Dobber, A. Malkki, H. Visser, J. de Vries, P. Stammes, J. O. V. Lundell, et H. Saari. The Ozone Monitoring Instrument. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44, pp. 1093–1101, 2006. doi : 10.1109/TGRS.2006.872333.
- Li, Y. Q.**, K. L. Demerjian, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, J. B. McManus, et S. C. Herndon. Measurement of formaldehyde, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide at Whiteface Mountain using a dual tunable diode laser system. *J. Geophys. Res.*, 109(D18), pp. D16S08, 2004. doi : 10.1029/2003JD004091.
- Lin, J. T.** et M. B. McElroy. Impacts of boundary layer mixing on pollutant vertical profiles in the lower troposphere : Implications to satellite remote sensing. *Atmos. Environ.*, 44(14), pp. 1726–1739, 2010. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2010.02.009.
- Masson, V.**, L. Gomes, G. Pigeon, C. Lioussé, V. Pont, J.-P. Lagouarde, J. Voogt, J. Salmond, T. R. Oke, J. Hidalgo, D. Legain, O. Garrouste, C. Lac, O. Connan, X. Briottet, S. Lachérade, et P. Tulet. The Canopy and Aerosol Particles Interactions in TOulouse Urban Layer (CAPITOUL) experiment. *Meteorol. Atmos. Phys.*, 102, pp. 135–157, 2008. doi : 10.1007/s00703-008-0289-4.

- Matthias, V.** et J. Bösenberg. Aerosol climatology for the planetary boundary layer derived from regular lidar measurements. *Atmos. Res.*, 63(3-4), pp. 221–245, 2002. ISSN 0169-8095. doi : 10.1016/S0169-8095(02)00043-1.
- Matthias, V.**, D. Balis, J. Bösenberg, R. Eixmann, M. Iarlori, L. Komguem, I. Mattis, A. Papayannis, G. Pappalardo, M. R. Perrone, et X. Wang. Vertical aerosol distribution over Europe : Statistical analysis of Raman lidar data from 10 European Aerosol Research Lidar Network (EARLINET) stations. *J. Geophys. Res.*, 109(D18), pp. D18201, 2004. doi : 10.1029/2004JD004638.
- Menut, L.**, C. Flamant, J. Pelon, et P. H. Flamant. Urban boundary-layer height determination from lidar measurements over the Paris area. *Appl. Opt.*, 38(6), pp. 945–954, 1999.
- Menut, L.**, R. Vautard, C. Flamant, C. Abonne, M. Beekmann, P. Chazette, P. H. Flamant, D. Gombert, D. Guédalia, D. Kley, M. P. Lefebvre, B. Lossec, D. Martin, G. Mégie, P. Perros, M. Sicard, et G. Toupance. Measurements and modelling of atmospheric pollution over the Paris area : an overview of the ESQUIF project. *Ann. Geophys.*, 18, pp. 1467–1481, 2000. doi : 10.1007/s00585-000-1467-y.
- Mestayer, P. G.**, P. Durand, S. Augustin, P. ans Bastin, J.-M. Bonnefond, B. Bénéch, B. Campistron, A. Coppalle, H. Delbarre, B. Dousset, P. Drobinski, A. Druilhet, E. Fréjafon, C. S. B. Grimmond, D. Groleau, M. Irvine, C. Kergomard, S. Kermadi, J.-P. Lagouarde, A. Lemonsu, F. Lohou, N. Long, V. Masson, C. Moppert, J. Noilhan, B. Offerle, T. R. Oke, G. Pigeon, V. Puygrenier, S. Roberts, J.-M. Rosant, F. Saïd, J. Salmond, M. Talbaut, et J. Voogt. The urban boundary-layer field campaign in marseille (ubl/clu-escompte) : set-up and first results. *Bound.-Layer Meteorol.*, 114, pp. 315–365, 2005. doi : 10.1007/s10546-004-9241-4.
- METEO-FRANCE. Rapport du projet EPICEA (Étude Pluridisciplinaire des Impacts du Changement climatique à l'Échelle de l'Agglomération parisienne). Volet 1 : Évolution du climat urbain de Paris dans la perspective du changement climatique, sept 2011. Réf. DIRIC-BEC-Rapport-final-EPICEA-Volet1.
- Molina, L. T.**, 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. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, pp. 8697–8760, 2010. doi : 10.5194/acp-10-8697-2010.
- Neuman, J. A.**, D. D. Parrish, T. B. Ryerson, C. A. Brock, C. Wiedinmyer, G. J. Frost, J. S. Holloway, et F. C. Fehsenfeld. Nitric acid loss rates measured in power plant plumes. *J. Geophys. Res.*, 109, pp. D23304, 2004. doi : 10.1029/2004JD005092.
- Noxon, J. F.** Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy. *Science*, 189, pp. 547–549, 1975. doi : 10.1126/science.189.4202.547.

- Nunnermacker, L. J.**, L. I. Kleinman, D. Imre, P. H. Daum, Y.-N. Lee, J. H. Lee, S. R. Springston, L. Newman, et N. Gillani. NO_y lifetimes and O₃ production efficiencies in urban and power plant plumes : Analysis of field data. *J. Geophys. Res.*, 105, pp. 9165–9176, 2000. doi : 10.1029/1999JD900753.
- Oke, T. R.**. The energetic basis of the urban heat-island. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 108(455), pp. 1–24, 1982. doi : 10.1002/qj.49710845502.
- Oke, T. R.**. The urban energy-balance. *Prog. Phys. Geogr.*, 12(4), pp. 471–508, 1988. doi : 10.1177/030913338801200401.
- Ordóñez, C.**, A. Richter, M. Steinbacher, C. Zellweger, H. Nüß, J. P. Burrows, et A. S. H. Prévôt. Comparison of 7 years of satellite-borne and ground-based tropospheric NO₂ measurements around Milan, Italy. *J. Geophys. Res.*, 111 (D10), pp. 5310, 2006. doi : 10.1029/2005JD006305.
- Pelon, J.**, M. Mallet, A. Mariscal, P. Goloub, D. Tanré, D. Bou Karam, C. Flamant, J. Haywood, B. Pospichal, et S. Victori. Microlidar observations of biomass burning aerosol over Djougou (Benin) during African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0 : Dust and Biomass-Burning Experiment. *J. Geophys. Res.*, 113, pp. D00C18, 2008. doi : 10.1029/2008JD009976.
- Pérez-Vidal, H.** et G. B. Raga. On the vertical distribution of pollutants in Mexico City. *Atmosfera*, 11, pp. 95–108, 1998.
- Petritoli, A.**, P. Bonasoni, G. Giovanelli, F. Ravegnani, I. Kostadinov, D. Bortoli, A. Weiss, D. Schaub, A. Richter, et F. Fortezza. First comparison between ground-based and satellite-borne measurements of tropospheric nitrogen dioxide in the Po basin. *J. Geophys. Res.*, 109(D18), pp. 15307, 2004. doi : 10.1029/2004JD004547.
- Pisano, J. T.**, I. McKendry, D. G. Steyn, et D. R. Hastie. Vertical nitrogen dioxide and ozone concentrations measured from a tethered balloon in the Lower Fraser Valley. *Atmos. Environ.*, 31(14), pp. 2071–2078, 1997. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/S1352-2310(96)00146-X.
- Pison, I.**, L. Menut, et G. Bergametti. Inverse modeling of surface NO_x anthropogenic emission fluxes in the Paris area during the Air Pollution Over Paris Region (ESQUIF) campaign. *J. Geophys. Res.*, 112(D11), pp. D24302, 2007. doi : 10.1029/2007JD008871.
- Piters, A. J. M.**, K. F. Boersma, M. Kroon, J. C. Hains, M. Van Roozendael, F. Wittrock, N. Abuhassan, C. Adams, M. Akrami, M. A. F. Allaart, A. Apituley, S. Beirle, J. B. Bergwerff, A. J. C. Berkhout, D. Brunner, A. Cede, J. Chong, K. Clémer, C. Fayt, U. Frieß, L. F. L. Gast, M. Gil-Ojeda, F. Goutail, R. Graves, A. Griesfeller, K. Großmann, G. Hemerijckx, F. Hendrick, B. Henzing, J. Herman, C. Hermans, M. Hoexum, G. R. van der Hoff, H. Irie, P. V. Johnston, Y. Kanaya, Y. J. Kim, H. Klein Baltink, K. Kreher, G. de Leeuw, R. Leigh, A. Merlaud, M. M. Moerman, P. S. Monks, G. H. Mount, M. Navarro-Comas, H. Oetjen, A. Pazmiño, M. Perez-Camacho, E. Peters, A. du Piesanie, G. Pinardi, O. Puentedura, A. Richter, H. K. Roscoe, A. Schönhardt, B. Schwarzenbach, R. Shaiganfar, W. Sluis, E. Spinei, A. P. Stolk, K. Strong, D. P. J. Swart,

- H. Takashima, T. Vlemmix, M. Vrekoussis, T. Wagner, C. Whyte, K. M. Wilson, M. Yela, S. Yilmaz, P. Zieger, et Y. Zhou. The Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide measuring Instruments (CINDI) : design, execution, and early results. *Atmos. Meas. Tech.*, 5(2), pp. 457–485, 2012. doi : 10.5194/amt-5-457-2012.
- Platt, U.** Differential optical absorption spectroscopy (DOAS). In M. W. Sigrist, editor, *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- Platt, U.** et D. Perner. Direct measurements of atmospheric CH_2O , HNO_2 , O_3 , NO_2 , SO_2 by differential optical absorption in the near UV. *J. Geophys. Res.*, 85, pp. 7453–7458, 1980. doi : 10.1029/JC085iC12p07453.
- Platt, U.** et D. Perner. Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy. In D. A. Killinger et A. Mooradian, editors, *Optical and Laser Remote Sensing*, pages 95–105. Springer Verlag, New York, 1983.
- Platt, U.**, D. Perner, et H. W. Pätz. Simultaneous measurement of atmospheric CH_2O , O_3 , and NO_2 by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.*, 84, pp. 6329–6335, 1979. doi : 10.1029/JC084iC10p06329.
- Pommereau, J. P.** et F. Goutail. O_3 and NO_2 ground-based measurements by visible spectrometry during arctic winter and spring 1988. *Geophys. Res. Lett.*, 15, pp. 891–894, 1988. doi : 10.1029/GL015i008p00891.
- Richter, A.** et J. P. Burrows. Tropospheric NO_2 from GOME measurements. *Adv. Space Res.*, 29(11), pp. 1673–1683, 2002. ISSN 0273-1177. doi : 10.1016/S0273-1177(02)00100-X.
- Ridley, B. A.** et L. C. Howlett. An instrument for nitric oxide measurements in the stratosphere. *Rev. Sci. Instrum.*, 45, pp. 742–746, 1974. ISSN 1089-7623. doi : 10.1063/1.1686726.
- Rosen, R. S.**, 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. *J. Geophys. Res.*, 109(D18), pp. D07303, 2004. doi : 10.1029/2003JD004227.
- Rotach, M. W.** Profiles of turbulence statistics in and above an urban street canyon. *Atmos. Environ.*, 29(13), pp. 1473–1486, 1995. doi : 10.1016/1352-2310(95)00084-C.
- Rotach, M. W.**, R. Vogt, C. Bernhofer, E. Batchvarova, A. Christen, A. Clappier, B. Feddersen, S.-E. Gryning, G. Martucci, H. Mayer, V. Mitev, T. R. Oke, E. Parlow, H. Richner, M. Roth, Y.-A. Roulet, D. Ruffieux, J. A. Salmond, M. Schatzmann, et J. A. Voogt. BUBBLE – an urban boundary layer meteorology project. *Theor. Appl. Climatol.*, 81, pp. 231–261, 2005. doi : 10.1007/s00704-004-0117-9.

- Ryerson, T. B.**, E. J. Williams, et F. C. Fehsenfeld. An efficient photolysis system for fast-response NO₂ measurements. *J. Geophys. Res.*, 105, pp. 26447–26462, 2000. doi : 10.1029/2000JD900389.
- Samoli, E.**, E. Aga, G. Touloumi, K. Nislotis, B. Forsberg, A. Lefranc, J. Pekkanen, B. Wojtyniak, C. Schindler, E. Niciu, R. Brunstein, M. D. Fikfak, J. Schwartz, et K. Katsouyanni. Short-term effects of nitrogen dioxide on mortality : an analysis within the APHEA project. *Eur. Resp. J.*, 27(6), pp. 1129–1137, 2006. doi : 10.1183/09031936.06.00143905.
- Sangiorgi, G.**, L. Ferrero, M. G. Perrone, E. Bolzacchini, M. Duane, et B.R. Larsen. Vertical distribution of hydrocarbons in the low troposphere below and above the mixing height : Tethered balloon measurements in Milan, Italy. *Environ. Poll.*, In Press, Corrected Proof, 2011. ISSN 0269-7491. doi : 10.1016/j.envpol.2011.08.012.
- Schäfer, K.**, S. Emeis, H. Hoffmann, et C. Jahn. Influence of mixing layer height upon air pollution in urban and sub-urban areas. *Meteorologische Zeitschrift*, 15, pp. 647–658, 2006. doi : 10.1127/0941-2948/2006/0164.
- Schaub, D.**, K. F. Boersma, J. W. Kaiser, A. K. Weiss, D. Folini, H. J. Eskes, et B. Buchmann. Comparison of GOME tropospheric NO₂ columns with NO₂ profiles deduced from ground-based in situ measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11), pp. 3211–3229, 2006. doi : 10.5194/acp-6-3211-2006.
- Simmons, A.**, S. Uppala, D. P. Dee, et S. Kobayashi. ERA-Interim : New ECMWF reanalysis products from 1989 onwards. *ECMWF Newsletter*, 110, pp. 25–35, Winter 2006/07.
- Sluis, W. W.**, M. A. F. Allaart, A. J. M. Piter, et L. F. L. Gast. The development of a nitrogen dioxide sonde. *Atmos. Meas. Tech.*, 3(6), pp. 1753–1762, 2010. doi : 10.5194/amt-3-1753-2010.
- Spangler, T.** et R. Dirks. Meso-scale variations of the urban mixing height. *Bound.-Layer Meteorol.*, 6, pp. 423–441, 1974. ISSN 0006-8314. doi : 10.1007/BF02137677.
- Spicer, C. W.**. Nitrogen oxide reactions in the urban plume of Boston. *Science*, 215, pp. 1095–1097, 1982.
- Steinbacher, M.**, C. Zellweger, B. Schwarzenbach, S. Bugmann, B. Buchmann, C. Ordóñez, A. S. H. Prevot, et C. Hueglin. Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland : Bias of conventional measurement techniques. *J. Geophys. Res.*, 112(D11), pp. D11307, 2007. doi : 10.1029/2006JD007971.
- Stull, R. B.**. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, 1988.
- Stull, R. B.**. The atmospheric boundary layer. In J. M. Wallace et P. V. Hobbs, editors, *Atmospheric Science, An Introduction Survey*. Elsevier, 2006.

- Stutz, J.**, B. Alicke, R. Ackermann, A. Geyer, A. White, et E. Williams. Correction to : Vertical profiles of NO_3 , N_2O_5 , O_3 , and NO_x in the nocturnal boundary layer : 1. observations during the Texas Air Quality Study 2000. *J. Geophys. Res.*, 109(D18), pp. D16398, 2004. doi : 10.1029/2004JD005216.
- Tian, L.**, S. R. Hossain, H. Lin, K. F. Ho, S. C. Lee, et I. T. S. Yu. Increasing trend of primary NO_2 exhaust emission fraction in Hong-Kong. *Environ. Geochem. Health*, 33(6), pp. 623–630, 2011. doi : 10.1007/s10653-011-9375-5.
- Trainer, M.**, B. A. Ridley, M. P. Buhr, G. Kok, J. Walega, G. Hübler, D. D. Parrish, et F. C. Fehsenfeld. Regional ozone and urban plumes in the southeastern United States : Birmingham, a case study. *J. Geophys. Res.*, 100, pp. 18823–18834, 1995. doi : 10.1029/95JD01641.
- Troen, I. B.** et L. Mahrt. A simple model of the atmospheric boundary layer ; sensitivity to surface evaporation. *Bound.-Layer Meteorol.*, 37, pp. 129–148, 1986. ISSN 0006-8314. doi : 10.1007/BF00122760.
- van Noije, T. P. C.**, H. J. Eskes, F. J. Dentener, D. S. Stevenson, K. Ellingsen, M. G. Schultz, O. Wild, M. Amann, C. S. Atherton, D. J. Bergmann, I. Bey, K. F. Boersma, T. Butler, J. Cofala, J. Drevet, A. M. Fiore, M. Gauss, D. A. Hauglustaine, L. W. Horowitz, I. S. A. Isaksen, M. C. Krol, J.-F. Lamarque, M. G. Lawrence, R. V. Martin, V. Montanaro, J.-F. Müller, G. Pitari, M. J. Prather, J. A. Pyle, A. Richter, J. M. Rodriguez, N. H. Savage, S. E. Strahan, K. Sudo, S. Szopa, et M. van Roozendaal. Multi-model ensemble simulations of tropospheric NO_2 compared with GOME retrievals for the year 2000. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(10), pp. 2943–2979, 2006. doi : 10.5194/acp-6-2943-2006.
- Vardoulakis, S.**, B. E. A. Fisher, K. Pericleous, et N. Gonzalez-Flesca. Modelling air quality in street canyons : a review. *Atmos. Environ.*, 37(2), pp. 155–182, 2003. doi : 10.1016/S1352-2310(02)00857-9.
- Vautard, R.**, 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 ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model. *J. Geophys. Res.*, 108, pp. 8564, 2003. doi : 10.1029/2002JD002797.
- Velasco, E.**, C. Májquez, E. Bueno, R. M. Bernabé, A. Sánchez, O. Fentanes, H. Wöhrnschimmel, B. Cárdenas, A. Kamilla, S. Wakamatsu, et L. T. Molina. Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(12), pp. 3061–3079, 2008. doi : 10.5194/acp-8-3061-2008.
- Villena, G.**, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen, E. Lissi, M. A. Rubio, G. Croxatto, et B. Rappenglück. Vertical gradients of HONO , NO_x and O_3 in Santiago de Chile. *Atmos. Environ.*, 45(23), pp. 3867–3873, 2011. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2011.01.073.
- Vinuesa, J.-F.** et S. Galmarini. Turbulent dispersion of non-uniformly emitted passive tracers in the convective boundary layer. *Bound.-Layer Meteorol.*, 133, pp. 1–16, 2009. doi : 10.1007/s10546-009-9416-0.

Volten, H., E. J. Brinksma, A. J. C. Berkhout, J. Hains, J. B. Bergwerff, G. R. Van der Hoff, A. Apituley, R. J. Dirksen, S. Calabretta-Jongen, et D. P. J. Swart. NO₂ lidar profile measurements for satellite interpretation and validation. *J. Geophys. Res.*, 114(D13), pp. 24301, 2009. doi : 10.1029/2009JD012441.

Site web de l'équipe DOAS à l'IASB. <http://uv-vis.aeronomie.be/>.

Page web de l'équipe DOAS à l'IUP Bremen. <http://www.iup.uni-bremen.de/doas/index.html>.

Page web des réanalyses ECMWF ERA-interim sur le site de Climserv. <http://climserv.ipsl.polytechnique.fr/fr/les-donnees/era-interim.html>.

Page web du NO₂ troposphérique sur le site du projet TEMIS. <http://www.temis.nl/airpollution/no2.html>.

Site web du projet MEGAPOLI. <http://megapoli.info/>.

Site web du réseau NDACC. <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>.

Site web du SIRTa. <http://sirta.ipsl.polytechnique.fr/>.

Winer, A. M., J. W. Peters, J. P. Smith, et J. N. Pitts. Response of commercial chemiluminescent nitric oxide-nitrogen dioxide analyzers to other nitrogen-containing compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 8(13), pp. 1118–1121, 1974. doi : 10.1021/es60098a004.